

# Aspect énergétique de l'agrégation des particules de NR en présence de cations divalents

Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe à l'étude de la coagulation du latex de NR d'un point de vue énergétique. L'objectif est d'évaluer la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour atteindre le minimum primaire. Pour cela, nous avons étudié la cinétique d'agrégation des particules en fonction de la concentration en  $Mg^{2+}$  afin de pouvoir remonter à la valeur de la barrière d'énergie. Tout d'abord, nous allons présenter la théorie de l'agrégation limitée par la diffusion développée par Smoluchowski. Puis nous montrerons que des mesures d'absorbance peuvent permettre de remonter à la cinétique d'agrégation. Dans un second temps, nous calculerons les constantes de vitesses d'agrégation pour différentes valeurs de la concentration en  $Mg^{2+}$ . Et finalement, à l'aide de la loi d'Arrhenius, nous évaluerons la barrière d'énergie ainsi que son évolution avec la concentration en cations divalents.

## Agrégation limitée par la diffusion : loi de Smoluchowski

L'étape initiale de l'agrégation de colloïdes est l'association de deux particules pour former un doublet. Dans le cas de deux sphères identiques, cette association suit la loi suivante (Evans, et al., 1999) :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_r[P]^2 \quad (3-1)$$

Dans l'équation 3-1,  $k_r$  représente la constante de vitesse d'agrégation d'ordre 2 de deux particules. L'agrégation est supposée irréversible.

La résolution de cette équation différentielle donne comme solution :

$$\frac{1}{[P]} = k_r t + \frac{1}{[P]_0} \quad (3-2)$$

Avec  $[P]_0$  la concentration initiale en particule seules.

Afin de déterminer si l'agrégation étudiée est limitée par la diffusion, il faut évaluer la valeur de  $k_r$ . Pour cela, il faut faire les hypothèses suivantes : le système colloïdal considéré est constitué de sphères uniformes, en mouvement Brownien. Les mouvements Browniens de deux particules sont supposés non corrélés. La seule interaction possible entre les sphères a lieu au contact et entraîne la formation d'un doublet (potentiel puit carré avec une distance d'interaction de  $a_1+a_2$ , la distance centre à centre entre deux particules de rayon respectivement  $a_1$  et  $a_2$ ), les interactions attractives sont négligées au-delà (Evans, et al., 1999). A partir de ces hypothèses, dans le cas d'un système colloïdal constitué de deux populations de particules sphériques de rayon respectif  $a_1$  et  $a_2$  mais de nature identique, Smoluchowski a montré que  $k_r$  s'écrit sous la forme (Smoluchowski, 1916) :

$$k_r = 4\pi(a_1 + a_2)(D_1 + D_2) \quad (3-3)$$

$D_i$  est le coefficient de diffusion de a particule de rayon  $a_i$ .

Dans le cas d'un système monomodal,  $k_r$  devient indépendant de la taille des particules et s'écrit :

$$k_r = \frac{4kT}{3\eta} \quad (3-4)$$

Dans l'équation 3-4,  $k$  représente la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $\eta$  la viscosité de la phase continue ( $\eta_{\text{eau}}=0,890.10^{-3}\text{Pa.s}$  (Lide, 2001)). La constante d'agrégation ne dépend pas du système considéré mais seulement de l'énergie d'agitation thermique et de la viscosité de la phase continue (tableau 3-2).

Tableau 3-2 Valeur de la constante d'agrégation d'un système colloïdal mono- ou bimodale selon le modèle d'agrégation limitée par la diffusion de Smoluchowski

| Distribution de taille                               | $k_r$ ( $\text{m}^3.\text{particule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) à 25°C dans l'eau | Equation |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Monomodale                                           | $6,2.10^{-18}$                                                               | 3-4      |
| Bimodale ( $r_i=100\text{nm}$ , $r_j=300\text{nm}$ ) | $1,3.10^{-17}$                                                               | 3-3      |

Comme il ne tient pas compte des interactions attractives au-delà de la distance de contact, le modèle de Smoluchowski de l'agrégation limitée par la diffusion est une représentation approximation. Cependant, il permet d'étudier l'agrégation des systèmes colloïdaux qui est souvent un phénomène complexe.

## Suivi cinétique de l'agrégation par mesure de l'absorbance : aspects théoriques

Les dispersions colloïdales sont souvent caractérisées par leur turbidité, c'est-à-dire leur capacité à diffuser la lumière. D'un autre point de vue, cela revient à dire aussi qu'elles sont caractérisées par leur capacité à transmettre la lumière, on parle alors d'absorbance d'une dispersion.

La turbidité et l'absorbance sont liées selon les relations suivantes (Shaw, 1980) :

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-\tau l) \quad (3-5)$$

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (3-6)$$

$I_t$  correspond à l'intensité transmise par l'échantillon,  $I_0$  est l'intensité incidente,  $\tau$  la turbidité et  $l$ , la longueur de l'échantillon traversé, c'est-à-dire le trajet optique. Ces propriétés optiques

résultent du phénomène de diffusion et ou d'absorption de la lumière par les particules colloïdales.

- Diffusion d'un ensemble de particules seules

Dans la suite, nous négligeons l'absorption de la lumière par les particules par rapport au phénomène de diffusion.

Considérons la mesure de l'absorbance d'un échantillon de dispersion colloïdale selon le schéma suivant :

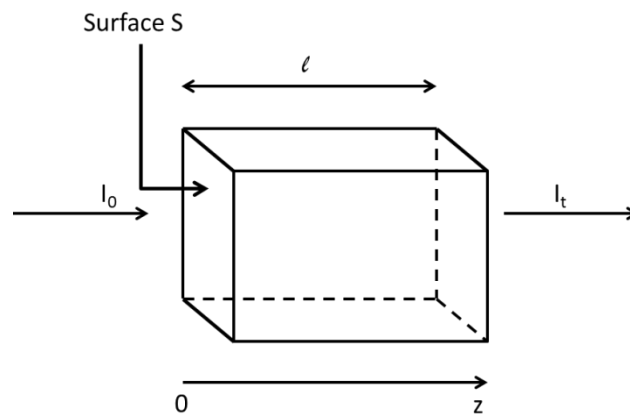


Figure 3-9 Schéma de principe d'une mesure d'absorbance d'un échantillon

En faisant un bilan d'énergie entre les surfaces situées en  $z$  et  $z+dz$ , nous avons (Baudry, 2014) :

$$dI \cdot S = -nSdzC_{sca}I(z) \quad (3-7)$$

Dans l'équation 3-7,  $C_{sca}$  représente la section efficace de diffusion. Il s'agit d'une grandeur, ayant les dimensions d'une surface, qui permet de calculer la probabilité d'interaction entre un rayonnement incident et une particule (ou un ensemble de particules).  $n$  est la concentration en particules dans le volume d'échantillon considéré, en particules par  $m^3$ .

Sans phénomène de diffusion multiple, l'équation 3-7 peut être intégrée sous la forme :

$$I_t = I_0 \exp(-nC_{sca}l) \quad (3-8)$$

Donc, d'après les équations 3-6 et 3-8 et sachant que  $\ln(10) \approx 2,3$ , il vient :

$$A = \frac{1}{2,3}nC_{sca}l \quad (3-9)$$

L'équation 3-9 permet de relier l'absorbance à la concentration en particules dans le mélange.

## - Diffusion d'un ensemble de doublets

A partir de l'équation 3-9 il devient possible d'établir la relation entre la variation de l'absorbance et l'agrégation initiale des particules (la formation de doublets).

Tout d'abord il faut relier l'intensité diffusée par une particule seule à celle diffusée par un doublet. La section efficace d'un doublet est plus élevée que celle d'un singulet, donc nous pouvons écrire :

$$C_{sca}^2 = \alpha C_{sca}^1 \quad (3-10)$$

$C_{sca}^1$  représente la section efficace d'une particule et  $C_{sca}^2$  celle d'un doublet.

La conservation du nombre totale de particules est définie par :

$$n_0 = n_1 + 2n_2 \quad (3-11)$$

Avec  $n_0$  le nombre totale de particules,  $n_1$  le nombre de singulets et  $n_2$  le nombre de doublets à un instant donné.

En reprenant le bilan d'énergie de l'équation 3-7 et en intégrant sur tout l'échantillon suivant  $z$  :

$$I_t = I_0 \exp[(-n_0 + (\alpha - 2)n_2)C_{sca}^1 l] \quad (3-13)$$

D'après l'équation 3-9 :

$$\frac{A_0 - A_2(t)}{A_0} = (\alpha - 2) \frac{n_2}{n_0} \quad (3-14)$$

$A_0$  donne l'absorbance de la dispersion avec uniquement des particules seules (à  $t=0$ ), alors que  $A_2(t)$  donne la valeur de l'absorbance en présence de doublets à un instant  $t$ .

Ainsi en utilisant les équations 3-2 et 3-9 il devient possible d'étudier la cinétique d'agrégation de colloïdes par mesure d'absorbance.

### 5.3. Détermination de la constante de vitesse d'agrégation des particules de NR en présence de cations $Mg^{2+}$

#### 5.3.1. Protocole expérimental

Du latex de NR à 0,02% en masse (pH=9,59) est préparé par dilution dans l'eau ultra-pure du latex de NR concentré. Ce latex est mélangé à des solutions de  $MgSO_4$  à différentes concentrations en  $Mg^{2+}$ . Le détail des mélanges obtenus est décrit dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3 Paramètres expérimentaux des mélanges de latex et de solutions de  $Mg^{2+}$  utilisés pour les mesures d'absorbance

| Mélange      | $C(Mg^{2+})_{initiale}$ (M) | $\phi_{NR}$ mélange (% en masse) | $C(Mg^{2+})_{mélange}$ (M) |
|--------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 1            | 0,02                        | 0,01                             | 0,010                      |
| 2            | 0,03                        | 0,01                             | 0,015                      |
| 3            | 0,04                        | 0,01                             | 0,020                      |
| 4            | 0,06                        | 0,01                             | 0,030                      |
| Témoin (eau) | 0                           | 0,01                             | 0                          |

Dans une micro-cuve de mesure, rincée et séchée, 300 $\mu$ L de solution de  $MgSO_4$  sont ajoutés à 300 $\mu$ L de latex de NR 0,02% en masse. Le mélange est homogénéisé. Le suivi cinétique est réalisé par lecture de l'absorbance du mélange à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 35 (tableau 3-4). L'expérience a été réalisée sur un temps court et en régime diluée afin de s'assurer qu'il n'y ait que des particules libres et des doublets dans l'échantillon pour se situer dans les conditions d'application du modèle de Smoluchowski.

Tableau 3-4 Paramètres expérimentaux du suivi cinétique de l'agrégation du latex de NR

| Paramètre                             | Valeur         |
|---------------------------------------|----------------|
| Longueur d'onde de mesure             | 500nm          |
| Durée totale de mesure                | 400 s          |
| Durée entre deux mesures d'absorbance | 20 s           |
| Blanc                                 | Eau ultra-pure |
| Mode de mesure                        | Sans agitation |

### 5.3.2. Résultats et exploitation

Les courbes d'évolution de l'absorbance en fonction du temps (figure 3-10) montrent une augmentation de l'absorbance en présence de  $Mg^{2+}$  signe de l'agrégation des particules. Cette augmentation est d'autant plus importante que la concentration en cations magnésium est élevée. Cette observation est en accord avec celle faite lors de la description du phénomène de coagulation dans le paragraphe 1.

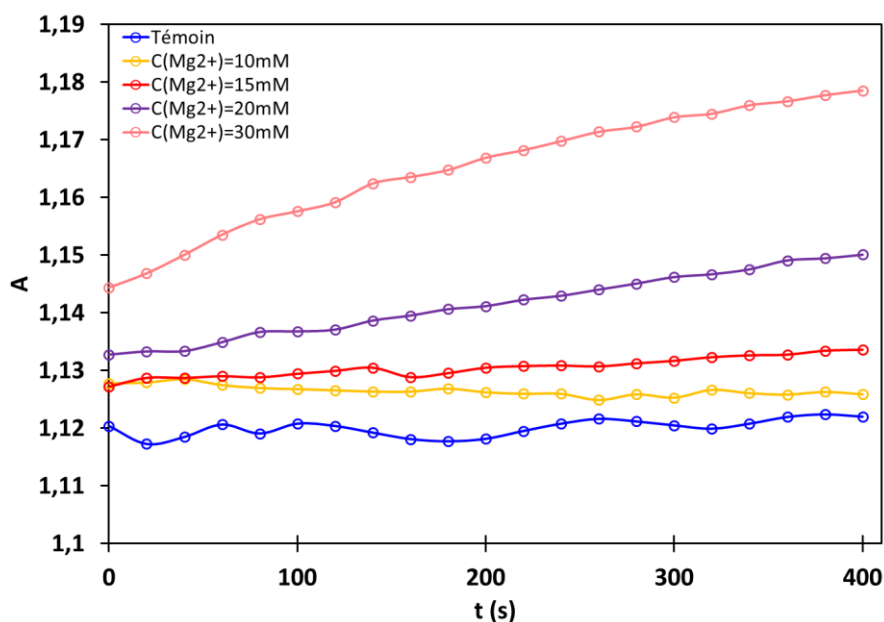


Figure 3-10 Courbes d'absorbance en fonction du temps de latex de NR contenant différentes concentration en  $Mg^{2+}$

Ensuite, nous pouvons voir que la valeur initiale de l'absorbance (à  $t=0$ ) du latex contenant 30mM de  $Mg^{2+}$  est plus importante de 0,01 unités que celle du latex témoin. Cela semble indiquer que l'agrégation avait déjà commencé lorsque l'échantillon a été placé dans le spectrophotomètre, malgré le fait que les échantillons ont été préparés rapidement (environ 1min). Cette différence est cependant très faible.

Nous remarquons enfin que simplement dilué dans l'eau le latex témoin est stable, l'absorbance reste constante, contrairement à celle des mélanges avec  $Mg^{2+}$ . Sauf dans le cas du mélange contenant 10mM de cations. L'absorbance de ce mélange reste aussi constante sur toute la durée de l'expérience. A cette concentration, l'agrégation des particules est donc trop lente pour voir une variation de l'absorbance.

Afin de tracer l'évolution de la concentration en particules seules selon la loi d'ordre deux donnée par l'équation 3-2 nous allons convertir les données d'absorbance en utilisant l'équation 3-14.

Tout d'abord il faut calculer  $n_0$  la concentration totale en particules à partir de la fraction volumique en NR dans l'échantillon. La fraction volumique est donnée par la formule suivante :

$$\phi_{NR}^{vol} = \frac{\phi_{NR}^m d_{latex}}{d_{NR}} \quad (3-15)$$

$\phi_{NR}^m$  représente la fraction massique,  $d_{latex}$  la densité du latex de NR considéré et  $d_{NR}$  la densité du NR.

La concentration totale en particule  $n_0$  peut être obtenue à l'aide de la formule suivante :

$$n_0 = \phi_{NR}^{vol} \left( \frac{3}{4\pi a^3} \right) = n_1(t=0) \quad (3-16)$$

Dans cette formule,  $a$  représente le rayon moyen des particules.

Ensuite en utilisant l'équation 3-14 et les valeurs de l'absorbance, nous pouvons extraire la concentration en doublets  $n_2$  :

$$n_2 = \frac{A_1 - A_2(t)}{A_1} \frac{n_0}{(\alpha - 2)} \quad (3-17)$$

La concentration en particules seules  $n_1$  est ensuite déduite par différence, d'après l'équation 3-11 :

$$n_1 = n_0 - 2n_2 \quad (3-18)$$

Les paramètres de traitement des données sont regroupés dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5 Paramètres utilisés pour le traitement des mesures d'absorbance en fonction du temps

| Paramètre                          | Valeur         |
|------------------------------------|----------------|
| $\phi_{NR}^m$ (% en masse)         | 0,010          |
| $\phi_{NR}^{vol}$ (% vol.)         | 0,011          |
| $d_{latex}$                        | 1              |
| $d_{NR}$                           | 0,92           |
| $a$ (nm)                           | 200            |
| $n_0$ (particules/m <sup>3</sup> ) | $2,63.10^{16}$ |
| $\alpha$                           | 2,5            |

Le rayon moyen des particules est pris égal à 200nm car la distribution de taille en DLS du latex de NR initial (figure 2- 1) montre qu'il s'agit de la population majoritaire en nombre. De plus, nous allons voir que même en tenant compte de la largeur de la distribution celle-ci n'a que peu d'influence sur le résultat dans notre cas.

La figure 3-11 montre l'évolution de l'inverse de la concentration en particules libres dans le latex au cours du temps. La valeur de  $1/n_1$  augmente en fonction du temps ce qui indique que la concentration en particules libres diminue dans l'échantillon.

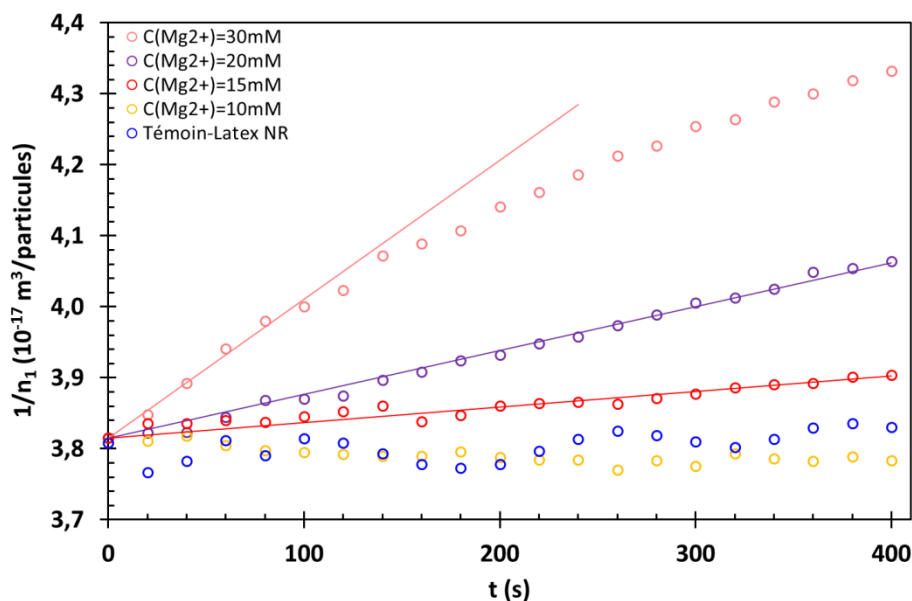


Figure 3-11 Evolution de l'inverse de la concentration en particules libres dans le latex de NR pour différentes concentration en  $Mg^{2+}$  (symboles),  $\phi_{NR}=0,01\%$  en masse. Ajustement des données d'après l'équation 3-2 (lignes continues)

Les paramètres d'ajustement des données pour chaque courbe sont regroupés dans le tableau 3-6. Pour le mélange à 30mM en  $Mg^{2+}$  nous avons déterminé la pente initiale, car le domaine linéaire de la courbe est moins étendu que pour les deux autres concentrations. Cela est dû à la vitesse de réaction. Les données du mélange contenant 10mM de  $Mg^{2+}$  ne sont pas ajustées car l'absorbance ne varie pas au cours de la mesure.

Tableau 3-6 Paramètre d'ajustement des données expérimentales de suivi de l'agrégation des particules de NR pour différentes concentration en  $Mg^{2+}$ .

| $C(Mg^{2+})_{mélange}$ (mM) | $k_{exp}$ ( $m^3/particule/s$ ) |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 15                          | $2,2 \cdot 10^{-21}$            |
| 20                          | $6,2 \cdot 10^{-21}$            |
| 30                          | $2 \cdot 10^{-20}$              |

En comparant ces constantes de vitesse expérimentales,  $k_{exp}$ , à la valeur de la constante de vitesse d'agrégation limitée par la diffusion selon la théorie de Smoluchowski,  $k_r$  (tableau 3-2), nous pouvons voir qu'il y a une différence de trois ordres de grandeur environ. Si nous prenons en compte l'aspect bimodal de la distribution de tailles dans le calcul de la constante d'agrégation donnée par le modèle de Smoluchowski (équation 3-3) nous pouvons voir que la différence est encore plus importante avec les valeurs trouvées expérimentalement. La diffusion n'est donc pas l'étape cinétiquement déterminante de l'agrégation des particules de NR en présence de  $Mg^{2+}$ . Il y a un autre phénomène plus lent, qui dépend de la concentration en cations  $Mg^{2+}$ , car la constante de vitesse augmente avec la concentration en cations. Ce



phénomène est probablement dû à la réactivité des groupements de surface, qui fixe la cinétique d'agrégation.

Le modèle simple d'agrégation limitée par la diffusion proposé par Smoluchowski nous a permis de montrer que le phénomène de coagulation du latex de NR en présence de  $Mg^{2+}$  n'est pas limité par la diffusion. Il semble qu'un autre phénomène cinétiquement déterminant gouverne l'agrégation des particules de NR. Ce paramètre dépend de la concentration en cations divalents et est probablement lié à la réactivité des surfaces en présence des cations.

### 5.3.3. Calcul de la barrière d'énergie du système

A partir des valeurs de constantes de vitesses obtenues en fonction de la concentration en  $Mg^{2+}$ , il est possible de remonter à la valeur de la barrière d'énergie à franchir par le système pour qu'il coagule dans ces conditions. La valeur de cette barrière ainsi que sa variation avec la concentration en cations divalents renseignent sur la stabilité colloïdale du latex de NR.

Afin de déterminer la hauteur de la barrière d'énergie, nous relierons la constante de vitesse expérimentale à la barrière d'énergie par une loi d'Arrhenius :

$$k_{exp} = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3-19)$$

Dans l'équation 3-19, A est un facteur de fréquence,  $E_a$  représente la barrière d'énergie pour atteindre l'état coagulé,  $kT$  représente l'énergie d'agitation thermique.

Dans le cas d'un phénomène d'agrégation limitée par la diffusion, la constante de vitesse donnée par Smoluchowski peut aussi s'écrire selon la loi d'Arrhenius. La barrière d'énergie vaut alors  $kT$ . En supposant que pour un même système, le facteur de fréquence A est le même, nous pouvons alors écrire :

$$k_r = A e^{-1} \quad (3-20)$$

En combinant les équations 3-19 et 3-20, nous avons :

$$E_a = \left[1 + \ln\left(\frac{k_r}{k_{exp}}\right)\right] \times kT \quad (3-21)$$

La Figure 3-12 montre l'évolution de la barrière d'énergie ( $E_a$ ) à franchir pour déstabiliser le latex de NR en présence de cation  $Mg^{2+}$ . La barrière d'énergie ne s'annule pas, bien que la force ionique équivalente soit au maximum de 120mM. Cette observation confirme la stabilité importante du latex de NR sans sel.

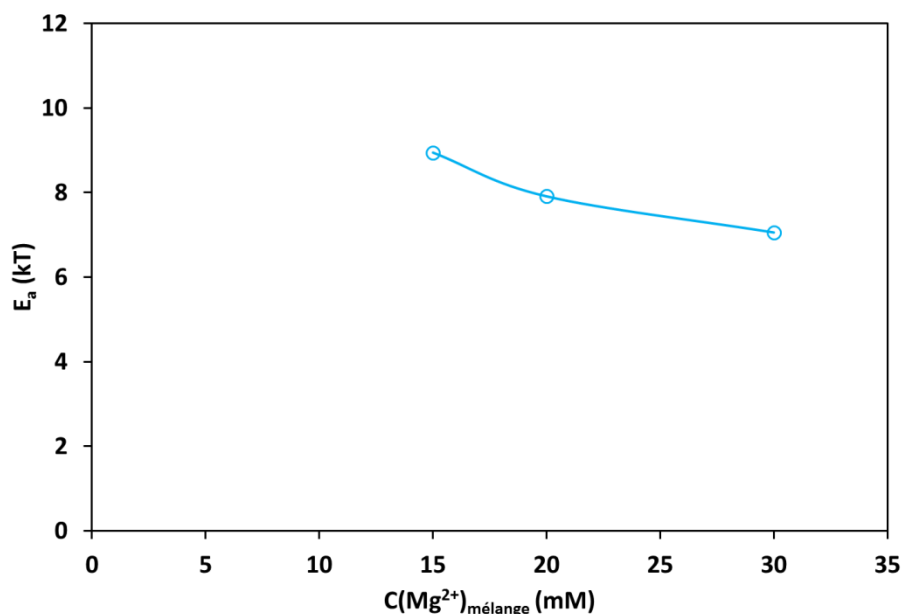


Figure 3-12 Evolution de la barrière d'énergie à franchir pour déstabiliser le latex de NR à 0,01% en masse en fonction de la concentration en  $\text{Mg}^{2+}$

La valeur de  $E_a$  diminue lorsque la concentration en  $\text{Mg}^{2+}$  augmente. Les valeurs de la barrière  $E_a$  sont inférieures à 20-30kT qui est l'ordre de grandeur au-delà duquel un système colloïdal est généralement considéré comme stable. Le latex de NR est instable macroscopiquement pour les concentrations testées dans l'expérience. Cela confirme que la barrière résiduelle de 10kT peut être franchie par le système.

Il est possible d'évaluer la limite de mesure de l'expérience en calculant la valeur de la constante de vitesse d'agrégation à partir d'une valeur hypothétique de  $E_a$  d'après l'équation 3-21. Ensuite en traçant la courbe correspondant à la loi de vitesse donnée par l'équation 3-2 avec cette valeur de  $k_{\text{exp}}$ , nous pouvons déterminer la valeur limite de  $k_{\text{exp}}$  et donc de  $E_a$  que nous pouvons mesurer. La figure 3-13 donne les courbes de cinétique simulées pour différentes valeurs de  $E_a$ . Nous pouvons voir qu'en dessous de 11kT les courbes se situent dans le bruit de mesure pour la durée de mesure de notre expérience (400s). Cette expérience ne nous permet pas de sonder des valeurs plus élevée que 11kT car au-delà de cette valeur, la constante de vitesse est trop faible et la courbe se situe dans le bruit de mesure. En revanche en augmentant la durée de l'expérience il serait possible de mesurer des constantes de vitesse d'agrégation correspondant à un régime plus dilué en  $\text{Mg}^{2+}$ .

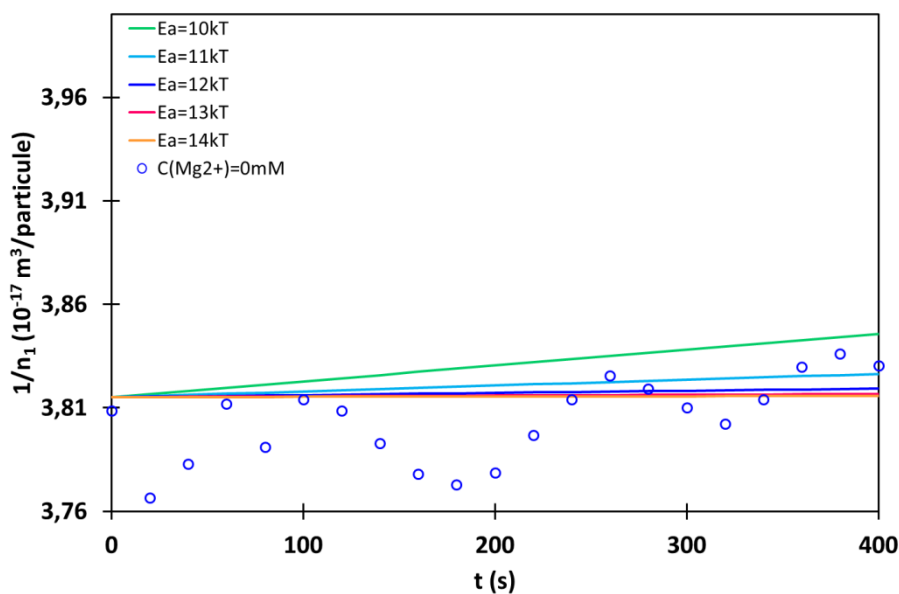


Figure 3-13 Courbes de suivi cinétique d'agrégation pour différentes valeurs de la barrière d'énergie  $E_a$  obtenues à partir des équations 3-21 et 3-2. La courbe avec les symboles correspond à la courbe expérimentale du latex de NR témoin ( $C(\text{Mg}^{2+})=0\text{mM}$ ).

Le suivi de l'absorbance du latex de NR en fonction du temps pour différentes concentrations en  $\text{Mg}^{2+}$  nous a permis dans un premier temps de montrer que l'agrégation des particules de NR est limitée par un phénomène plus lent que la diffusion, lié à l'efficacité des contacts entre les particules de NR. Dans un second temps, le calcul de la barrière d'énergie à franchir pour déstabiliser le latex de NR a montré que cette dernière diminue lorsque la concentration en cations augmente. Les valeurs de  $E_a$  se situent autour de 10kT. Cette hauteur de barrière étant inférieure à la valeur de 20-30kT communément admise pour assurer la stabilité colloïdale, nous pouvons comprendre que le latex coagule. Enfin, dans les conditions de l'expérience nous ne pouvons pas sonder des valeurs de  $E_a$  plus élevées que 11kT car la constante de vitesse correspondante est trop faible et le signal est alors trop bruité. Il faudrait augmenter la durée de la mesure pour déterminer  $E_a$  pour des concentrations plus faibles en cations.

Afin de compléter l'étude de la coagulation du latex de NR par des cations divalents, nous allons nous intéresser aux interactions qui assurent la cohésion des particules agrégées, car les expériences précédentes ne nous ont pas permis de préciser la nature de ces interactions. Pour cela, nous allons étudier le comportement rhéologique du solide obtenu après coagulation afin de sonder les liens entre les particules coagulées.

## 6. Caractérisation rhéologique du coagulum de NR

Dans ce chapitre nous allons étudier la réponse du solide obtenu par coagulation du latex de NR soumis à une contrainte de cisaillement. Dans un premier temps, nous poserons les bases théoriques nécessaires à l'interprétation de nos données expérimentales et nous présenterons quelques résultats sur la rhéologie des gels colloïdaux. Puis nous présenterons les résultats obtenus avec le latex de NR coagulé.

### 6.1. Rhéologie des gels colloïdaux

#### 6.1.1. Généralités

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de la matière sous cisaillement, c'est-à-dire à l'effet sur un matériau d'une force tangentielle à sa surface, l'objectif est d'étudier le lien entre la contrainte et la déformation. La contrainte,  $\tau$ , est définie comme la force par unité de surface qui s'exerce sur un corps et qui tend à en changer les dimensions. Le phénomène de changement des dimensions d'un corps sous l'effet d'une contrainte est appelé déformation,  $\gamma$ . Il s'agit d'un nombre sans dimension défini par le rapport  $dL/L$  d'après le schéma de la figure 3-14.

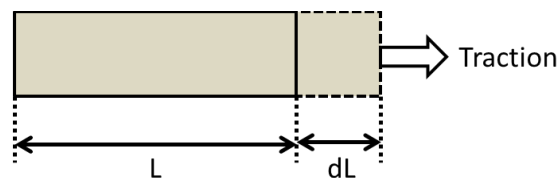


Figure 3-14 Schéma de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte de traction.  $L$  représente sa longueur au repos et  $dL$  l'allongement dû à la contrainte.

L'analyse mécanique dynamique est l'une des techniques qui permet d'étudier la déformation d'un matériau sous cisaillement. Cette technique consiste à appliquer au matériau une sollicitation sinusoïdale de pulsation  $\omega$ . Dans le domaine linéaire, c'est-à-dire pour des déformations faibles ( $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  maximum), la réponse à la sollicitation est elle aussi sinusoïdale mais déphasée d'un angle  $\delta$  (Halary, et al., 2008). L'analyse des courbes d'évolution de la contrainte et de la déformation en fonction du temps (figure 3-15) permettent de déterminer les grandeurs caractéristiques du comportement du matériau étudié.

Il y a deux grandeurs importantes extraites de ces courbes :

- Le déphasage  $\delta$  entre la contrainte et la déformation.
- Le rapport  $\tau_0/\gamma_0$ , avec  $\tau_0$  et  $\gamma_0$  les amplitudes maximales de la contrainte et de la déformation.

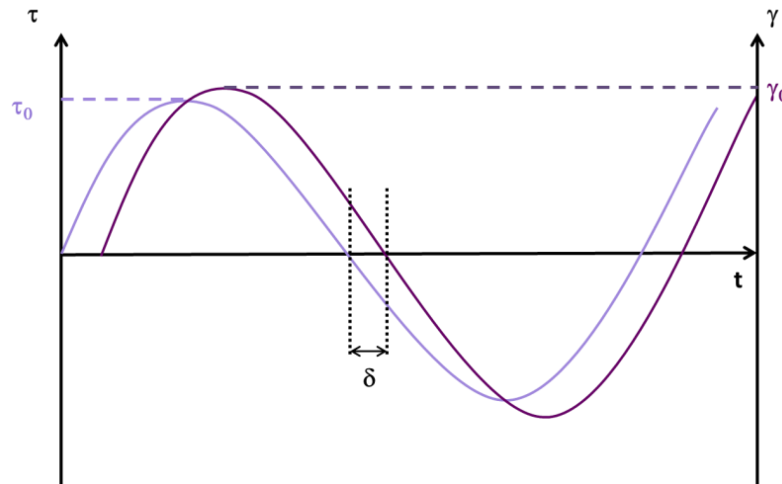


Figure 3-15 Exemple de courbes d'analyse mécanique dynamique d'évolution de la contrainte ( $\tau$ ) et de la déformation ( $\gamma$ ) d'un matériau en fonction du temps.

Deux paramètres permettant de caractériser le comportement rhéologique du matériau sont définis à partir de  $\delta$  et  $\tau_0/\gamma_0$ , le module de conservation ou module élastique,  $G'$  et le module de perte ou module visqueux,  $G''$  (Halary, et al., 2008).

$$\text{Avec : } G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos(\delta) \quad (3-22)$$

$$\text{Et } G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin(\delta) \quad (3-23)$$

Ces deux modules sont liés par la relation :  $\tan(\delta) = G''/G'$  (3-24)

De plus, le module de cisaillement complexe est défini par :  $G^* = G' + iG''$  (3-25)

$G'$  est fonction de la capacité du matériau à emmagasiner de l'énergie et à la restituer au cours du temps, cela implique une notion de réversibilité de la déformation. Il s'agit de la réponse élastique du matériau à la sollicitation. Au contraire,  $G''$  traduit la capacité du matériau à dissiper de l'énergie notamment sous forme de frottement visqueux. Il s'agit donc de la réponse visqueuse.

En analysant les variations du déphasage  $\delta$ , nous pouvons voir qu'il y a deux situations extrêmes : lorsque  $\delta=0^\circ$ , alors  $G''=0$ , le matériau est un solide élastique parfait, au contraire, si  $\delta=90^\circ$ , alors  $G'=0$ , le matériau est un liquide visqueux. Ainsi, nous pouvons déduire de ce constat que lorsque  $0^\circ \leq \delta \leq 45^\circ$ , le matériau considéré est plutôt élastique et lorsque  $45^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$ , le matériau est plutôt visqueux, il dissipe beaucoup d'énergie et la déformation est peu réversible. Ce comportement intermédiaire est qualifié de viscoélastique et se situe entre le liquide Newtonien purement visqueux et le solide de Hooke purement élastique.

Pour conclure cette rapide présentation des principes de base de la rhéologie sous cisaillement, il faut préciser que les grandeurs présentées ci-dessus dépendent de la

température, du matériau mais aussi de la fréquence ( $\omega$ ) du cisaillement. Il est notamment possible de déterminer la température de transition vitreuse d'un polymère en étudiant les variations de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température, mais aussi de sonder la microstructure du matériau en analysant les courbes de  $G'$  et  $G''$  en fonction de  $\omega$ .

### 6.1.2. Les gels colloïdaux

Un gel colloïdal est l'état dans lequel se trouve un système colloïdal après agrégation. Les particules connectées forment un réseau rempli de phase continue.

L'étude des propriétés rhéologiques des gels colloïdaux est complexe. La plupart des travaux issus de la littérature traitent le cas de gels formés suite à l'agrégation de particules limitée par la diffusion et se limitent souvent à une fraction initiale en colloïde inférieure à 20% (Krall, et al., 1998; Shih, et al., 1990; Wu, et al., 2001). Cependant, tous ces travaux cherchent à relier les propriétés rhéologiques de ces gels à la structure des agrégats.

Les théories proposées (Shih, et al., 1990; Wu, et al., 2001) reposent principalement sur l'idée que les particules forment des floccs à géométrie fractale durant l'agrégation et que ces floccs sont connectés entre eux et forment ainsi un réseau plus ou moins dense selon le mode d'agrégation et la concentration initiale en particules. Deux régimes limites sont observés. A faible concentration initiale en particules, le régime est dit de « lien-fort », les liaisons entre les floccs sont plus fortes que celles entre les particules au sein des floccs. Dans ce cas l'élasticité du gel colloïdal est gouvernée par les liaisons entre les particules à l'intérieur des floccs. Le second régime dit de « lien-faible » apparaît à plus forte concentration initiale en particules. L'élasticité du gel est alors gouvernée par les liaisons entre floccs qui sont plus faibles que celles entre les particules. Les théories utilisent la géométrie fractale des agrégats afin de développer des expressions analytiques reliant notamment le module élastique  $G'$  des gels étudiés à la concentration initiale en particules afin d'extraire des informations structurales comme la dimension fractale en utilisant une loi puissance pour ajuster les données.

Selon les conditions et les matériaux considérés, les valeurs de  $G'$  peuvent varier de 70Pa pour un latex de polystyrène agrégé à 1%vol. initiale (Gisler, et al., 1999), en passant par  $10^4$ Pa pour un gel de protéine de petit-lait à 10%masse/vol. (Ikeda, et al., 1999) et jusqu'à  $10^5$ Pa pour un gel d'alumine à 10%vol (Shih, et al., 1990). Ces valeurs reflètent la force des liens entre les particules au sein des systèmes agrégés.

Les théories développées d'après les mesures de rhéologie réalisées sur des systèmes colloïdaux agrégés ont pour objectif de déterminer la structure des agrégats afin d'avoir une technique alternative aux techniques d'observation directe ou de diffusion de la lumière.

Cependant, les travaux qui s'intéressent à la nature des interactions mises en jeu pour assurer ces liens sont plus rares. Pantina et Furst ont développé une technique de micro-rhéologie (Pantina, et al., 2005) permettant de mesurer l'élasticité des liens entre particules au sein d'un agrégat de particules de PMMA, chargées négativement. L'agrégation des particules est réalisée et contrôlée à l'aide de pièges optiques. La mesure de l'élasticité de la liaison entre les

particules se fait grâce à l'application d'un moment de flexion sur la chaîne de particules. Ils ont ainsi pu montrer l'existence de forces tangentielle entre les particules lorsque la chaîne de particules est soumise à une tension latérale. Mais ils ont aussi établi que la rigidité de la liaison entre deux particules dépend de l'électrolyte de fond et surtout de la valence du cation (Pantina, et al., 2006).

La caractérisation rhéologique des gels colloïdaux est donc un moyen d'étudier la force des liens et l'organisation des particules au sein de ces gels.

## 6.2. Analyse mécanique dynamique d'un coagulum frais de NR

### 6.2.1. Obtention du coagulum

Afin de pouvoir travailler avec un solide de forme défini, la coagulation du latex de NR a été réalisée par dialyse de celui-ci dans un bain de sulfate de magnésium.

Du latex de NR à 20% en masse (pH=10,15) a été préparé par dilution du latex de NR concentré dans l'eau ultra-pure. 500mL de solution de  $MgSO_4$  à 50mM en  $Mg^{2+}$  ont été préparés par dilution de sulfate de magnésium dans l'eau ultra-pure. Le pH de cette solution est de 7,36.

Une membrane de dialyse en ester de cellulose (SpectraPor Biotech CE) de longueur de coupure 100kDa est remplie avec du latex de NR à 20% en masse (environ 7g). La valeur de la longueur de coupure n'a pas besoin d'être exacte puisqu'il s'agit surtout d'assurer la migration des cations à l'intérieur du latex de NR. L'ensemble est fermé à l'aide de pinces et en faisant attention à ne pas emprisonner de bulles d'air. Le latex ainsi préparé est dialysé contre la solution de sulfate de magnésium 50mM pendant 3 jours à température ambiante et sous agitation magnétique. Après 3 jours la dialyse est stoppée et la membrane contient un solide élastique blanc de la forme de la membrane (figure 3-16). Jusqu'à son utilisation, le coagulum est conservé dans l'eau ultra-pure pour empêcher le séchage.



*Figure 3-16 Coagulum de latex de NR obtenu par dialyse de latex de NR 20% en masse contre une solution de  $Mg^{2+}$  à 50mM*

## 6.2.2. Mesures dynamiques

- Observations du coagulum de NR

L'observation macroscopique qualitative du solide obtenu montre qu'il est élastique (figure 3-17). Cette capacité à supporter un certain niveau de contrainte d'élongation montre que la force des liens entre les particules est importante. Il faut cependant préciser que la structure microscopique du gel n'est pas connue, bien que la couleur du coagulum frais semble indiquer qu'il y a de l'eau emprisonnée à l'intérieur.

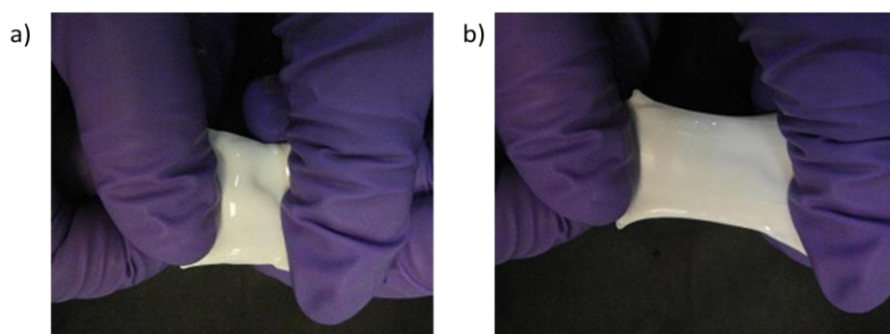


Figure 3-17 Coagulum de latex de NR a) au repos, b) étiré

- Mesures des modules élastique et visqueux du coagulum

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre ARES (TA Instruments) équipé d'un système de cisaillement plan-plan. Le plan supérieur, de diamètre 25mm, a une surface quadrillée très rugueuse. Le coagulum est découpé afin d'obtenir un cercle placé au centre du rhéomètre et de diamètre inférieur ( $\approx 13\text{mm}$ ) à celui du plan. La valeur de  $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$  du coagulum est mesurée sur une gamme de pulsation allant de 1 à 100rad/s. Les figures 3-18 et 3-19 montrent les variations de  $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$  pour deux valeurs de l'écart entre les plans du rhéomètre. Dans la figure 3-19, le solide est plus comprimé que dans la figure 3-18. La question essentielle que soulève cette expérience concerne la nature des liens qui sont mobilisés lorsque le solide est cisailé.



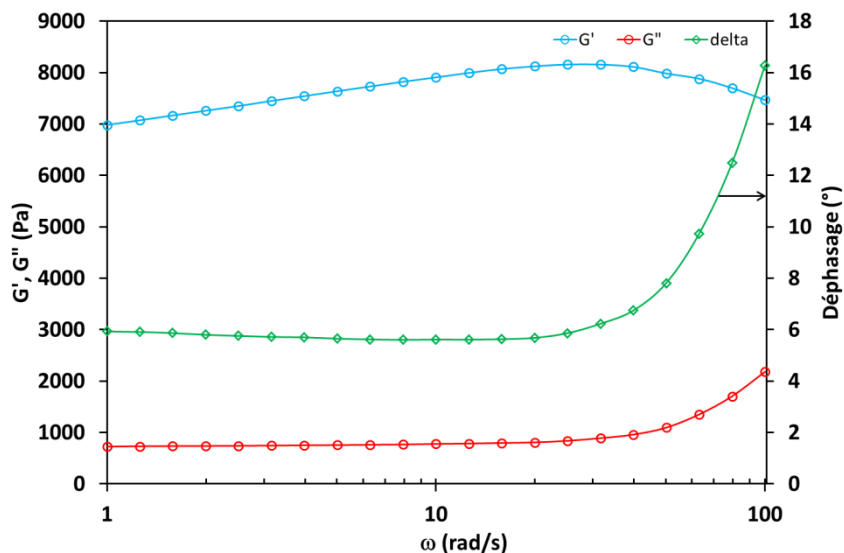


Figure 3-18 Evolution de  $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$  en fonction de la pulsation  $\omega$  du cisaillement d'un coagulum frais de latex de NR. Mesures réalisées avec un rhéomètre ARES (TA Instruments) géométrie plan-plan, entrefer = 1,5mm.

L'observation de la figure 3-18 indique que le solide obtenu après coagulation du latex de NR avec du  $Mg^{2+}$  est viscoélastique mais avec une composante élastique largement majoritaire. En effet,  $G'$  est très largement supérieur à  $G''$  sur toute la gamme de pulsation étudiée et la valeur de  $\delta$  est très inférieure à  $45^\circ$  (maximum  $17^\circ$ ).

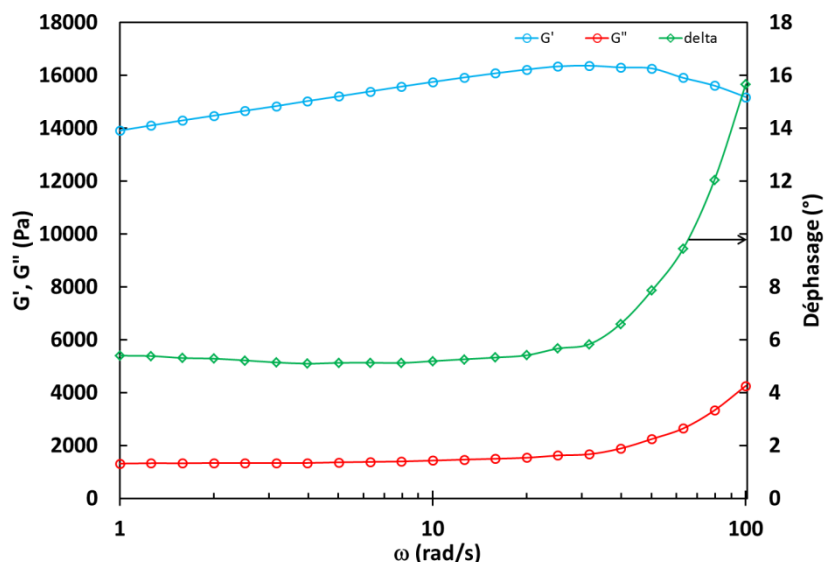


Figure 3-19 Evolution de  $G'$ ,  $G''$  et  $\delta$  en fonction de la pulsation  $\omega$  du cisaillement d'un coagulum frais de latex de NR. Mesures réalisées avec un rhéomètre ARES (TA Instruments) géométrie plan-plan, entrefer = 1mm.

La figure 3-19 a été obtenue en augmentant la compression du solide, en réglant l'écart entre les plans à 1mm. Nous pouvons voir que  $G'$  est multiplié par deux environ lorsque la

compression du solide augmente. Cette évolution semble indiquer une augmentation de la densité de liens. La compression du solide expulse l'eau qu'il contient ce qui permet aux particules de se rapprocher. La densité de particules augmente localement et donc le nombre de zones de contact aussi et par conséquent la densité de liens. La variation de  $G'$  entre les figures 3-18 et 3-19 reflète donc l'augmentation densité de liens entre les particules au sein du solide (Martinez-Pedrero, et al., 2012). Ensuite, nous pouvons voir que  $G''$  augmente légèrement pour les valeurs de pulsation les plus élevées (60-100 rad/s) pour les figures 3-18 et 3-19. Cette augmentation indique un léger fluage qui pourrait être dû à la rupture des liens entre particules. Lorsque la pulsation augmente, la contrainte de cisaillement augmente ce qui peut entraîner la rupture des zones de contact.

Nous avons observé que la coagulation du latex de NR est irréversible. Le solide agrégé se situe donc dans un minimum primaire de potentiel. Ce sont les interactions attractives qui régissent la cohésion du réseau de particules. Nous avons suggéré que ces interactions sont dues aux segments de chaînes de polyisoprène proches de la surface des particules. Au contact, ces chaînes hydrophobes interagissent via des interactions attractives et maintiennent la structure du réseau de particules de NR (figure 3-20). Il s'agit d'interactions au contact, comme le solide n'est pas sec, les particules se touchent mais n'ont probablement pas coalescées.

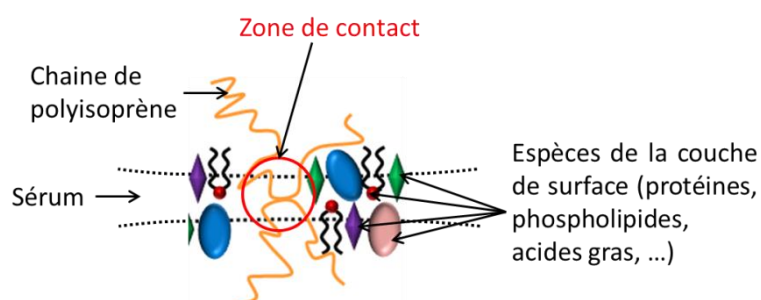


Figure 3-20 Schéma de la zone de contact entre des segments de polyisoprène proches de la surface des particules de NR

Les mesures rhéologiques que nous avons présentées permettent donc de sonder le lien entre les particules de NR au sein du coagulum, c'est-à-dire la force d'adhésion entre ses particules (Awaja, et al., 2009). Ces liens sont assurés par les interactions attractives entre les chaînes de caoutchouc proches de la surface des particules. Les valeurs atteintes par  $G'$  dans nos expériences ( $\approx 10$  kPa) sont largement inférieures au module élastique du caoutchouc sec non-vulcanisé ( $\approx 300$  kPa (Rezende, et al., 2010), en considérant que  $E(\omega=0)=3G'$ ). Cette observation confirme que le lien est plus faible dans le coagulum que dans un caoutchouc sec. Dans ce dernier, les chaînes enchevêtrées s'étirent les unes par rapport aux autres sous l'effet d'un cisaillement alors que dans le coagulum, c'est l'adhésion entre les segments de chaînes en surface qui assure l'élasticité du solide. Il apparaît alors que ce lien est plus faible que celui entre des chaînes de polymères entremêlées. Ce dernier point semble confirmé par

l'augmentation de  $G''$  à pulsation élevée qui pourrait indiquer une rupture des liens sous l'effet d'une sollicitation trop importante.

Pour conclure, nous pensons que l'adhésion entre les particules est assurée par les segments polyisoprène proches de la surface des particules. La nature hydrophobe des chaînes de polyisoprène implique que les interactions attractives entre les chaînes ne peuvent se faire qu'au contact car les chaînes de caoutchouc ne sont pas solubles dans l'eau. Ces interactions d'adhésion entre les polymères sont plus faibles que les interactions liées à l'enchevêtrement des chaînes.