



MASTER SCIENCE DE LA MATIÈRE  
*École Normale Supérieure de Lyon*  
*Université Claude Bernard Lyon I*

2021–2022  
Matteo Peyla  
Stage M1 Physique

---

## Caractérisation de solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose en milieu acide

---

**Résumé** : La carboxyméthylcellulose (CMC) est un polymère utilisé pour de nombreuses applications. C'est un agent texturant dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique, ainsi qu'un composant de certaines piles lithium-ion. Les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses CMC dépendent de la microstructure de ces dernières. Cette microstructure est régie par l'ensemble des interactions du milieu : hydrophiles avec le solvant, hydrophobes entre chaînes de CMC. Par des études rhéologiques, j'ai mis en évidence la formation de gels lorsque l'on se place en milieu acide, en dressant un diagramme de phase dépendant de la concentration en CMC et du pH. J'ai étudié les propriétés viscoélastiques des gels et des liquides viscoélastiques conçus dans le domaine linéaire de déformation, ce qui m'a permis de construire une courbe maîtresse à partir de l'ensemble des spectres fréquentiels mesurés pour les gels. Les propriétés viscoélastiques ont également été étudiées dans le régime de déformation non-linéaire, pour observer le comportement des échantillons dans ce régime ainsi que la dynamique de rupture des gels. Enfin, j'ai constaté qu'un milieu trop acide ( $\text{pH} \approx 0$ ) ne permettait pas de former des gels, mais dégraderait de manière irréversible les chaînes de CMC.

**Mots-clés** : *Gel, matériau viscoélastique, rhéologie, polymère, relaxométrie*

Encadré par :

**Thibaut Divoux** ([thibaut.divoux@ens-lyon.fr](mailto:thibaut.divoux@ens-lyon.fr))

**Gauthier Legrand** ([gauthier.legrand@ens-lyon.fr](mailto:gauthier.legrand@ens-lyon.fr))

*Laboratoire de Physique (UMR CNRS 5672)*

*ENS de Lyon*

*46, allée d'Italie*

*F-69364 LYON CEDEX 07, FRANCE*



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>4</b>
1.1	Viscoélasticité et notion de gel	4
1.2	La carboxyméthylcellulose	4
1.3	Objectifs du stage	5
<b>2</b>	<b>Matériels et méthodes</b>	<b>6</b>
2.1	Conception des échantillons	6
2.1.1	Produits utilisés	6
2.1.2	Échantillons réalisés	6
2.2	Spectroscopie UV-visible	6
2.3	Rhéométrie	7
2.3.1	Matériel utilisé	7
2.3.2	Fonctionnement	7
2.3.3	Protocoles réalisés	8
2.4	Résonance magnétique nucléaire - relaxométrie	8
<b>3</b>	<b>Résultats</b>	<b>10</b>
3.1	Étude rhéologique préliminaire	10
3.1.1	Reprise des échantillons	10
3.1.2	Reproductibilité des expériences	10
3.1.3	Impact de la concentration en acide	11
3.1.4	Vieillessement des échantillons	12
3.2	Établissement d'un diagramme de phase	13
3.2.1	Distinction des différentes phases du système	13
3.2.2	Diagramme de phase des solutions aqueuses de CMC en milieu acide	13
3.3	Propriétés viscoélastiques dans le régime linéaire : Modèle de Kelvin-Voigt Fractionnaire	15
3.3.1	Description théorique du modèle	15
3.3.2	Applications du modèle KVF et résultats	15
3.4	Propriétés viscoélastiques dans le régime non-linéaire	17
3.5	Loi de Cox-Merz	18
3.6	Relaxométrie	19
3.7	Spectroscopie UV-visible	20
<b>4</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>22</b>
4.1	Conclusion	22
4.2	Points à approfondir	22
4.3	Perspectives à étudier	22
	<b>Bibliographie</b>	<b>23</b>
<b>A</b>	<b>Caractérisation des liquides newtoniens rencontrés</b>	<b>26</b>
<b>B</b>	<b>Modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire</b>	<b>27</b>
B.1	Dérivation mathématique du modèle	27
B.2	Robustesse du paramètre $\alpha = 0.5$ dans notre étude	27
<b>C</b>	<b>Influence du degré de substitution</b>	<b>29</b>

## Remerciements

Je tenais à remercier chaleureusement Thibaut DIVOUX, pour ce stage riche en découvertes qu'il m'a permis de réaliser. Je remercie également Gauthier LEGRAND, qui m'a énormément épaulé lors de ce stage. Ils ont su m'inculquer une rigueur de travail et leur exigence naturelle m'a énormément motivé. J'ai pu acquérir de nombreuses connaissances, tant sur le plan expérimental que sur la réflexion à adopter dans les problématiques de matière molle, et ils m'ont transmis leur goût de cette discipline.

Je tenais également à remercier les membres de l'équipe, tant les chercheurs permanents que les doctorants et autres stagiaires, avec qui j'ai pu discuter et débattre lors des réunions de groupe ou à l'occasion d'une pause café. Ils ont su apporter un regard critique et éclairé sur mon travail qui m'a permis d'avancer dans ma démarche de manière autonome et pertinente.

Enfin, je tenais à remercier mes colocataires Corentin PRADOS et Ptashanna THIRAUX, tant pour les parties de babyfoot endiablées à la pause déjeuner que pour les sessions studieuses d'écriture et de relecture du rapport, lesquelles auraient été beaucoup plus fastidieuses sans eux.

# 1 Introduction

## 1.1 Viscoélasticité et notion de gel

Lorsque l'on étudie les phases condensées, on est amené à étudier les cas du solide idéal et du liquide idéal. Le solide idéal est dit élastique, c'est-à-dire qu'il se déforme sous une contrainte, mais revient à sa position initiale dès lors que l'on retire cette contrainte. On peut quantifier cette élasticité par le biais du module d'élasticité de cisaillement  $G$  ( $[G] = \text{Pa}$ ). Plus  $G$  est élevé, plus il sera nécessaire d'appliquer une contrainte élevée pour atteindre des déformations identiques. Dans le cas du liquide, appliquer une contrainte va induire un écoulement. Cet écoulement se caractérise par la viscosité dynamique  $\eta$  ( $[\eta] = \text{Pa}\cdot\text{s}$ ) du fluide. Plus  $\eta$  est élevé, plus l'écoulement est lent. À l'arrêt de la contrainte, le système ne revient pas dans son état initial.

Un matériau réel n'est ni un solide idéal ni un liquide idéal, mais un mélange (parfois non trivial) des deux. On parle alors de matériau viscoélastique, dont la structure dépend énormément du système étudié. Dans notre étude, on utilise des polymères en solution aqueuse. En fonction de la concentration et des propriétés de ces derniers, ils vont pouvoir interagir entre eux ou non. On peut alors distinguer le régime dilué où les polymères sont dispersés en solution, on obtient un liquide viscoélastique.<sup>1</sup> Si ces polymères ont des interactions attractives entre eux, ils peuvent former des points de réticulation, à l'origine d'un réseau percolé si la concentration en polymère est suffisante. Un tel réseau de particules dispersées en solution est appelé gel [1, 2]. Les gels font partie de la catégorie des solides viscoélastiques [2], c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des solides, mais leur déformation sous contrainte ne suit pas la loi de Hooke. La FIGURE 1 présente quelques types de gels. Les interactions responsables de la formation d'un gel peuvent être de diverses nature : liaisons chimiques [3], interactions électrostatiques [4, 5], liaisons hydrogènes [6], interactions hydrophobes [6, 7], etc. Dans notre étude, on se penchera sur des systèmes où les polymères s'associent physiquement par interactions hydrophobes [8]. Dans ce genre de système, en solution aqueuse, les zones hydrophobes des chaînes de polymère sont repoussées par le solvant et sont donc parfois amenées à se retrouver « collées » les unes aux autres. C'est par ce mécanisme que les différentes chaînes de polymères peuvent former des points de réticulation, et ainsi concevoir un réseau percolé dans le système, à l'origine des propriétés élastiques du système.

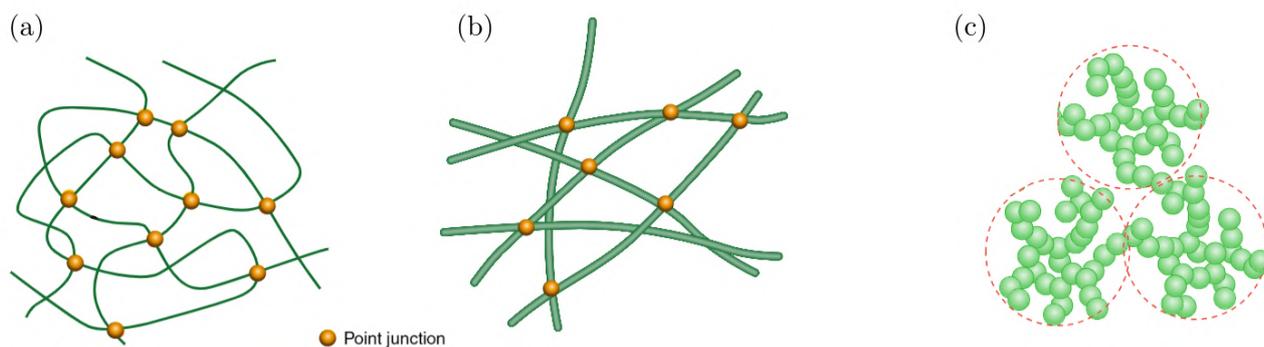


FIGURE 1 – Différents types de gels. (a) et (b) sont des réseaux de polymères de rigidité différente. (c) Agrégation fractale de colloïdes. Extrait de [9].

## 1.2 La carboxyméthylcellulose

Le sujet de mon stage concerne la carboxyméthylcellulose de sodium NaCMC (appelée CMC par la suite), un dérivé de la cellulose. La cellulose (FIGURE 2.b) est un polymère issu du glucose (FIGURE 2.a). Les fonctions alcools au sein des cycles de glucose composant la cellulose peuvent réagir chimiquement avec divers composés, pour remplacer le groupement  $-\text{OH}$  par un groupement  $-\text{OR}$  : on parle alors d'éther de cellulose [10]. La CMC (FIGURE 2.c) est un éther de cellulose avec pour substituant de

1. Pour des raisons entropiques, les chaînes de polymères ne sont pas linéaires (débobinés), mais forment des pelotes aléatoires, en absence d'interactions entre chaînes de polymères.

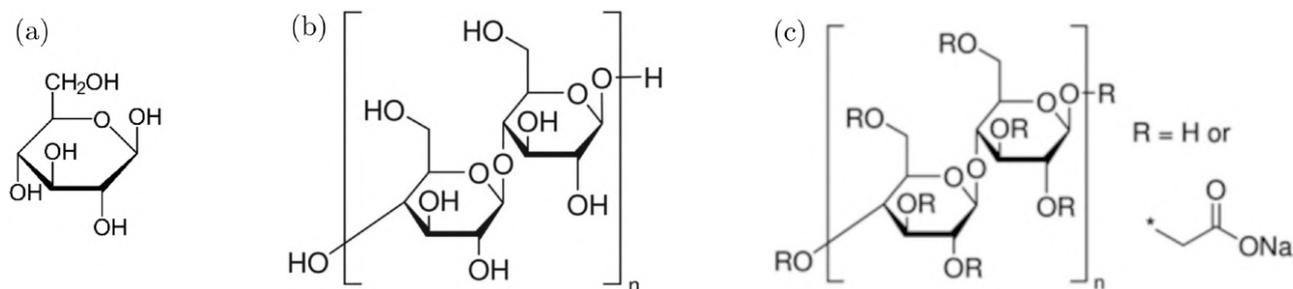


FIGURE 2 – (a) Glucose, monomère utilisé dans la formation de la cellulose (b) Représentation de la cellulose. (c) Représentation de la carboxyméthylcellulose de sodium : il s’agit de cellulose substituée par des groupements acétate de sodium, des chaînes anioniques.

l’acétate de sodium. On peut la fabriquer en faisant réagir de la cellulose et du chloroacétate de sodium ( $\text{NaC}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}$ ) [10]. La CMC est utilisée dans divers domaines comme la conception de résines échangeuses d’ions ou de piles [11, 12]. Il s’agit également d’un agent texturant (appelé E466), utilisé dans l’industrie alimentaire [13] et dans le domaine des cosmétiques [14].

Comme tout polymère, on peut décrire cette molécule comme étant une répétition finie d’une unité appelée monomère (ici un glucose éventuellement substitué). Lorsqu’un polymère est formé de  $n$  unités de répétition, on dit de ce dernier qu’il possède un degré de polymérisation  $DP = n$ . Le degré de polymérisation est directement relié à la masse molaire  $M_w$  du polymère, par la relation (1).

$$M_w = DP \times M_0, \quad \text{avec } M_0 \text{ la masse molaire d’un monomère} \quad (1)$$

Comme évoqué précédemment, la CMC est un éther de cellulose. Avec de l’acétate de sodium comme substituant, cela rend la chaîne anionique, et favorise donc les interactions hydrophiles entre le polymère et le solvant. Plus le polymère sera substitué, plus il sera soluble dans l’eau. On note  $DS$  le degré de substitution du polymère, c’est-à-dire le nombre moyen de groupements substitués par cycle. Pour la CMC, ce nombre est compris entre 0 (dans le cas de la cellulose) et 3 (dans le cas où tous les groupements  $-\text{OH}$  sont substitués). On peut en pratique déterminer le nombre moyen de groupements substitués par cycle par des méthodes de chromatographie [15] ou de spectroscopie [16]. Afin de contrôler les propriétés de ce polymère, on peut jouer sur les paramètres que sont la masse molaire  $M_w$  et le degré de substitution  $DS$  [17]. De plus, si l’on se place en milieu acide, on remplace les groupes carboxylates (ioniques donc très solubles dans l’eau), par des groupes carboxyliques moins hydrophiles, ce qui va favoriser les interactions entre polymères. Les polymères ont alors davantage tendance à se lier entre eux, ce qui modifie la structure interne de la dispersion de ces derniers, et donc les propriétés du système. Cela a contribué à améliorer la performance de certaines piles à base de CMC, qui étaient plus efficaces en milieu acide [18]. Plus récemment, il a été observé que les conditions acides favorisent la formation de gels pour des solutions aqueuses de CMC [19]. En effet, en favorisant les interactions entre polymères, la formation d’un réseau devient possible, et on obtient alors un gel.

### 1.3 Objectifs du stage

Étant donné les possibilités d’utilisation de la CMC, et l’intérêt de travailler en milieu plus acide, il est essentiel de caractériser les différentes phases observées expérimentalement. Le but de mon stage est d’étudier des solutions aqueuses de CMC et leur éventuelle gélification par acidification du milieu. J’ai mis en évidence les conditions pour lesquelles une solution aqueuse de CMC forme un gel. J’ai étudié les propriétés rhéologiques de ces gels et notamment leur dépendance en fonction du pH. J’ai alors dressé un diagramme de phase  $w_{CMC}/\text{pH}$  du système pour comprendre quantitativement l’apparition et les propriétés mécaniques de chaque phase.

## 2 Matériels et méthodes

Cette partie explique d'une part la manière dont les échantillons étudiés ont été conçus. D'autre part, elle introduit les notions expérimentales utilisées au cours du stage. On y retrouvera quelques outils théoriques de compréhension, ainsi que l'ensemble des informations permettant de reproduire les expériences.

### 2.1 Conception des échantillons

#### 2.1.1 Produits utilisés

Au cours de cette étude, la CMC de masse molaire  $M_w = 250 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de degré de substitution  $DS = 0.9$  a été utilisée. Les solutions acides ont été conçues à partir d'acide chlorhydrique HCl de concentration molaire  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ou à partir d'acide chlorhydrique HCl dit à « 37% en masse » (soit environ  $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). De manière systématique, l'acide à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  était utilisé. L'acide à  $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , plus concentré, n'a été utilisé que pour étudier des échantillons avec un pH faible (inférieur à 3), qui n'auraient pas pu être atteint autrement. Ces composés ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. De l'eau Milli-Q a également été utilisée pour préparer les solutions.

#### 2.1.2 Échantillons réalisés

Afin de faciliter la conception des échantillons, des solutions « mères » sont préparées en amont, constituée de CMC et d'eau Milli-Q. La masse des deux espèces est mesurée avec précision pour avoir un pourcentage massique en CMC bien défini, comme dans l'expression (2).

$$w_{\text{CMC}} = \frac{m(\text{NaCMC})}{m_{\text{tot}}} = \frac{m(\text{NaCMC})}{m(\text{NaCMC}) + m_{\text{eau}}} \quad (2)$$

Compte tenu de la viscosité élevée des solutions mères, l'étape de mélange était la plus délicate. Les bouteilles contenant ces solutions mères ont été mise sous agitation mécanique (i.e., sur plaque vibrante) jusqu'à obtention d'une solution visuellement homogène<sup>2</sup>. Des séries d'échantillons à concentration massique fixée en CMC ont ensuite été réalisées, en diluant une portion de ces solutions mères avec des solutions plus ou moins acides. Par exemple, pour effectuer une série à 3% en masse à partir d'une base à 4% en CMC, j'ai dilué d'un facteur 4/3 la solution mère, avec des solutions de concentration variable en  $\text{H}^+$ . Après ajout d'acide, les solutions sont mélangées à l'aide d'un mélangeur à rouleaux pendant 1 à 3 jours.

Les échantillons conçus couvrent une gamme de pH de 0 (pour les mélanges les plus acides) à 6.7 sans ajout d'acide, et ont une concentration massique en CMC allant de 1% à 4.5%. On caractérisera par la suite l'ensemble des échantillons par les valeurs de la masse (en pourcentage massique) et du pH. Le pH de chacun des échantillons a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Metler Toledo, étalonné au préalable à l'aide de solutions tampons (pH = 2, 4.1 et 7).

### 2.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode de spectroscopie électronique non destructive. Elle consiste à envoyer un faisceau lumineux d'intensité donnée  $I_0$  et de longueur d'onde connue, sur un échantillon contenu dans une cuve de 10 mm (en quartz dans notre étude), et à mesurer l'intensité de la lumière  $I$  en sortie de la cuve en fonction de la longueur d'onde. On définit par la suite l'absorbance de l'échantillon par la formule  $A = -\log_{10}(I/I_0)$ .

Un spectroscope SAFAS UVmc1 a été utilisé. Le suivi des échantillons consiste en une mesure d'absorbance suivant un balayage de la longueur d'onde, de 200 à 1000 nm. De l'eau Milli-Q a été utilisée en guise de blanc. Seuls certains échantillons ont été étudiés par le biais de cette méthode avec

---

2. Pour les solutions les plus concentrées (5 % en masse), il fallait environ 2 semaines pour atteindre ce stade.

pour but de mieux appréhender leur turbidité<sup>3</sup>. En effet, certains échantillons présentent visuellement une turbidité plus marquée que d'autres (FIGURE 17), d'où l'intérêt de quantifier cette distinction, ce que nous ferons dans la section 3.7.

## 2.3 Rhéométrie

### 2.3.1 Matériel utilisé

J'ai utilisé un rhéomètre à contrainte imposée MCR 301 (Anton Paar) pour étudier la rhéologie des solutions de CMC. Ce dernier comprend un module Peltier assurant une thermorégulation de l'échantillon étudié, avec une précision de l'ordre de  $10^{-2}$  K. On peut retrouver un schéma de rhéomètre sur la FIGURE 3. La géométrie utilisée est un cône-plan constitué d'un plan inférieur sablé (avec une rugosité de l'ordre du micron) et d'un cône rugueux de diamètre 50 mm, d'angle  $2^\circ$ , et de troncature  $211 \mu\text{m}$ <sup>4</sup>. La géométrie cône-plan est pertinente dans notre étude pour s'assurer que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est homogène au sein de l'échantillon (à l'inverse d'une géométrie plan-plan pour laquelle le taux de cisaillement varie de zéro en son centre à la valeur maximale en périphérie du plan). Choisir une géométrie sablée dont la rugosité est de l'ordre du micron a permis de limiter le glissement des échantillons dans l'entrefer ce qui fausserait les mesures [20].

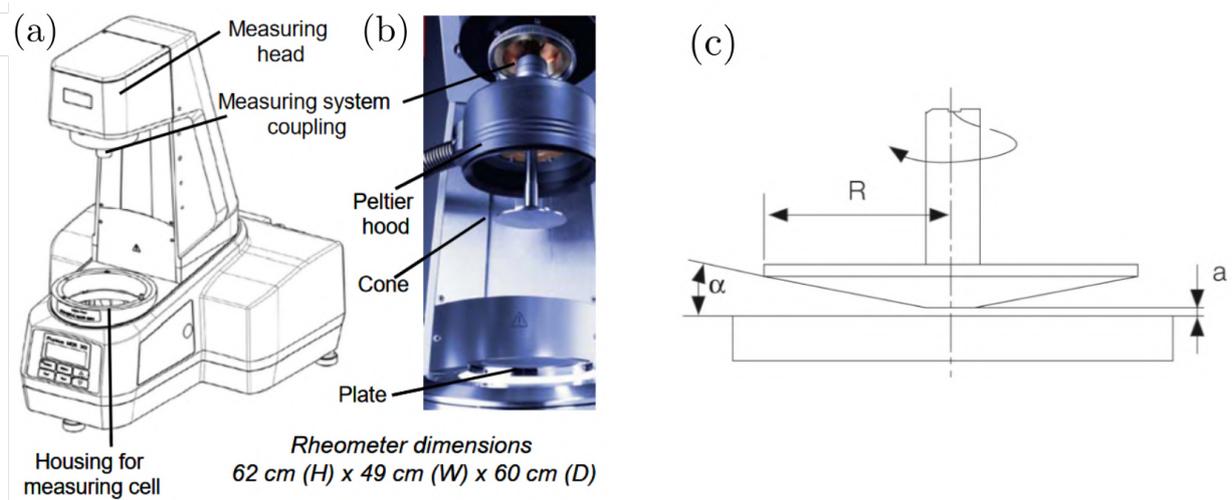


FIGURE 3 – (a) Schéma d'un rhéomètre. (b) Photo détaillée du dispositif de mesure d'un rhéomètre. Extraits de [21] (c) Géométrie cône-plan utilisée dans le cadre de notre étude, avec  $R = 25 \text{ mm}$ ,  $a = 211 \mu\text{m}$  et  $\alpha = 2^\circ$ .

### 2.3.2 Fonctionnement

En pratique, un rhéomètre applique un couple  $T$  sur l'échantillon et mesure un déplacement angulaire  $\theta$  (ou une vitesse angulaire  $\dot{\theta}$ ), ou vice-versa. Ces grandeurs sont directement reliées à la géométrie utilisée pour cisailer l'échantillon. On introduit alors respectivement la contrainte de cisaillement  $\sigma$  et la déformation  $\gamma$  (et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ ), des grandeurs génériques qui permettent de s'affranchir de la géométrie du système. On peut ainsi imposer un cisaillement continu à l'échantillon, et mesurer la viscosité de ce dernier définie comme  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$ . On peut aussi étudier la réponse de l'échantillon à une déformation ou une contrainte oscillante. Ainsi, en imposant une déformation oscillante sinusoïdale de

3. La turbidité désigne la présence de particules dispersées dans un système qui ont une taille leur permettant de diffuser ou réfléchir la lumière.

4. La troncature d'une géométrie cône-plan correspond à la hauteur du cône qui est tronquée pour éviter les frottements solides qu'il y aurait si le cône touchait le plan inférieur.

faible amplitude  $\gamma_0$  et de pulsation  $\omega$ , comme dans l'expression (3), l'échantillon exerce en retour sur la géométrie une contrainte de cisaillement sinusoïdale d'amplitude  $\sigma_0$  et déphasée d'une quantité  $\delta$ , ne dépendant que de  $\omega$  (4).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0(\omega) \sin[\omega t + \delta(\omega)] \quad (4)$$

Pour un solide idéal,  $\delta = 0$ , alors que pour un liquide newtonien,  $\delta = \pi/2$ . Dans un matériau viscoélastique,  $\delta$  prend une valeur arbitraire entre ces deux limites. En développant l'expression (3), on obtient l'équation (5)

$$\sigma(t) = \gamma_0[G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (5)$$

où l'on introduit deux coefficients  $G'$  et  $G''$  ( $[G'] = [G''] = \text{Pa}$ ), respectivement définis comme  $G'(\omega) = \sigma_0/\gamma_0 \cos(\delta(\omega))$  le module élastique et  $G''(\omega) = \sigma_0/\gamma_0 \sin(\delta(\omega))$  le module visqueux [1]. Ces coefficients caractérisent la réponse linéaire de l'échantillon, et sa tendance à se comporter davantage comme un solide ( $G' > G''$ ) ou un liquide ( $G' < G''$ ). Enfin, pour quantifier les contributions relatives de  $G'$  et de  $G''$  au sein de nos échantillons, on introduit la grandeur d'intérêt  $G''/G' = \tan \delta$ , appelée facteur de perte.

### 2.3.3 Protocoles réalisés

Chaque échantillon est étudié à l'aide du protocole suivant effectué à la température de 22 °C :

- **Pré-cisaillement** : l'échantillon est cisailé à  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  pour démarrer chaque expérience dans un même état reproductible. On peut donc s'affranchir de l'impact de l'étape de chargement de l'échantillon dans l'entrefer du rhéomètre.<sup>5</sup>
- **Balayage temporel** : on effectue une mesure sous déformation oscillante, avec une fréquence  $f = 1 \text{ Hz}$  et une amplitude de déformation  $\gamma_0 = 1\%$ , pour rester dans le domaine linéaire de déformation, durant 20 minutes. Cela permet d'observer la dynamique de reprise des propriétés viscoélastiques du matériau. Cette étape permet d'atteindre un état stationnaire.
- **Balayage fréquentiel** de 16 points, de  $f = 10 \text{ Hz}$  à  $f = 0.01 \text{ Hz}$ , sous déformation oscillante d'amplitude  $\gamma_0 = 1\%$ , afin de mesurer le spectre viscoélastique du matériau, soit  $G'$  et  $G''$  vs  $f$ .
- **Balayage en amplitude** de  $\gamma_0 = 0.01\%$  à  $\gamma_0 = 3000\%$  sous déformation oscillante à une fréquence  $f = 1 \text{ Hz}$ , dans le but de sonder la transition entre les régimes de déformation linéaire et non linéaire.
- **Courbe d'écoulement** : rampe décroissante puis croissante de taux de cisaillement de  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$  à  $0.01 \text{ s}^{-1}$  puis retour à  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ . On mesure 7 points par décade, avec un intervalle de temps de 10 secondes entre chaque mesure. Cette étape nous permet de déterminer les propriétés d'écoulement stationnaire de l'échantillon, et la présence éventuelle d'une hystérèse.

## 2.4 Résonance magnétique nucléaire - relaxométrie

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique non destructive utile dans de nombreux domaines [22, 23]. Dans le cadre de notre étude, je me suis intéressé à la relaxation des spins de protons au sein de mes échantillons, qui est caractéristique de la structure du système [24].

Une machine de la marque Bruker a été utilisée lors des manipulations dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la FIGURE 4. Il consiste à imposer un champ magnétique  $\vec{B}_0$  longitudinal qui oriente les spins des protons selon l'axe de ce champ. En pratique, les spins des protons vont avoir un mouvement de précession autour de cet axe. C'est pourquoi on distingue l'aimantation longitudinale  $M_z$  (dans l'axe de  $\vec{B}_0$ ) de l'aimantation transversale  $M_{xy}$ , qui est à l'échelle du proton une aimantation qui tourne au sein du plan transversal. À l'échelle de la structure, les spins de protons précessent, mais

5. Pour éviter que certains échantillons ne s'échappent de l'entrefer du rhéomètre à cause d'un cisaillement trop intense, ils ont subi un pré-cisaillement de  $20 \text{ s}^{-1}$  seulement. En pratique, cela concerne les échantillons qui forment des gels, de module élastique  $G' > 30 \text{ Pa}$ .

ne le font pas en phase. Ils tournent autour de  $\vec{B}_0$  à une fréquence proche de la fréquence dite de Larmor : il y a donc une aimantation longitudinale mais l'aimantation moyenne transversale est nulle. En revanche, si l'on introduit une perturbation transversale, ici un second champ magnétique  $\vec{B}_1$  tournant, alors les spins vont se mettre à précesser en phase et cela va induire une aimantation transversale  $M_{xy}$  non nulle [25]. Dans le cadre de notre étude, on s'intéresse au temps qui est nécessaire pour que ces protons se déphasent à nouveau après arrêt du champ  $\vec{B}_1$ . Ce temps de relaxation est couramment appelé  $T_2$  dans la littérature, et varie de la dizaine de millisecondes à la dizaine de secondes pour des systèmes composés de polymères ou de suspensions colloïdales [26, 27]. En pratique, chaque système peut avoir des temps de relaxation courts et élevés, en fonction de la concentration en polymère, en colloïde, en additifs, etc. Dans le cas des chaînes de CMC en solution aqueuse, le temps  $T_2$  diminuerait lorsque les chaînes de polymère entrent en interaction attractive et que la structure se rigidifie [28, 29]. Ce temps caractéristique dépendrait alors fortement de la concentration en polymère, mais aussi du pH.

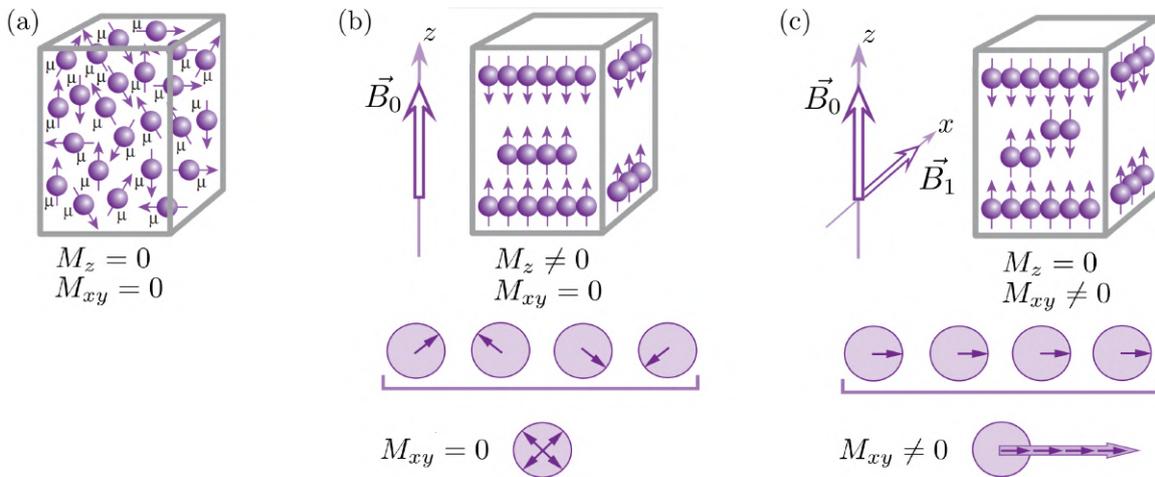


FIGURE 4 – (a) État du système au repos : il n'y a a priori pas d'aimantation au sein de la structure ( $\mu$  représente le moment dipolaire d'un spin). (b) On introduit un champ magnétique  $\vec{B}_0$  longitudinal : les spins des protons s'orientent dans la direction de  $\vec{B}_0$ , la majorité sont également dans le même sens. On a alors une aimantation suivant l'axe  $z$ . (c) On introduit un champ magnétique  $\vec{B}_1$  orthogonal à  $\vec{B}_0$ , et qui tourne dans ce plan orthogonal. Les spins de protons rentrent en phase et on observe une aimantation dans le plan  $xy$ . Schéma adapté de [25].

### 3 Résultats

Cette partie présente les principaux résultats obtenus dans le cadre de mon stage. On y retrouvera dans un premier temps quelques expériences préliminaires permettant de vérifier la pertinence de ce que l'on mesure dans notre système. Par la suite, nous détaillerons les résultats ayant permis de caractériser plus finement notre système de CMC en solution aqueuse.

#### 3.1 Étude rhéologique préliminaire

##### 3.1.1 Reprise des échantillons

J'ai dans un premier temps étudié mes échantillons par le biais de la rhéométrie, en utilisant le protocole détaillé dans la section 2.3.3. Pour m'affranchir de l'influence du chargement de l'échantillon dans l'entrefer du rhéomètre, j'effectue un pré-cisaillement. La seconde étape, le balayage temporel à amplitude et fréquence d'oscillation constante, permet d'observer la reprise de l'échantillon, c'est-à-dire l'évolution de ses propriétés viscoélastiques au cours du temps suite à ce pré-cisaillement. Cette reprise se fait suivant un temps variable selon les systèmes, et peut par exemple aller de l'ordre de la seconde à plusieurs jours, sans être exhaustif [30].

On peut observer cette dynamique de reprise pour 3 échantillons à 3% en masse, de pH différents sur la FIGURE 5. Dans le cas d'un gel, on observe le temps nécessaire pour qu'il se forme à nouveau, soit le croisement de  $G'$  et de  $G''$ . Ce temps de reprise du gel est inférieur ou égal à 10 secondes. De plus, que l'échantillon soit un gel ou un liquide viscoélastique, on remarque que les modules élastique et visqueux atteignent un état stationnaire au bout de 20 à 30 secondes.<sup>6</sup>

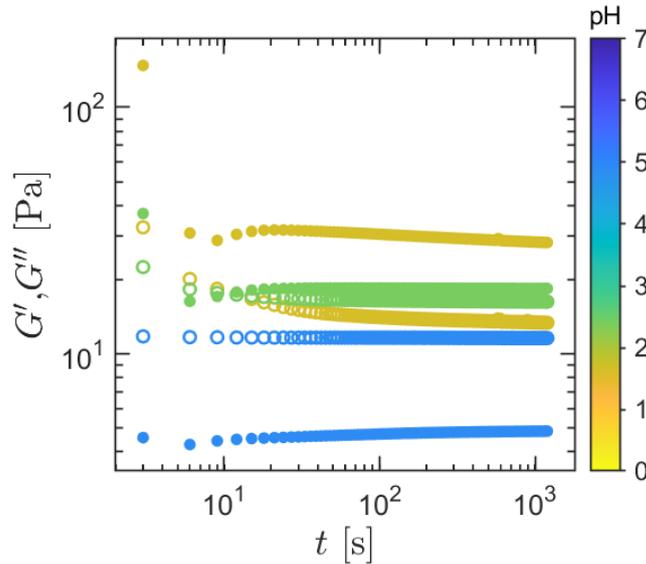


FIGURE 5 – Balayage temporel ( $\gamma_0 = 1\%$ ,  $f = 1$  Hz) de quelques échantillons âgés d'environ 10 jours, à 3% en CMC, de pH valant 1.6, 2.4 et 4.9. On observe une reprise de la structure de l'ordre de la dizaine de secondes en mesurant le module élastique  $G'$  ( $\bullet$ ) et le module visqueux  $G''$  ( $\circ$ ).

##### 3.1.2 Reproductibilité des expériences

Avant de poursuivre les expériences de manière plus approfondie, la question de la reproductibilité des expériences s'est posée. En effet, on sait que la quantité de produit introduite dans l'entrefer lors du chargement est cruciale [31]. On se demande donc légitimement si deux expériences *a priori* identiques

6. L'état est dit stationnaire puisque l'on n'observe pas d'évolution au cours de l'expérience (sur 20 minutes), mais cela ne certifie pas pour autant que la microstructure de l'échantillon n'évolue rigoureusement plus.

donnent vraiment des résultats concordants ou non. Dans cette optique, 2 types d'expériences ont été réalisés. D'une part, j'ai répété trois fois le même test sur un échantillon chargé en amont dans l'entrefer de la géométrie du rhéomètre. D'autre part, j'ai effectué ces tests en changeant d'échantillon entre chaque test. Dans les deux cas, chaque test comprend les deux premières étapes du protocole défini plus haut (section 2.3.3) : un pré-cisaillement suivi d'un temps de reprise. La FIGURE 6 présente les résultats lors de la reprise. On remarque sur la FIGURE 6.a qu'effectuer le protocole rhéologique à plusieurs reprises sur le même chargement a une influence sur les caractéristiques du gel. En pratique, on observe une diminution de 3 à 5 pascals du module élastique  $G'$  et une diminution du module visqueux de l'ordre du pascal à chaque itération du protocole.<sup>7</sup> Cela pourrait être dû à une éventuelle corrosion de la géométrie [32]. En effet, lors du nettoyage des plaques, les échantillons ont eu une légère couleur bleue, suggérant une réaction d'oxydoréduction. En revanche, si l'on renouvelle le chargement dans l'entrefer, on observe sur la FIGURE 6.b que les courbes sont confondues : on obtient les mêmes résultats. Les expériences sont donc reproductibles pour notre système, à condition de renouveler le chargement à chaque test. L'origine de la diminution des modules à chaque itération du protocole en laissant le même chargement dans l'entrefer ne sera pas développée dans le cadre de notre étude. Toutes les mesures qui suivront ont été réalisées avec un chargement « neuf » dans l'entrefer de la géométrie du rhéomètre.

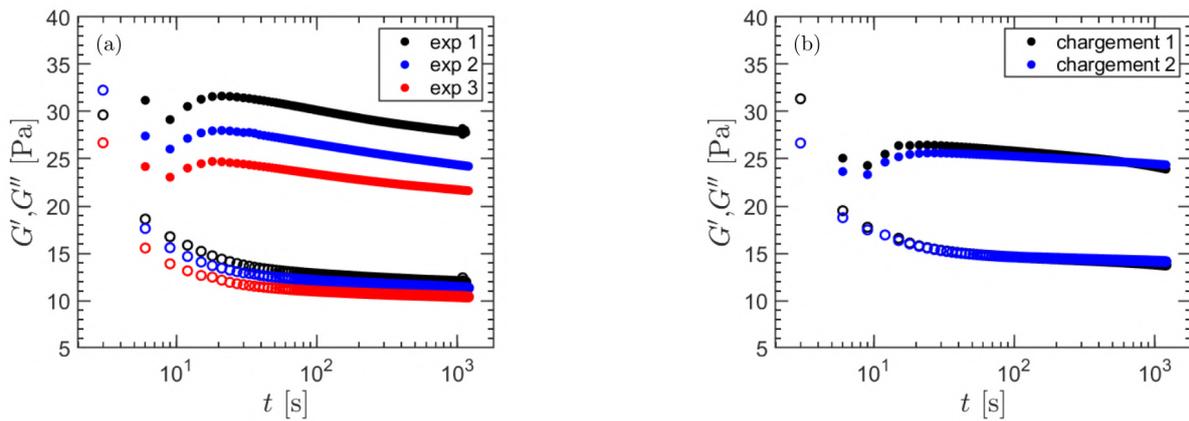


FIGURE 6 – (a) Reprise d'un échantillon (sous déformation oscillante,  $\gamma_0 = 1\%$ ,  $f = 1$  Hz) dont le protocole rhéologique a été réalisé 3 fois consécutivement, pré-cisailés durant 60 secondes à  $\dot{\gamma} = 50$  s<sup>-1</sup>. (b) Reprise d'un échantillon (sous déformation oscillante,  $\gamma_0 = 1\%$ ,  $f = 1$  Hz) dont le chargement a été renouvelé entre les deux expériences. On mesure  $G'$  (●) et  $G''$  (○) au cours du temps. Les résultats sont reproductibles seulement en renouvelant le chargement dans l'entrefer du rhéomètre.

### 3.1.3 Impact de la concentration en acide

Une fois assuré que nos mesures étaient bien pertinentes et exploitables, différentes séries d'échantillons ont été réalisées. Pour des concentrations en CMC supérieures ou égales à 4%, il a été nécessaire, comme évoqué dans la section 2.1.1, d'utiliser un acide plus concentré pour atteindre des valeurs de pH inférieures à 3. On doit cependant s'assurer que la concentration de l'acide n'a pas d'importance quant aux propriétés des solutions ou du gel obtenu.

Pour cela, deux échantillons de concentration [CMC] = 3 % ont été réalisés. Pour le premier échantillon, la bouteille d'acide chlorhydrique à 1 mol · L<sup>-1</sup> a été utilisée. Pour le second, on a utilisé l'acide à 12 mol · L<sup>-1</sup> que l'on a dilué pour mettre sensiblement la même quantité d'acide dans chacun des deux échantillons. Afin de s'assurer que les échantillons sont bien semblables, leur pH a été mesuré au cours du temps. On peut ainsi remarquer sur la FIGURE 7 que le pH des deux échantillons est comparable et constant au cours du temps : on peut donc comparer ces deux échantillons.

7. Le facteur de perte  $\tan \delta$  est inchangé, on a donc la même diminution relative des modules élastique et visqueux.

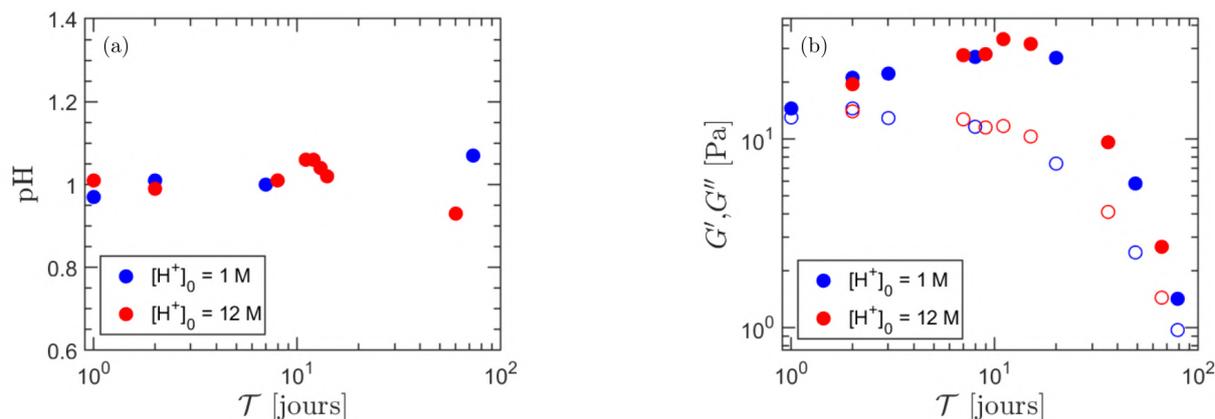


FIGURE 7 – Suivi temporel du pH et des propriétés viscoélastiques des échantillons à 3% en CMC formulés avec deux acides chlorhydrique différents. (a) Le pH ne semble pas varier au cours du temps, il est bien défini et semblable pour les deux échantillons. (b)  $G'$  (•) et  $G''$  (◦) évoluent suivant la même dynamique peu importe l'acide utilisé. La mesure est réalisée à 1 Hz, dans le régime de déformation linéaire.

Sur cette même figure, on représente les valeurs de  $G'$  et  $G''$  à différents âges d'échantillons, mesurées à une fréquence  $f = 1$  Hz.<sup>8</sup> On observe par ailleurs que l'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction de l'âge de l'échantillon suit sensiblement la même dynamique, indépendamment de la nature de l'acide utilisé pour préparer l'échantillon. On peut donc en déduire que l'acide employé lors de la formulation des échantillons n'a pas d'influence sur la microstructure du gel, et que seule la donnée en pH sera importante pour distinguer deux échantillons de même concentration en CMC.

### 3.1.4 Vieillessement des échantillons

Quelques jours après la formulation des premiers échantillons, j'ai constaté un changement qualitatif de leur propriétés rhéologiques, en retournant la bouteille qui les contient. Je me suis donc demandé si les propriétés rhéologiques des échantillons étaient fonction de l'âge de l'échantillon.

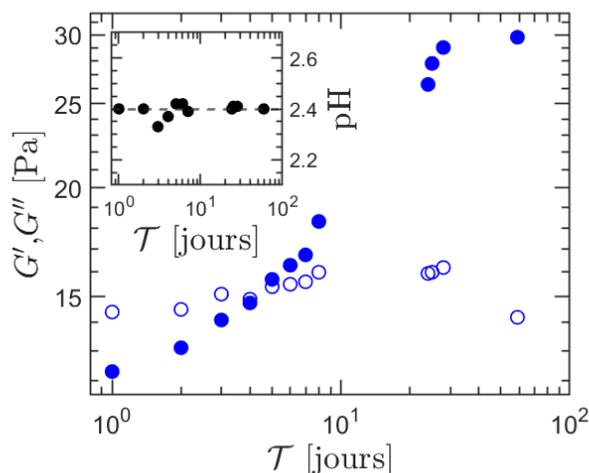


FIGURE 8 – Suivi temporel de  $G'$  (•) et de  $G''$  (◦) d'un échantillon à 3% en CMC et pH = 2.4. Le module visqueux est constant sur 60 jours de l'ordre de 15 Pa, mais le module élastique  $G'$  augmente d'environ 12 Pa à environ 30 Pa, où il semblerait y avoir une valeur plateau.

8. En pratique, on a recueilli la valeur de  $G'$  et de  $G''$  sur le plateau de déformation linéaire d'un graphe de balayage en amplitude, comme sur la [FIGURE 13.a](#)

Ainsi, j'ai suivi d'une part l'évolution temporelle des solutions acides, dont les résultats sont présentés dans la [FIGURE 7](#), déjà évoqués précédemment, mais aussi d'autre part un échantillon composé à 3 % en masse de CMC, et de pH valant 2.4. On a recueilli les valeurs de  $G'$  et de  $G''$  de manière analogue à la [section 3.1.3](#). Les données sont présentées sur la [FIGURE 8](#), où l'on observe que le pH et le module visqueux  $G''$  ne varient pas au cours du temps, contrairement au module élastique  $G'$  qui est passé de 12 à 30 pascals en 3 semaines. Il semble avoir atteint un palier concernant sa valeur de module élastique  $G'$ . Les propriétés viscoélastiques des échantillons dépendent donc grandement de l'âge de l'échantillon. Cependant, les échantillons n'évoluent pas de la même façon, on doit donc choisir une base arbitraire pour les comparer. On choisira de les comparer à un âge donné, en pratique de l'ordre de 7 à 11 jours.

## 3.2 Établissement d'un diagramme de phase

### 3.2.1 Distinction des différentes phases du système

Une des motivations de cette étude est de distinguer les différentes phases du système, puis de comprendre et distinguer le comportements de nos échantillons. Ainsi, on se propose de construire un diagramme de phase en fonction de la concentration en CMC et du pH. On va se pencher sur l'étude détaillée des spectres en fréquence ([FIGURE 9.a](#)), en particulier dans la limite des basses fréquences qui correspondent au comportement des échantillons à temps long. Si on observe un palier du module élastique à basse fréquence tel que  $G' > G''$ , alors l'échantillon se comporte essentiellement comme un solide viscoélastique : il s'agit d'un gel. De manière équivalente on peut comparer le facteur de perte  $\tan \delta = G''/G'$  à 1 dans la limite des basses fréquences : si  $\tan \delta < 1$ , alors l'échantillon est un gel. L'ensemble des données correspondant à une concentration de 3 % en CMC sont regroupées sur la [FIGURE 9.b](#). On constate que le facteur de perte  $\tan \delta$  est inférieur à 1 dans la limite des basses fréquences pour les échantillons de pH inférieur à 2.5, ce qui indique que ces échantillons sont des gels.

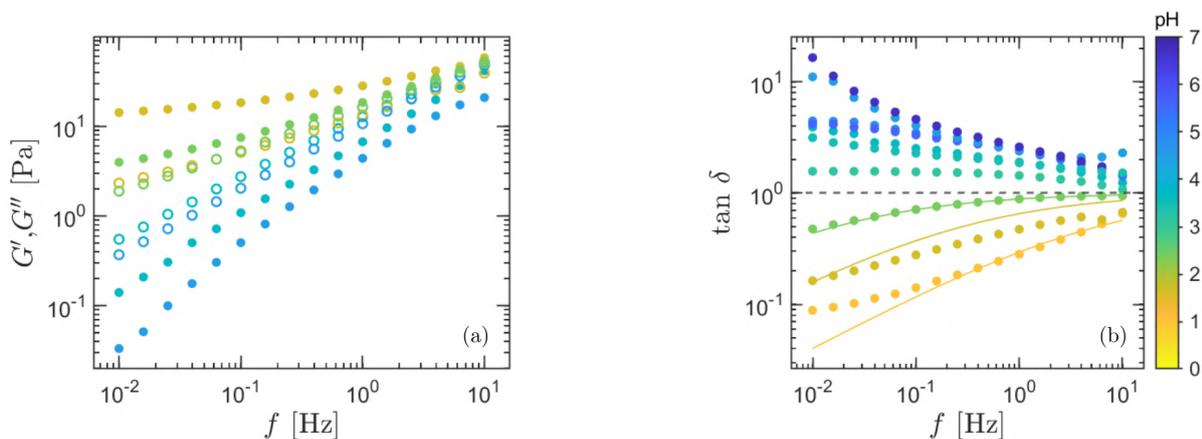


FIGURE 9 – (a) Balayage en fréquence pour une déformation de faible amplitude ( $\gamma_0 = 1\%$ ) pour une série d'échantillons contenant 3% de CMC et dont le pH varie de 1.6 à 4.5. On distingue 2 comportements : soit  $G'$  ( $\bullet$ ) et  $G''$  ( $\circ$ ) sont des droites en échelle logarithmique (pour les cas liquides viscoélastique), soit le module élastique  $G'$  tend vers une valeur finie à basse fréquence (pour les gels). (b) Évolution de  $\tan \delta$  sur une série à 3% en CMC. On considère qu'un échantillon est un gel si  $\tan \delta < 1$  dans la limite des basses fréquences. L'évolution de  $\tan \delta$  a été modélisée (courbe pleine) dans le cas des gels par le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire, étudié dans la [section 3.3](#).

### 3.2.2 Diagramme de phase des solutions aqueuses de CMC en milieu acide

En généralisant l'étude de ce critère à l'ensemble des échantillons, on obtient la [FIGURE 10](#), qui illustre le diagramme de phase de nos solutions aqueuses de CMC en fonction de la concentration en polymère et du pH. Ce diagramme a été réalisé pour des échantillons âgés de 8 à 11 jours. On y

observe d'une part qu'il n'y a pas de gel formé en dessous d'une certaine concentration en CMC (ici 1.6%) : il n'y a pas assez de chaînes de polymère pour former un réseau percolé, quelles que soient les conditions d'acidité de l'échantillon. Au-delà de cette concentration limite et sans ajout d'acide, les solutions aqueuses de CMC sont des liquides viscoélastiques. En acidifiant le milieu, il est possible de former un gel : l'acide dans le milieu va réduire les interactions hydrophiles entre les chaînes, et favoriser la formation d'un réseau percolé. De plus, on observe que plus la concentration en polymère est élevée, moins il est nécessaire d'acidifier la solution pour obtenir un gel. Enfin, dans les cas des échantillons les plus acides ( $\text{pH} \approx 0$ ), ceux-ci ne sont ni gels, ni même des liquides viscoélastiques : ce sont des liquides newtoniens ( $\star$ ) de viscosité constante, de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa.s. Cette viscosité ne varie pas entre un échantillon à 2% et à 3% en CMC, on peut donc supposer que la concentration en CMC ne joue pas un rôle prépondérant au sein de ces solutions. En effet,  $G' = 0$  pour ces échantillons, et leur viscosité est constante (voir ANNEXE A). On peut expliquer ce cas particulier en considérant qu'il y a une forte dégradation des chaînes de polymère lorsque le milieu est très acide [33]. On aurait donc réduit la taille des chaînes de polymère, et il ne serait plus possible de former un réseau percolé dans ces conditions. Cela fait écho à l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  de la FIGURE 7.b en fonction de l'âge de l'échantillon. En effet, on a obtenu pour 3% en masse et  $\text{pH} = 1$  un gel, mais dont les modules diminuent grandement dans le temps. Après 10 jours, on a  $G' \approx 3G''$ , avec  $G'' \approx 10$  Pa, mais après 80 jours, on retrouve  $G' \approx 1.5G''$ , avec  $G'' \approx 1$  Pa. On peut donc se demander si les propriétés viscoélastiques de ces échantillons sont susceptibles d'évoluer au point où le module élastique devienne plus petit que le module visqueux, se transformant ainsi en liquide viscoélastique, voire même en liquide newtonien si  $G'$  finit par valoir 0. Dans ce cas, la dégradation des chaînes de polymères suivrait une cinétique différente en fonction du pH : lente pour des  $\text{pH} \geq 1$  avec un temps caractéristique d'au moins 4 semaines, et rapide, i.e., dégradation complète en moins d'une semaine dès que le pH s'approche de 0.

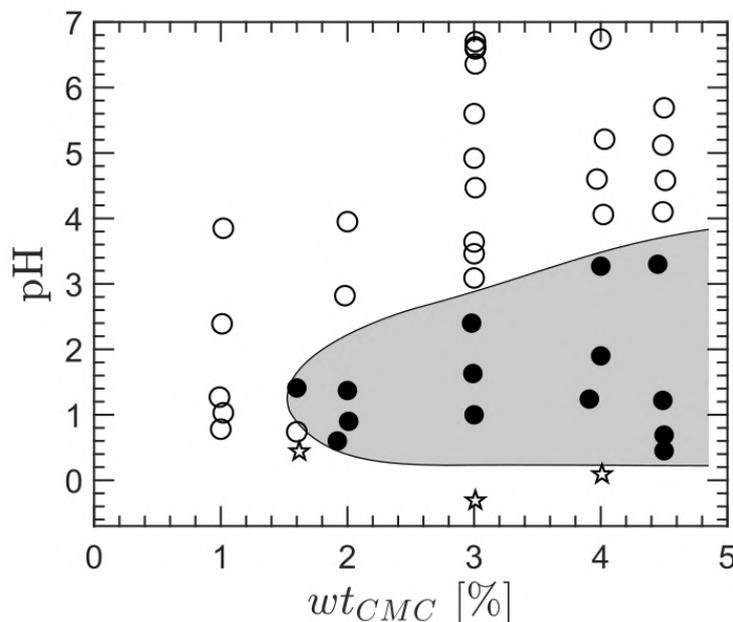


FIGURE 10 – Diagramme de phase de la CMC en solution aqueuse en fonction de la concentration massique et de son pH. On y représente les liquides viscoélastiques ( $\circ$ ), les gels ( $\bullet$ ) et les liquides newtoniens ( $\star$ ). La zone de gélification des échantillons est grisée. Diminuer le pH favorise la formation d'un gel à partir d'une concentration minimale en CMC de 1.6%. Pour les échantillons les plus acides, on observe une rhéologie de liquide newtonien (sans élasticité au sein du système) que l'on attribue à la dégradation irréversible des chaînes de polymère [33].

### 3.3 Propriétés viscoélastiques dans le régime linéaire : Modèle de Kelvin-Voigt Fractionnaire

#### 3.3.1 Description théorique du modèle

Les gels possèdent un plateau du module élastique à basses fréquences sous déformation oscillante de faible amplitude, comme évoqué dans la [section 3.2](#). Il existe de nombreux modèles constitutifs pour la représentation des systèmes viscoélastiques [34]. J'ai choisi d'utiliser un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire (noté KVF par la suite) dans notre étude, car il est bien adapté à l'étude des solides viscoélastiques. Il est composé d'un ressort élastique (de module  $G_0$ ) en parallèle avec un élément fractionnaire connu sous le nom anglais « spring-pot » (de quasi-propiété  $\mathbb{V}$ , avec  $[\mathbb{V}] = \text{Pa}\cdot\text{s}^\alpha$ ) dont les relations constitutives sont respectivement les suivantes :

$$\sigma(\text{ressort}) = \sigma_r = G_0\gamma \quad (6)$$

$$\sigma(\text{spring-pot}) = \sigma_s = \mathbb{V} \frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} \quad (7)$$

Pour bien comprendre le sens physique de l'élément fractionnaire, examinons deux limites. Si  $\alpha = 0$ , le spring-pot se comporte comme un ressort, alors que pour  $\alpha = 1$ , celui-ci se comporte comme un piston, et dans ce cas, l'association avec un ressort correspond au modèle de Kelvin-Voigt classique, avec un ressort et un amortisseur visqueux en parallèle [35]. En pratique, l'exposant  $\alpha$  utilisé pour décrire le comportement de nos échantillons prendra des valeurs intermédiaires entre 0 et 1. Un schéma du modèle de KVF est représenté sur la [FIGURE 11.a](#). L'avantage de ce modèle est de pouvoir décrire de manière compacte une réponse rhéologique linéaire en loi de puissance. En effet, les matériaux viscoélastiques, en particulier les gels, admettent une réponse viscoélastique en loi de puissance due à leur microstructure complexe [36, 37]. La contrainte de cisaillement  $\sigma$  qui s'applique sur le système vérifie l'expression (8). Dans le cas d'une déformation oscillante de pulsation  $\omega$ , on peut passer dans l'espace fréquentiel par transformée de Fourier, et obtenir l'expression (9).

$$\sigma = \sigma_r + \sigma_s = G_0\gamma + \mathbb{V} \frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} \quad (8)$$

$$\sigma^* = [G_0 + \mathbb{V}(i\omega)^\alpha] \gamma^* \quad (9)$$

La description mathématique du modèle est davantage détaillée en [ANNEXE B.1](#), et mène au système d'équations (10) et (11), d'où découle deux grandeurs caractéristiques : une pulsation, notée  $\omega_0$  et homogène à l'inverse d'un temps<sup>9</sup> et un module,  $G_0$ , qui est le module du ressort.

$$\begin{cases} G' = G_0 + \mathbb{V}\omega^\alpha \cos(\alpha \frac{\pi}{2}) = G_0 \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^\alpha \cos(\alpha \frac{\pi}{2}) \right], & \text{avec } \omega_0 = \left( \frac{G_0}{\mathbb{V}} \right)^{1/\alpha} \\ G'' = \mathbb{V}\omega^\alpha \sin(\alpha \frac{\pi}{2}) \end{cases} \quad (10)$$

$$\quad (11)$$

#### 3.3.2 Applications du modèle KVF et résultats

Ce modèle a été appliqué à l'ensemble des échantillons de la phase gel du diagramme de phase. On peut voir un exemple d'application de ce modèle pour ajuster le spectre viscoélastique d'un gel contenant 3% de CMC sur la [FIGURE 11.a](#). Le modèle permet d'évaluer  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence, mais la courbe modélisée de  $\tan \delta$  s'éloigne des valeurs réelles mesurées lorsque le pH est inférieur à 1.6 (seulement pour les gels de la série à 3% en CMC), comme on peut le voir sur la [FIGURE 9.b](#). Ce modèle est donc a priori moins robuste à bas pH. Pour les différentes modélisations des spectres fréquentiels des gels par le modèle KVF, j'ai fixé le coefficient  $\alpha$  à 0.5. Cette pente de 0.5 semble bien représenter la dépendance en fréquence des gels. Cette dépendance reste vérifiée à différentes concentrations (voir [ANNEXE B.2](#)). La [FIGURE 11.b](#) indique les valeurs des coefficients  $G_0$  et  $\omega_0$  obtenus par le biais de cette modélisation en fonction du pH, pour la série d'échantillons à 3%

9. Si le système modélisé est excité à une pulsation plus petite que  $\omega_0$ , alors il sera sous forme de gel.

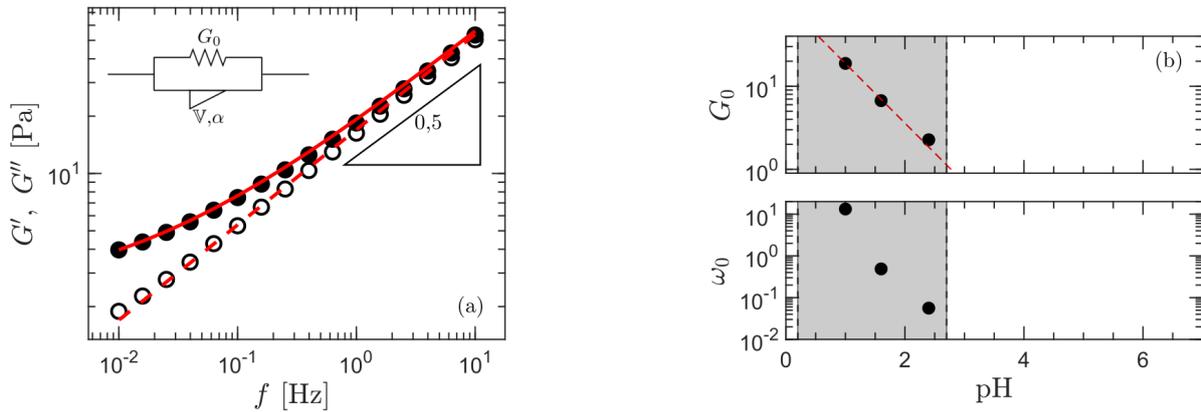


FIGURE 11 – (a) Modélisation du spectre fréquentiel  $G'$  ( $\bullet$ ) et  $G''$  ( $\circ$ ) d'un gel (3% en CMC, pH = 2.4) par le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire représenté en insert et d'équation (8). On a fixé  $\alpha = 0,5$  pour modéliser la courbe. (b) Évolution des paramètres  $G_0$  et  $\omega_0$  du modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire en fonction du pH, pour une série à 3% en CMC.  $G_0$  est modélisé par une loi exponentielle décroissante, tracée en pointillés rouges, d'équation  $98 \exp(-1.65\text{pH})$ . La zone grisée correspond à la zone où les gels se forment à cette concentration.

en CMC. On constate une diminution des deux paramètres  $G_0$  et  $\omega_0$  en fonction du pH. Par ailleurs,  $G_0$  semble linéaire en échelle lin-log, il suivrait donc une décroissance exponentielle en fonction du fonction du pH. En effectuant une modélisation par une loi exponentielle, on trouve que les points expérimentaux obtenus suivraient la loi  $G_0 = 98 \exp(-1.65\text{pH})$ , pour des échantillons à 3% en CMC. Il faudrait formuler de nouveaux échantillons avec des pH intermédiaires à ceux déjà conçus pour tester la robustesse de cette tendance.

Les grandeurs dimensionnées  $G_0$  et  $\omega_0$  sont caractéristiques de chaque échantillon, et permettent de créer des spectres adimensionnés afin d'obtenir une courbe maîtresse décrivant la réponse viscoélastique linéaire de l'ensemble des gels. Pour la série à 3% en CMC, on représente sur la FIGURE 12.a le spectre adimensionné des modules, i.e.,  $G'/G_0$  et  $G''/G_0$  en fonction de la pulsation adimensionnée,  $\omega/\omega_0$ . Les différentes courbes se superposent, et on obtient une courbe maîtresse du spectre fréquentiel. Cela signifie que les propriétés mécaniques des gels contenant 3% de CMC ont la même origine physique, et

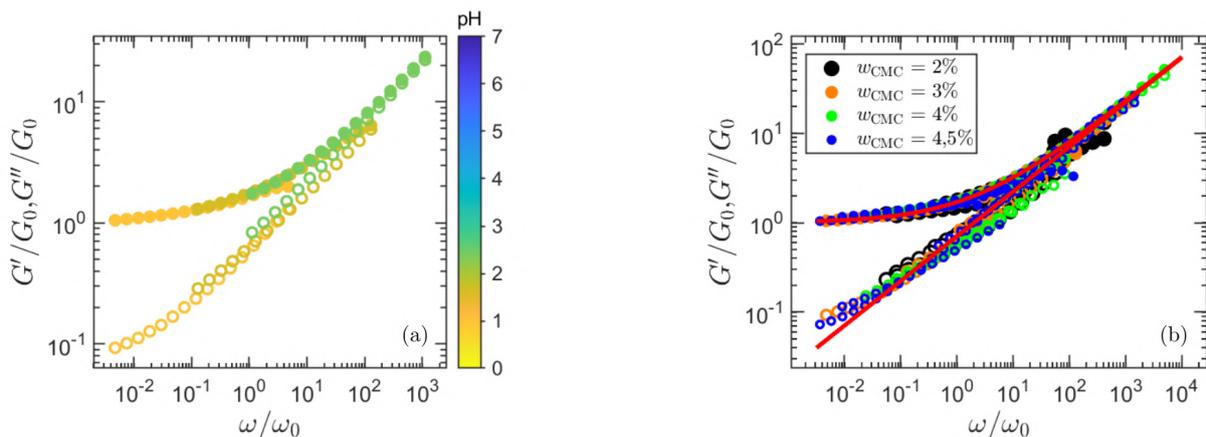


FIGURE 12 – Courbe maîtresse du spectre fréquentiel pour une déformation oscillante de faible amplitude.  $G'/G_0$  ( $\bullet$ ) et  $G''/G_0$  ( $\circ$ ) sont représentés. (a) Superposition des spectres adimensionnés des échantillons à 3% en CMC. (b) Superposition de l'ensemble des spectres adimensionnés de notre étude, qui forment une courbe maîtresse, ajustée par un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire adimensionné, d'équations  $G'/G_0 = 1 + (\omega/\omega_0)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)$  et  $G''/G_0 = (\omega/\omega_0)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)$ , avec un coefficient  $\alpha = 0,5$  fixé (courbe rouge).

que la microstructure de ces gels doit être « similaire ». Cette courbe maîtresse est très robuste et va au-delà de la série à 3% en CMC, comme l'illustre la [FIGURE 12.b](#) qui montre la superposition des spectres adimensionnés de l'ensemble des gels conçus dans le cadre de notre étude, pour des concentrations de 2 à 4.5% en masse de CMC.<sup>10</sup> Ce résultat montre que l'ensemble des gels de CMC obtenus en milieu acide présentent un comportement commun.

### 3.4 Propriétés viscoélastiques dans le régime non-linéaire

Un échantillon peut aussi subir une déformation qui ne soit pas de faible amplitude, et susceptible de modifier sa microstructure. On réalise ainsi un balayage en amplitude de déformation, pour une déformation oscillante à la fréquence  $f = 1$  Hz. Dans un régime de déformation avec de grandes amplitudes, les modules élastiques et visqueux vont évoluer avec la déformation. On souhaite dans un premier temps déterminer la déformation notée  $\gamma_{\text{lin}}$  à partir de laquelle on quitte le régime de déformation linéaire (où les modules sont indépendants de l'amplitude de déformation).<sup>11</sup> Dans un second temps, on souhaite dans le cas des gels déterminer la dynamique associée à leur rupture. C'est pourquoi on s'intéresse à l'amplitude de déformation critique, notée  $\gamma_c$ , et définie par l'intersection de  $G'$  et  $G''$ , à partir de laquelle un gel s'écoule comme un liquide viscoélastique. La [FIGURE 13.a](#) représente des balayages en amplitude de déformation pour deux échantillons (CMC 4%, pH = 0.7 et 1.2), où les grandeurs d'intérêt  $\gamma_{\text{lin}}$  et  $\gamma_c$  sont indiquées. La réponse est similaire pour les deux gels : les modules sont constants à faible amplitude de déformation avec  $G' > G''$ , puis se croisent pour une déformation de quelques unités (quelques centaines de pourcent de déformation), qui marque le seuil de mise en écoulement du gel au-delà duquel  $G' < G''$ . On observe par ailleurs un excès du module visqueux lorsque l'on entre dans le domaine non linéaire, noté  $\Delta G''$ .<sup>12</sup> La [FIGURE 13.b](#) montre quant à elle l'évolution de  $\tan \delta$  en fonction de l'amplitude de déformation pour la série d'échantillons à 3% en CMC. On constate que cette évolution semble identique pour tous les échantillons, avec pour seule différence la valeur de  $\tan \delta$  à faible amplitude.

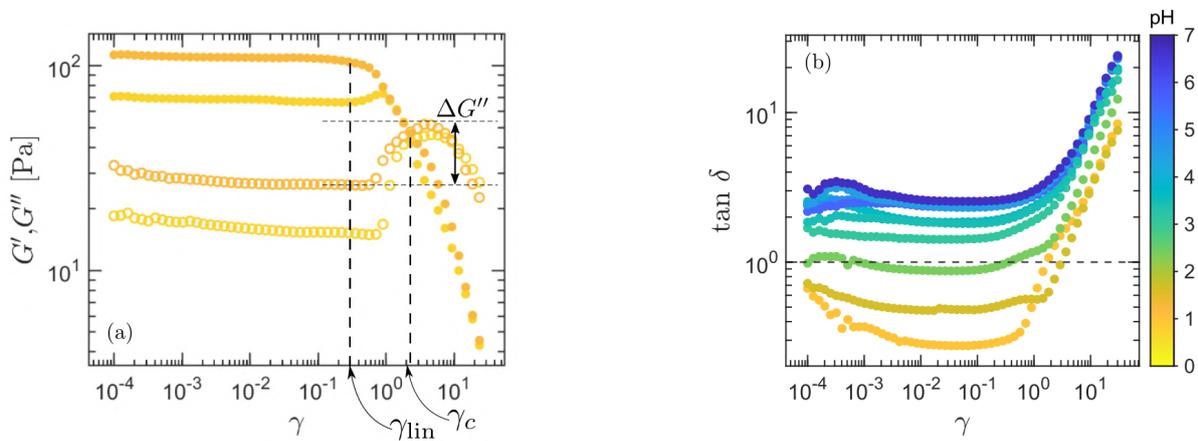


FIGURE 13 – (a) Mesure de  $G'$  ( $\bullet$ ) et de  $G''$  ( $\circ$ ) lors d'un balayage en amplitude de deux échantillons (4% en CMC, pH = 0,7 et 1,2) pour une déformation oscillante de fréquence  $f = 1$  Hz. On définit les grandeurs d'intérêt :  $\gamma_{\text{lin}}$  la déformation limite du régime linéaire,  $\gamma_c$  la déformation critique à partir de laquelle le gel s'écoule, et  $\Delta G''$  l'excès du module visqueux observé après le point de rupture, caractéristique d'une dissipation visqueuse [38]. (b) Évolution du facteur de perte  $\tan \delta$  lors du balayage en amplitude, pour la série à 3% en CMC. On observe une évolution similaire pour tous les échantillons.

10. On a modélisé la courbe maîtresse par un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire adimensionné, de paramètre est  $\alpha$ , et on trouve numériquement  $\alpha = 0,5$ .

11. En pratique, on définit  $\gamma_{\text{lin}}$  comme la déformation à partir de laquelle le module élastique a varié de plus de 5% de sa valeur en régime de déformation linéaire.

12. Il existe des cas où l'on observe un excès du module élastique avant la rupture, comme pour la courbe avec pH = 0,7, mais qui sont très peu représentatifs de l'ensemble des échantillons étudiés.

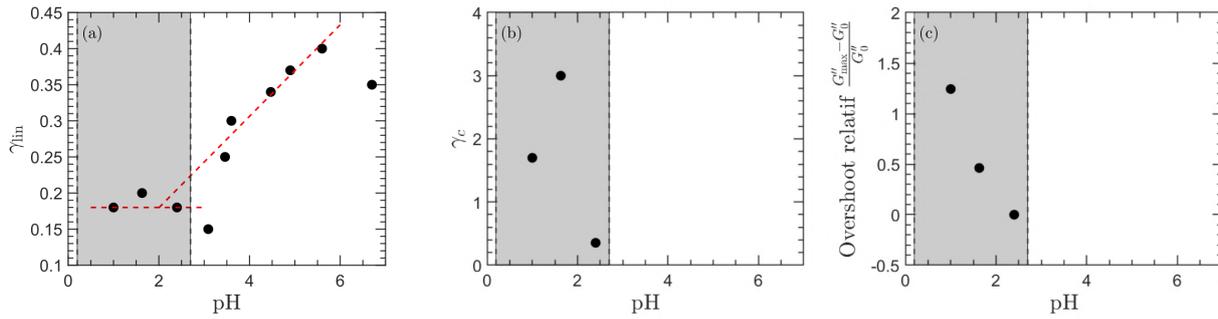


FIGURE 14 – Étude de la série à 3% en CMC. (a) Évolution de  $\gamma_{lin}$  en fonction du pH. Il est constant de l'ordre de 0.18 dans la zone gel, et on modélise son évolution par la relation affine  $0.053 + 0.063 \cdot pH$  dans la zone liquide viscoélastique. (b) Évolution de  $\gamma_c$  en fonction du pH. (c) Évolution de  $\Delta G''/G''_0$  en fonction du pH. On observe une diminution de la dissipation visqueuse relative lorsque le pH augmente, jusqu'à devenir nulle.

La réalisation systématique de balayages en fréquence permet d'extraire les valeurs de  $\gamma_{lin}$ ,  $\gamma_c$  et  $\Delta G''$  pour l'ensemble des gels. On peut retrouver sur la FIGURE 14 l'évolution de ces grandeurs en fonction du pH des échantillons, pour la série à 3% en CMC. On remarque que  $\gamma_{lin}$  est de l'ordre de 15 à 40% en amplitude, ce qui est bien supérieur à l'amplitude  $\gamma_0 = 1\%$  utilisée dans les étapes du protocole de rhéologie avec lesquelles j'ai déterminé des propriétés linaires. On remarque aussi que sa valeur est constante de l'ordre de 18% en amplitude dans la zone gel, alors qu'il augmente de manière linéaire dans la zone liquide viscoélastique. On modélise  $\gamma_{lin}$  par la droite d'équation  $5.3\% + 6.3\% \cdot pH$  dans cette zone. Concernant les gels, il ne semble à première vue pas avoir de tendance reliant la déformation critique  $\gamma_c$  au pH. On peut néanmoins dire que l'ordre de grandeur de cette déformation critique est de l'ordre de 200%. Concernant l'excès de module visqueux  $\Delta G''$ , caractéristique de la dissipation visqueuse du système [38], il est important de ne pas comparer les écarts bruts observés lorsque l'on entre dans le régime non linéaire, mais les écarts relatifs, pour observer une éventuelle tendance. En pratique, la FIGURE 14.c semble indiquer une décroissance de  $\Delta G''/G''_0$  (avec  $G''_0$  la valeur du module visqueux dans le régime linéaire) en fonction du pH.  $\Delta G''$  vaut par ailleurs 0 en dehors de la zone gel : il n'y a pas d'excès de module visqueux. La présence d'un réseau percolé est donc nécessaire pour observer une dissipation visqueuse du système, probablement due à rupture des points de réticulation de ce réseau. Par ailleurs, plus le gel est élastique, plus cette dissipation visqueuse est importante.

### 3.5 Loi de Cox-Merz

J'ai jusque là étudié les propriétés linaires et non linaires associées à des déformations oscillantes. De plus, gels comme liquides viscoélastiques coulent, a minima dans le régime non linéaire, après avoir dépassé le cisaillement critique  $\gamma_c$ . Dans le cadre de cette étude, j'ai mesuré les grandeurs du système en régime de déformation oscillante, mais il est également possible de sonder les propriétés du système au cours d'un écoulement continu, en imposant un taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  en régime stationnaire. Malgré des expériences différentes (oscillations vs cisaillement continu), on remarque de manière empirique que divers cas de solutions diluées de polymères admettent une réponse identique [39], lorsqu'on compare la viscosité complexe  $|\eta^*(\omega)| = |G^*|/\omega = \sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}/\omega$  (obtenue en régime oscillant) à la viscosité dynamique  $\eta(\dot{\gamma})$  (en régime de cisaillement continu et stationnaire). Si l'on observe  $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega)$ , on dit alors que la règle phénoménologique de Cox-Merz est vérifiée. Sa validation ou son infirmation apporte des informations concernant le système étudié et les interactions qui le composent [39]. En cas de validation, cela peut également permettre de prédire les valeurs de viscosité sur des plages non étudiées, notamment à haut taux de cisaillement [40].

J'ai donc comparé ces deux viscosités dans le cadre de cette étude. Les résultats associés sont présentés sur la FIGURE 15 dans le cas d'un gel et de deux liquides viscoélastiques de la série à 3% en CMC. La règle de Cox-Merz n'est pas vérifiée dans le cas du gel. Pour les liquides viscoélastiques, elle est vérifiée à haut taux de cisaillement, mais pas en dessous de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Une manière de comprendre ce

phénomène est de comparer les deux écoulements à bas taux de cisaillement. En écoulement stationnaire, le taux de cisaillement est constant, donc la déformation de l'échantillon ne cesse de croître, la microstructure est donc altérée. En revanche, en écoulement oscillant, la déformation appliquée a une amplitude finie. Pour des fréquences d'oscillations faibles, on peut considérer que la structure de l'échantillon n'est que peu impactée. Les interactions attractives entre chaînes de polymères vont donc renforcer la structure, d'où l'observation d'une viscosité plus élevée en régime oscillatoire qu'en régime stationnaire [39].

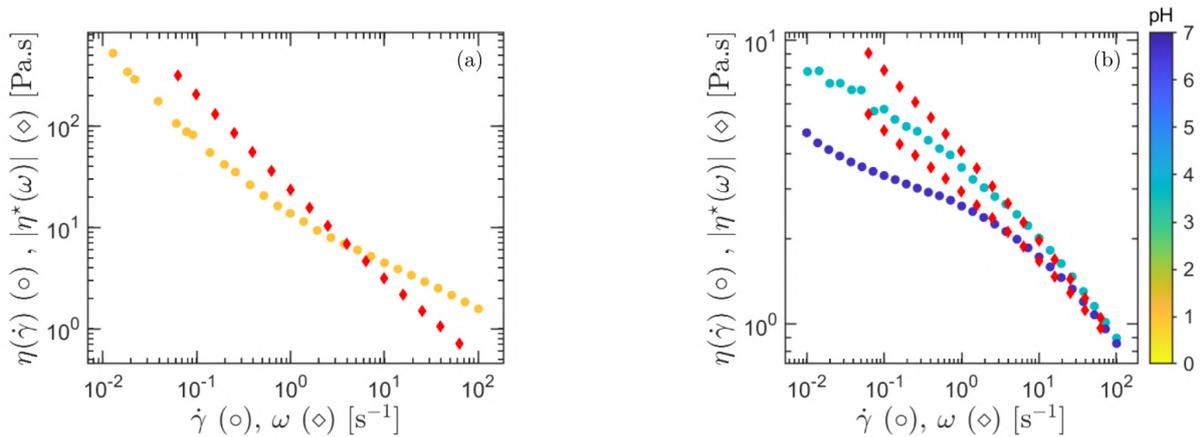


FIGURE 15 – Évolution de la viscosité dynamique  $\eta(\dot{\gamma})$  (en cercle) et de la viscosité complexe  $|\eta^*(\omega)|$  (en losange rouge). (a) Cas d'un gel (3% en CMC, pH = 1) : les valeurs sont différentes, la règle de Cox-Merz n'est pas vérifiée. (b) Cas de deux liquides viscoélastiques (3%, pH = 3.6 et 6.7) :  $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega)$  à hauts taux de cisaillement, la règle de Cox-Merz n'est vérifiée que pour des taux de cisaillement supérieurs à  $1 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.6 Relaxométrie

Le travail de rhéométrie fourni dans le cadre de mon stage donne une idée claire des propriétés viscoélastiques des phases obtenues en fonction du pH et de la concentration en CMC. Les différents paramètres des systèmes résultants ont par ailleurs été bien étudiés. Cependant, nous n'avons à ce stade aucune mesure expérimentale sur la microstructure des échantillons formulés. La relaxométrie permet alors une caractérisation de nos échantillons par d'autres observables que les propriétés rhéologiques. Le fonctionnement détaillé de l'expérience est expliqué dans la [section 2.4](#). On mesure l'intensité du champ magnétique résiduel, et l'on obtient une série de courbes analogues à celle de la [FIGURE 16.a](#). On peut modéliser les points expérimentaux par une exponentielle décroissante, avec un temps caractéristique  $T_2$ . La [FIGURE 16.b](#) représente l'évolution de ce temps  $T_2$  en fonction du pH, pour des échantillons à 3% en CMC. On observe que les échantillons gels sont ceux qui possèdent les temps de relaxation  $T_2$  les plus faibles, de l'ordre de 1150 ms. Pour des gels de CMC, il a déjà été observé que le temps de relaxation spin-spin  $T_2$  diminue lorsque les interactions entre les chaînes de polymères augmentent [28]. Or, les polymères qui composent un gel interagissent davantage, puisqu'il y a des points de réticulation qui forment un réseau. Nos résultats indiquent des temps de relaxation  $T_2$  plus petits dans la phase gel que dans la phase liquide viscoélastique, ce qui concorde avec ces observations. En revanche, nous n'avons pas d'explication concernant l'évolution décroissante de  $T_2$  au-delà de pH = 5. L'échantillon avec un pH mesuré négatif possède un temps de relaxation bien supérieur aux autres, ce qui signifierait que les polymères en solution y interagissent beaucoup moins. Cette hypothèse est en adéquation avec le fait que l'échantillon est un liquide newtonien, et non pas un liquide viscoélastique, et l'hypothèse selon laquelle les chaînes de CMC ont été dégradées.

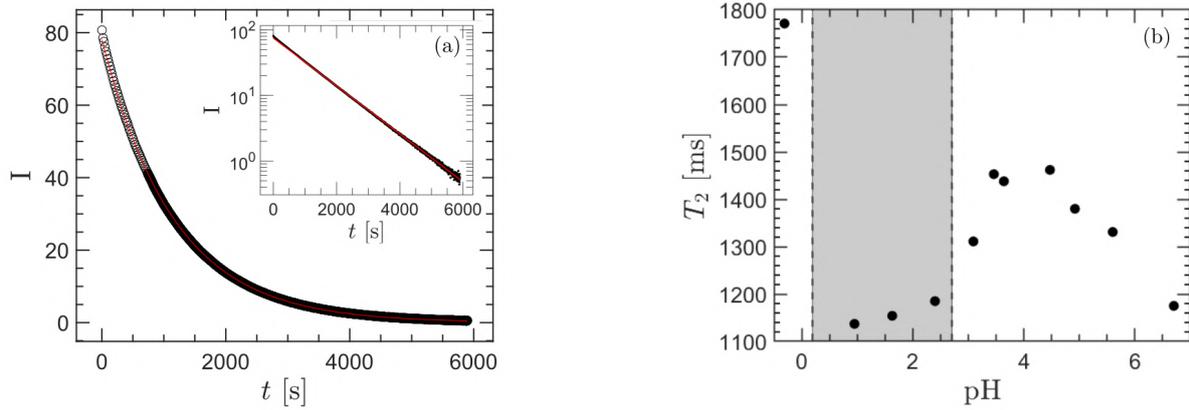


FIGURE 16 – (a) Courbe indiquant le pourcentage de l’intensité du champ magnétique résiduel, en échelle lin-lin et lin-log en insert. On peut en tirer un temps caractéristique de relaxation, noté  $T_2$ . (b) Temps de relaxation  $T_2$  pour divers échantillons avec 3% en CMC. La partie grisée correspond à l’intervalle de pH sur lequel se forment des gels.

### 3.7 Spectroscopie UV-visible

Une autre observable représentative de la microstructure du système est sa taille caractéristique, ainsi que sa manière d’absorber la lumière. Ces caractéristiques ont des conséquences visibles à l’oeil nu sur les différents échantillons : on observe une turbidité plus importantes pour certains d’entre eux. On peut observer qualitativement cette turbidité sur la [FIGURE 17](#).

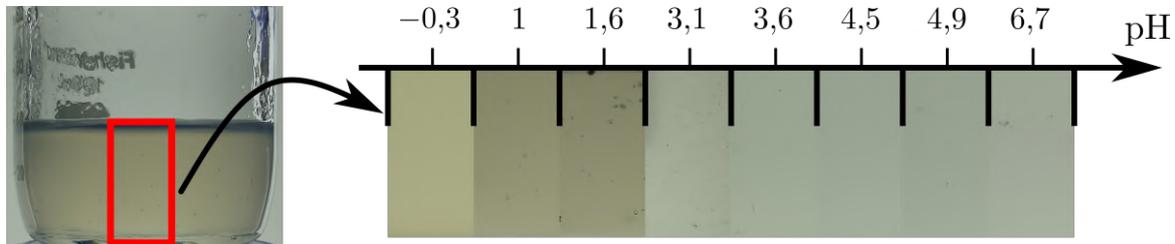


FIGURE 17 – Photo des échantillons de la série à 3%, à différents pH. On constate une turbidité plus marquée pour les échantillons de pH faible, qui sont ceux qui forment un gel.

L’étude de cette dernière peut se faire par spectroscopie UV-visible, détaillée dans la [section 2.2](#). On a mesuré l’absorbance d’une petite partie de nos échantillons<sup>13</sup>, afin de voir s’il était possible de tirer une évolution caractéristique de la turbidité en fonction du pH. Pour des échantillons à 3 % en masse, on peut retrouver les spectres d’absorbance sur la [FIGURE 18.a](#). On constate qu’il y a un unique maximum d’absorption vers 220 nm (dans l’UV), mais que l’absorbance maximale dépend du pH. Par ailleurs, on remarque une absorbance dans le domaine du visible de l’ordre de 50 à 80% pour les échantillons qui forment un gel ( $\text{pH} < 2$ ), alors qu’elle est de l’ordre de 5% pour les échantillons qui sont liquide viscoélastique ( $\text{pH} > 3$ ). Cela explique bien pourquoi les échantillons qui forment des gels sont plus turbides que les autres. On retrouve sur la [FIGURE 18.b](#) les évolutions de  $\lambda_{\text{max}}$  et de l’absorbance  $A_{\text{max}}$  obtenue à cette longueur d’onde particulière, en fonction du pH, pour la série à 3% en CMC. L’évolution de  $\lambda_{\text{max}}$  est difficilement exploitable au vu des valeurs obtenues. Il faudrait davantage de points pour dégager une potentielle tendance. On peut noter toutefois que les valeurs de  $\lambda_{\text{max}}$  sont toutes particulièrement proches (entre 225 et 235 nm). Pour l’absorbance maximale, il se dessine une tendance de décroissance en fonction du pH, si l’on omet le point à  $\text{pH} = 3.6$ . Si cette dynamique est

13. Avec des polymères en solution, il est particulièrement difficile de nettoyer les cuves en quartz utiles à la spectroscopie UV-visible. Une possibilité de s’affranchir de cette fastidieuse étape de nettoyage serait d’utiliser des cuves jetables, avec comme unique contrainte de devoir refaire une mesure de blanc pour chaque expérience.

avérée, elle ferait écho à l'absorbance des échantillons dans le domaine du visible, qui est plus élevée pour les échantillons de pH faible. Lorsque l'on étudie des petites particules au sein d'un système (d'une taille de l'ordre des longueurs d'onde du visible), on observe seulement des phénomènes de diffusion. Lorsque les particules sont plus grandes, certaines vont également faire réfléchir les rayons lumineux, la turbidité a donc tendance à augmenter, mais ce n'est pas que pour des raisons de diffusion [41]. Dans notre système, notre polymère a une taille caractéristique de l'ordre de 50 nm [42], la turbidité est donc surtout régie par la taille des structures composées de polymères réticulés. En diminuant le pH, on permet aux polymères de davantage interagir entre eux, l'augmentation de la turbidité y est donc pertinente [43]. Cela explique donc l'évolution qualitative de la turbidité des échantillons de la FIGURE 17.

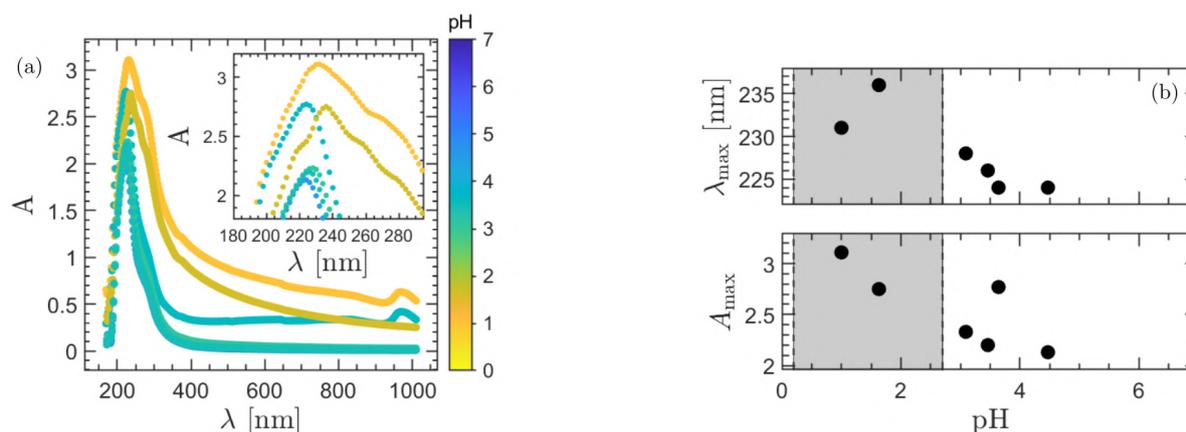


FIGURE 18 – (a) Spectres UV-visible de divers échantillons à 3% en CMC. Insert : zoom autour de la longueur d'onde d'absorption maximale. (b)  $\lambda_{\max}$  et  $A(\lambda_{\max})$  en fonction du pH de ces échantillons. Mis à part pour pH = 3,6, la valeur maximale d'absorbance est une fonction décroissante du pH.

## 4 Conclusion et perspectives

### 4.1 Conclusion

Le système de CMC en solution plus ou moins acide a été étudié finement par des outils rhéologiques ou encore de caractérisation physique, telle que de la spectroscopie. Un diagramme de phase a été dressé, permettant de mieux comprendre sous quelle forme on est amené à rencontrer la carboxyméthylcellulose en solution. En ce sens, j'ai caractérisé les conditions nécessaires à la gélification du système. Par ailleurs, j'ai pu étudier les propriétés de déformation linéaire et non linéaire de mes échantillons sous oscillations, ce qui a permis d'une part de construire une courbe maîtresse pour les spectre viscoélastiques de l'ensemble des gels obtenus, et d'autre part d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés régissant la rupture des gel. Enfin j'ai sondé d'autres méthodes de caractérisation physique, reposant sur la structure de nos échantillons, afin d'ouvrir la voie à une étude plus microscopique de notre système.

### 4.2 Points à approfondir

L'étude de la microstructure de nos échantillons est un point important qui pourrait apporter un regard neuf sur le système que j'ai étudié. Cela pourrait se faire par le biais d'une étude approfondie de la relaxométrie, mais aussi par une étude de la taille des polymères en solution à l'aide de la diffusion de rayons X. Il serait également intéressant d'approfondir notre connaissance de ce système en étudiant des concentrations plus élevées. On aurait logiquement une gélification à partir d'un pH plus élevé que ce que l'on a observé, ce qui permettrait de faire une étude plus détaillée des propriétés du gel (comme l'évolution des paramètres  $G_0$  et  $\omega_0$  provenant du modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire ou le cisaillement critique  $\gamma_c$  en régime non linéaire) en fonction du pH.

### 4.3 Perspectives à étudier

Pour mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres choisis sur notre système, il faudrait quantifier l'effet du degré de substitution  $DS$  sur l'état du système. A priori, augmenter  $DS$  reviendrait à augmenter la proportion de chaînes anioniques, et donc à favoriser les interactions hydrophiles. On pourrait donc s'attendre à avoir un diagramme de phase où le gel occuperait une part moindre comparé à celui de notre étude.<sup>14</sup> L'influence de la masse molaire  $M_w$  du polymère est également un paramètre crucial. En effet, la viscosité est fortement influencée par ce paramètre et ce, même à faible concentration en polymère [44]. Il y a donc fort à parier que le diagramme de phase que j'ai dressé serait différent en changeant la masse molaire de la CMC, mais il reste à déterminer sous quelle forme se produirait ce changement. En parallèle, il serait pertinent de déterminer expérimentalement la masse molaire moyenne des polymères en solution à partir d'un échantillon. En effet, cela permettrait de s'assurer de la dégradation réelle ou non des chaînes de polymère lorsque l'on se place dans des conditions très acides. On pourrait d'une part préciser cette évolution temporelle de certains échantillons que j'ai observé et d'autre part vérifier que les diagrammes de phase dressés correspondent bien à des échantillons de CMC de masse molaire fixée.

---

14. L'influence du degré de substitution a été brièvement abordée au cours du stage, dont les premières observations figurent en ANNEXE C.

## Bibliographie

- [1] P.A. JANMEY, P.C. GEORGES et S. HVIDT. « Basic rheology for biologists ». In : *Methods in cell biology* 83 (2007), p. 1-27.
- [2] P. COUSSOT. « Introduction to the rheology of complex fluids ». In : *Understanding the rheology of concrete*. Elsevier, 2012, p. 3-22.
- [3] H. KUROKAWA et al. « Phase behaviour and sol-gel transition of poly (vinyl alcohol)-borate complex in aqueous solution ». In : *Polymer* 33.10 (1992), p. 2182-2188.
- [4] S. JEANÁCANDAU et al. « Elastic behaviour of salt-free polyelectrolyte gels ». In : *Faraday Discussions* 101 (1995), p. 133-146.
- [5] J.D. SCHMIT, S. WHITELAM et K. DILL. « Electrostatics and aggregation : How charge can turn a crystal into a gel ». In : *The Journal of chemical physics* 135.8 (2011), 08B626.
- [6] C. ALVAREZ-LORENZO et al. « Influence of polymer structure on the rheological behavior of hydroxypropylmethylcellulose–sodium carboxymethylcellulose dispersions ». In : *Colloid and Polymer Science* 279.11 (2001), p. 1045-1057.
- [7] D. CHARPENTIER et al. « New hydrophobically modified carboxymethylcellulose derivatives ». In : *Carbohydrate polymers* 33.2-3 (1997), p. 177-186.
- [8] Emily E MEYER, Kenneth J ROSENBERG et Jacob ISRAELACHVILI. « Recent progress in understanding hydrophobic interactions ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.43 (2006), p. 15739-15746.
- [9] Y. CAO et R. MEZZENGA. « Design principles of food gels ». In : *Nature Food* 1.2 (2020), p. 106-118.
- [10] T.G. MAJEWICZ et T.J. PODLAS. « Cellulose ethers ». In : *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2000).
- [11] M. RAHMAN et al. « Recent developments of carboxymethyl cellulose ». In : *Polymers* 13.8 (2021), p. 1345.
- [12] W. ZAIDI et al. « Carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose-formate as binders in MgH<sub>2</sub>–carbon composites negative electrode for lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 196.5 (2011), p. 2854-2857.
- [13] EFSA Panel on FOOD ADDITIVES et al. « Re-evaluation of celluloses E 460 (i), E 460 (ii), E 461, E 462, E 463, E 464, E 465, E 466, E 468 and E 469 as food additives ». In : *EFSA Journal* 16.1 (2018), e05047.
- [14] V. MAHIEU et C. MOUCHERON. « La chimie des produits cosmétiques ». In : *Centre universitaire de didactique pour l'enseignement de la chimie* (2003).
- [15] T. HEINZE et al. « Determination of the substituent pattern of heterogeneously and homogeneously synthesized carboxymethyl cellulose by using high-performance liquid chromatography ». In : *Die Angewandte Makromolekulare Chemie : Applied Macromolecular Chemistry and Physics* 215.1 (1994), p. 93-106.
- [16] M. FERRO et al. « Non-destructive and direct determination of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose by HR-MAS 13C NMR spectroscopy ». In : *Carbohydrate polymers* 169 (2017), p. 16-22.
- [17] W.M. KULICKE et al. « Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour ». In : *Polymer* 37.13 (1996), p. 2723-2731.
- [18] A. TRANCHOT et al. « Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for Li-ion batteries ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 163.6 (2016), A1020.

- [19] C.G. LOPEZ et W. RICHTERING. « Oscillatory rheology of carboxymethyl cellulose gels : Influence of concentration and pH ». In : *Carbohydrate Polymers* 267 (2021), p. 118117.
- [20] N. EL KISSI, S. NIGEN et F. PIGNON. « Glissement et rhéométrie ». In : *Rhéologie* 10 (2006), p. 13-39.
- [21] M. SANTAGATA, D. DALMAZZO et E. SANTAGATA. « Deformation behavior of clay-water suspensions from rheological tests ». In : *Proc., 4th Int. Symp. Deformation Characteristics of Geomaterials*. T. 1. 2008, p. 453-459.
- [22] M. GOLDMAN. « Histoire de la RMN ». In : *L'actualité chimique* 273.204 (2004), p. 57-60.
- [23] R. HARRISON, M.J. BRONSKILL et R. MARK HENKELMAN. « Magnetization transfer and T2 relaxation components in tissue ». In : *Magnetic resonance in medicine* 33.4 (1995), p. 490-496.
- [24] F.R.E. FENRICH, C. BEAULIEU et P.S. ALLEN. « Relaxation times and microstructures ». In : *NMR in Biomedicine : An International Journal Devoted to the Development and Application of Magnetic Resonance In Vivo* 14.2 (2001), p. 133-139.
- [25] B. KASTLER et D. VETTER. *Comprendre l'IRM : manuel d'auto-apprentissage*. Elsevier Health Sciences, 2018.
- [26] T. OGURA et al. « The Role of Surfactants in Achieving Highly Loaded Aqueous Suspensions of Organic Particles ». In : *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67.12 (1994), p. 3143-3149.
- [27] L. STAROVOYTOVA et J. SPĚVÁČEK. « Effect of time on the hydration and temperature-induced phase separation in aqueous polymer solutions. 1H NMR study ». In : *Polymer* 47.21 (2006), p. 7329-7334.
- [28] H. KONO. « Carboxymethyl cellulose-based hydrogels ». In : *CELLULOSE AND CELLULOSE DERIVATIVES* (2015), p. 243.
- [29] D.G. da SILVA et al. « Direct synthesis of magnetite nanoparticles from iron (II) carboxymethylcellulose and their performance as NMR contrast agents ». In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 397 (2016), p. 28-32.
- [30] A.S. NEGI et al. « Viscoelasticity of a colloidal gel during dynamical arrest : Evolution through the critical gel and comparison with a soft colloidal glass ». In : *Journal of Rheology* 58.5 (2014), p. 1557-1579.
- [31] M.T. JOHNSTON et R.H. EWOLDT. « Precision rheometry : Surface tension effects on low-torque measurements in rotational rheometers ». In : *Journal of Rheology* 57.6 (2013), p. 1515-1532.
- [32] B. MAO, T. DIVOUX et P. SNABRE. « Normal force controlled rheology applied to agar gelation ». In : *Journal of Rheology* 60.3 (2016), p. 473-489.
- [33] H.N. CHENG, M. TAKAI et E.A. EKONG. « Rheology of carboxymethylcellulose made from bacterial cellulose ». In : *Macromolecular Symposia*. T. 140. 1. Wiley Online Library. 1999, p. 145-153.
- [34] A.H.K. LONG. « Analyse du comportement dynamique d'un élastomère : Modélisation et identification ». Thèse de doct. Ecole des Ponts ParisTech, 2005.
- [35] W.T.B. KELVIN. *On the elasticity and viscosity of metals*. 1865.
- [36] A. JAISHANKAR et G.H. MCKINLEY. « Power-law rheology in the bulk and at the interface : quasi-properties and fractional constitutive equations ». In : *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 469.2149 (2013), p. 20120284.
- [37] A. BONFANTI et al. « Fractional viscoelastic models for power-law materials ». In : *Soft Matter* 16.26 (2020), p. 6002-6020.
- [38] G.J. DONLEY et al. « Elucidating the G overshoot in soft materials with a yield transition via a time-resolved experimental strain decomposition ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 117.36 (2020), p. 21945-21952.

- [39] W-M. KULICKE et R.S. PORTER. « Relation between steady shear flow and dynamic rheology ». In : *Rheologica Acta* 19.5 (1980), p. 601-605.
- [40] M. MOUAZEN, A. POULESQUEN et B. VERGNES. « Caractérisation rhéologique de bitumes 70/100 utilisé comme matrice de confinement de déchets radioactifs ». In : *44ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie*. 2009, 4-pages.
- [41] G.K. MOORE. « Satellite remote sensing of water turbidity/Sonde de télémessure par satellite de la turbidité de l'eau ». In : *Hydrological Sciences Journal* 25.4 (1980), p. 407-421.
- [42] C.W. HOOGENDAM et al. « Persistence length of carboxymethyl cellulose as evaluated from size exclusion chromatography and potentiometric titrations ». In : *Macromolecules* 31.18 (1998), p. 6297-6309.
- [43] H. HATTA, N. KITABATAKE et E. DOI. « Turbidity and hardness of a heat-induced gel of hen egg ovalbumin ». In : *Agricultural and Biological Chemistry* 50.8 (1986), p. 2083-2089.
- [44] K. CHALAH, A. BENMOUNAH, R. KHERIBET et al. « Rheological study of sodium carboxymethylcellulose : Effect of concentration and molecular weight ». In : *Materials Today : Proceedings* 53 (2022), p. 185-190.

## A Caractérisation des liquides newtoniens rencontrés

Au cours de l'étude des divers échantillons, on a observé que ceux de pH le plus faible ( $\text{pH} \approx 0$ ) sont des liquides newtoniens, de module élastique  $G' = 0$ . On observe tout d'abord à l'aide de la [FIGURE 19.a](#) que le module élastique  $G'$  de l'échantillon est inférieur à la valeur minimale de module mesurable par l'appareil (en pointillés rouges). Ces valeurs ne sont donc pas exploitables et on considère que le module élastique est nul. Les échantillons à  $\text{pH} \approx 0$  sont donc bien des liquides, et la [FIGURE 19.b](#) montre que ces derniers ont par ailleurs une viscosité constante en fonction de la contrainte : ce sont des liquides newtoniens.

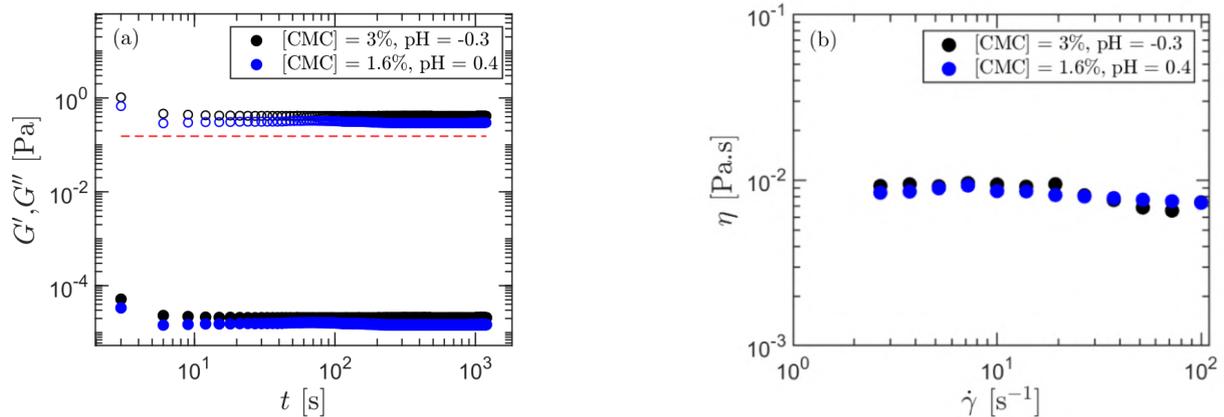


FIGURE 19 – Étude de deux échantillons dits « liquides newtoniens » (3% en CMC,  $\text{pH} = -0.3$  et 1.6% en CMC,  $\text{pH} = 0.4$ ). (a) Balayage temporel lors de l'étape de reprise ( $\gamma_0 = 1\%$ ,  $f = 1$  Hz), où l'on mesure  $G'$  (●) et  $G''$  (○). Les pointillés rouge indiquent la valeur minimale de module mesurable par l'appareil. Les valeurs de module élastique sont ici inexploitable, n'étant pas dans la gamme de mesure du rhéomètre. On considère donc  $G' = 0$ . (b) Étude de la viscosité dynamique de ces échantillons, en régime stationnaire. La viscosité est constante sur la plage de données mesurables, et ne dépend pas de la concentration en CMC.

## B Modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire

### B.1 Dérivation mathématique du modèle

Si l'on repart de l'équation constitutive du modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire (8), ainsi que de son expression dans le domaine fréquentiel (9), on a :

$$\sigma = G_0\gamma + \mathbb{V} \frac{d^\alpha \gamma}{dt^\alpha} \quad (8)$$

$$\sigma^* = [G_0 + \mathbb{V} (i\omega)^\alpha] \gamma^* \quad (9)$$

En introduisant le module complexe  $G^*$ , on peut réécrire cette équation, pour obtenir (12).

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G_0 + \mathbb{V} (i\omega)^\alpha \quad (12)$$

Or le module complexe vérifie également par définition l'équation (13).

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (13)$$

Si l'on décompose  $(i\omega)^\alpha$  comme dans l'expression (14), on retrouve bien le système d'équations (10) et (11) vérifiées par  $G'$  et  $G''$  :

$$(i\omega)^\alpha = e^{i\alpha\frac{\pi}{2}} \omega^\alpha = \cos(\alpha\frac{\pi}{2}) \omega^\alpha + i \sin(\alpha\frac{\pi}{2}) \omega^\alpha \quad (14)$$

$$\begin{cases} G' = G_0 + \mathbb{V} \omega^\alpha \cos(\alpha\frac{\pi}{2}) \\ G'' = \mathbb{V} \omega^\alpha \sin(\alpha\frac{\pi}{2}) \end{cases} \quad (10)$$

$$\quad (11)$$

Pour étudier la physique qui découlerait d'un système pouvant être modélisé par un modèle de KVF, on introduit les modules adimensionnés :

$$\begin{cases} \frac{G'}{G_0} = 1 + \frac{\mathbb{V}}{G_0} \omega^\alpha \cos(\alpha\frac{\pi}{2}) \\ \frac{G''}{G_0} = \frac{\mathbb{V}}{G_0} \omega^\alpha \sin(\alpha\frac{\pi}{2}) \end{cases} \quad (15)$$

$$\quad (16)$$

On introduit ainsi la grandeur dimensionnée  $\omega_0$ , homogène à une pulsation, telle que :

$$\omega_0 = \left( \frac{G_0}{\mathbb{V}} \right)^{1/\alpha} \quad (17)$$

On peut ainsi utiliser un modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire adimensionné (d'équations (18) et (19)), de paramètre  $\alpha$ , qui permet de modéliser les différentes courbes obtenues au cours du stage.

$$\begin{cases} \frac{G'}{G_0} = 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^\alpha \cos(\alpha\frac{\pi}{2}) \\ \frac{G''}{G_0} = \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^\alpha \sin(\alpha\frac{\pi}{2}) \end{cases} \quad (18)$$

$$\quad (19)$$

### B.2 Robustesse du paramètre $\alpha = 0.5$ dans notre étude

Lors des modélisations de la réponse viscoélastique de nos échantillons dans le régime de déformation linéaire, j'ai fixé le paramètre  $\alpha$ . J'ai fixé sa valeur à 0.5 en considérant les pentes de  $G'$  et de  $G''$  à haute fréquence au sein des différents spectres fréquentiels. On peut voir sur la [FIGURE 20](#) des modélisations de spectres fréquentiels pour différents gels obtenus, de concentrations différentes. Le coefficient  $\alpha = 0.5$  permet ici de bien modéliser l'évolution des modules élastique et visqueux à hautes fréquences, c'est pourquoi il a été gardé ainsi pour l'ensemble des échantillons.

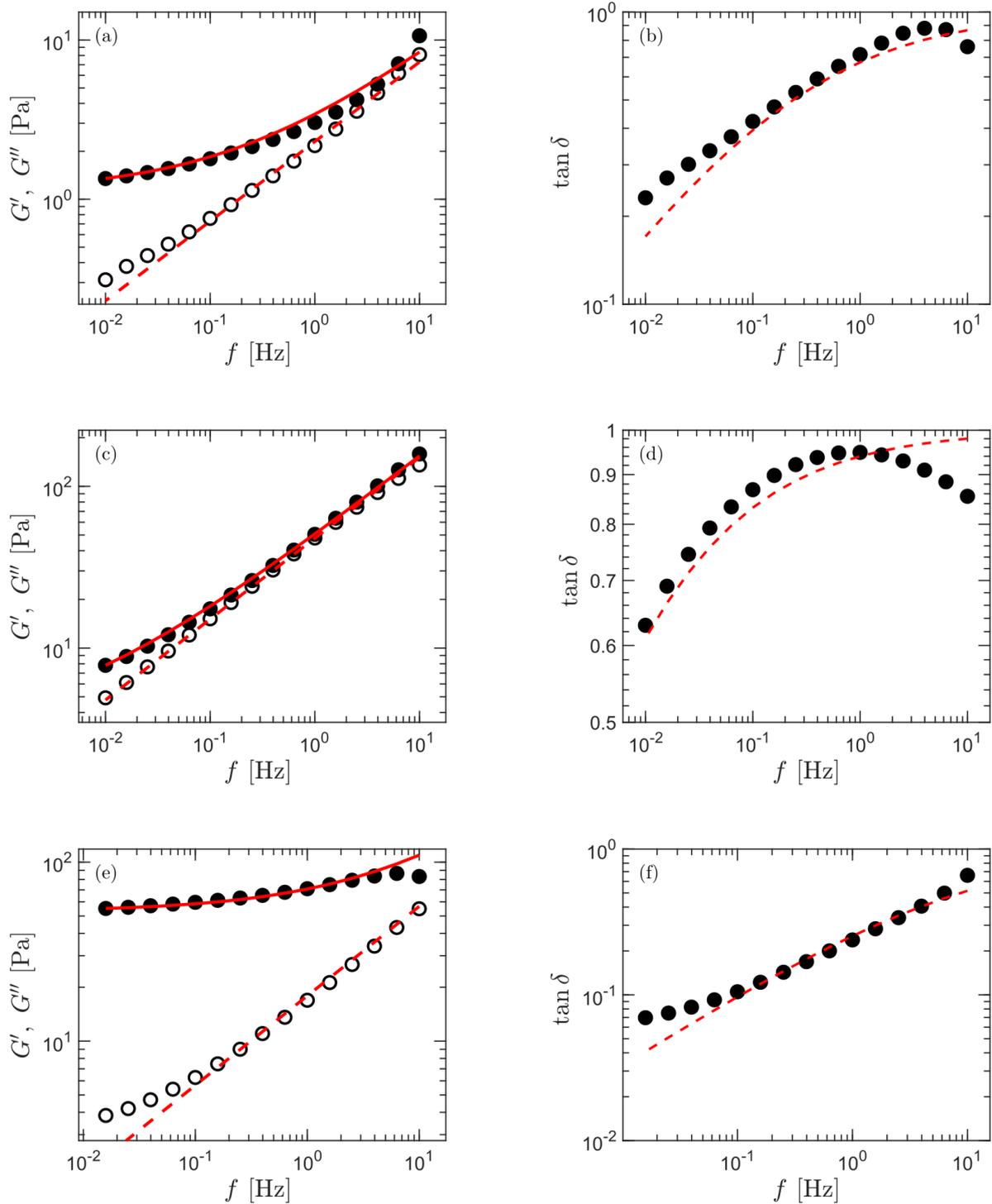


FIGURE 20 – Modélisation (en rouge) du spectre fréquentiel  $G'$  ( $\bullet$ ) et  $G''$  ( $\circ$ ) de plusieurs gels par le modèle de Kelvin-Voigt fractionnaire, en fixant  $\alpha = 0.5$  (à gauche). Modélisation du facteur de perte  $\tan \delta$  lors des spectres fréquentiels (à droite). (a) et (b) : 2% en CMC, pH = 0.9. (c) et (d) : 4% en CMC, pH = 3.3. (e) et (f) : 4.5% en CMC, pH = 0.7.

## C Influence du degré de substitution

Je me suis posé la question de l'importance du degré de substitution  $DS$  pour la formation de points de réticulation entre chaînes de CMC. En effet, si  $DS$  augmente, alors il y a davantage de groupes carboxylates sur une chaîne de polymère, ce dernier est donc davantage soluble dans l'eau (car plus hydrophile). La FIGURE 21 représente les diagrammes de phase de la CMC de masse molaire  $M_w = 250 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pour des degrés de substitution valant 0.7 (FIGURE 21.a) et 1.2 (FIGURE 21.b).

Ces diagrammes sont partiels et doivent être étoffés. En revanche, on constate déjà qu'aucun gel ne se forme à 3% en CMC lorsque  $DS = 1.2$ . Cela signifie que même en transformant toutes les fonctions carboxylates en carboxyles, les chaînes de CMC ne forment pas assez de points de réticulations pour qu'un réseau percolé soit conçu. Le diagramme de phase associé aura donc une « phase gel » située davantage sur la droite de la fenêtre présentée et détaillée dans le corps de l'étude (FIGURE 10). Si l'on regarde la FIGURE 21.a, on a pour 3 et 4% en CMC des frontières sol-gel à des valeurs de pH similaire à celles de la CMC avec  $DS = 0.9$  (FIGURE 10). Les deux diagrammes de phase sont donc peut-être quasiment identiques. Il faudrait concevoir de nouveaux échantillons de plus basse concentration en CMC afin de dresser la frontière sol-gel plus précisément dans ce système.

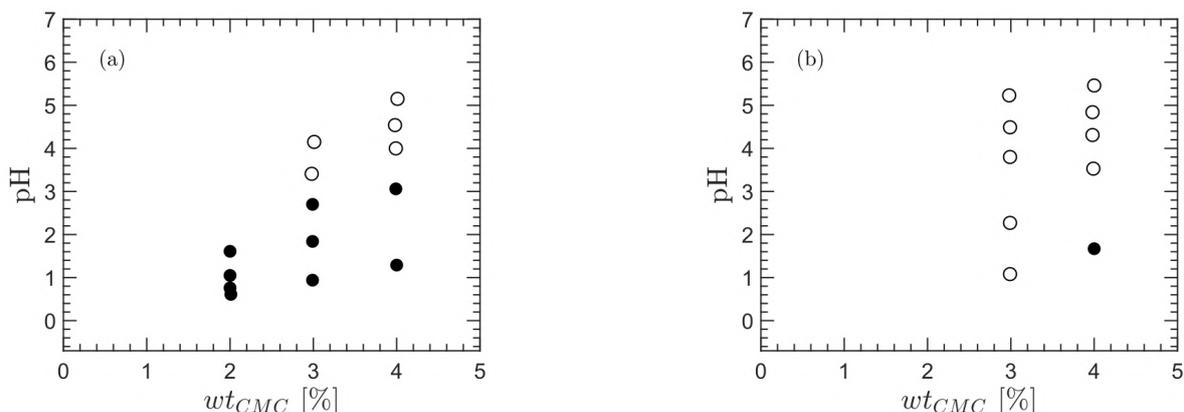


FIGURE 21 – Diagramme de phase de la CMC en solution aqueuse en fonction de la concentration massique et de son pH, pour des échantillons âgés de 7 à 10 jours. On y représente les liquides viscoélastiques (o) et les gels (•). (a)  $DS = 0.7$  : on observe une frontière sol-gel pour un pH similaire au diagramme de phase avec  $DS = 0.9$ , pour 3 et 4% en CMC. Diminuer  $DS$  en dessous de 0.9 aurait alors assez peu d'influence sur la possibilité ou non de former des points de réticulation entre chaînes de polymère et donc de former un gel. (b)  $DS = 1.2$  : on ne forme aucun gel à 3% en CMC, contrairement à la CMC avec  $DS = 0.9$ . Augmenter  $DS$  semble décaler le diagramme de phase vers la droite.