

# Résumé de thèse

## *Polymères en brosse : nouvelles fonctionnalités dans les suspensions minérales concentrées*

Charlotte Pellet<sup>1</sup>

Sous la direction de

Michel Cloître<sup>1</sup> (directeur de thèse), Jean-Marc Suau<sup>2</sup> (responsable industriel)

<sup>1</sup>Laboratoire Matière Molle et Chimie, CNRS, ESPCI Paris, PSL Research University  
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

<sup>2</sup>Coatex SAS, 35 rue Ampère, 69727 Genay, France

### 1. Introduction

Le monde biologique recèle de macromolécules dont les propriétés fonctionnelles sont données par leur nature chimique, mais aussi par leur architecture. Parmi elles, les biopolymères « en brosse » sont des macromolécules constituées d'un squelette et de longues chaînes latérales formant une brosse dense. Leur conformation et leurs propriétés physiques sont contrôlées par la répulsion stérique entre les chaînes latérales. Cette architecture est courante dans les biomacromolécules de type protéoglycane qui possèdent des fonctions uniques [1]. Ainsi les protéoglycanes des cartilages jouent le rôle de micro-éponges à eau, qui contrôlent l'absorption des chocs et la lubrification des articulations [2-4] ; les protéoglycanes du mucus pulmonaire assurent la clairance mucociliaire ; dans le sang l'héparine possède des fonctions anticoagulantes.

Ces polymères biologiques ont inspiré le développement et l'étude de polymères à brosse synthétiques. Le principal défi est d'atteindre des densités de greffage assez importantes pour obtenir les propriétés typiques des brosses moléculaires. Les techniques de synthèse associées sont généralement pointues et difficiles à mettre en œuvre à une échelle plus grande que celle du laboratoire. Pour cette raison, les polymères en brosse synthétiques restent le plus souvent des objets de laboratoire avec peu d'applications. Cependant, la société Coatex, partenaire industriel de cette thèse, est parvenue à s'approcher de ces structures à l'échelle industrielle et à tirer profit de leurs propriétés originales. Ces copolymères à brosse - de très haute masse molaire ( $\cong 10^7$  Daltons) – servent notamment d'additifs dans les formulations utilisées dans l'industrie papetière pour le procédé de couchage du papier. Ce procédé consiste à enduire les feuilles de papier d'une suspension concentrée de particules de carbonate de calcium, d'un liant, et d'additifs. L'addition des copolymères en brosse confère au papier des propriétés inégalées en termes de blancheur, d'uniformité, et de brillance.

La problématique de départ de cette thèse était de comprendre sur un plan fondamental l'action des copolymères dans les formulations papetières en établissant un lien entre leur structure et les propriétés obtenues. Pour cela, nous avons mené une étude approfondie des propriétés en solution des copolymères, puis défini et quantifié la fonction de « rétention d'eau » attribuée à ces polymères par les ingénieurs. Nos résultats nous ont permis de relier l'architecture moléculaire des copolymères à leurs propriétés fonctionnelles dans les suspensions minérales concentrées et de proposer de nouvelles applications.

## 2. Propriétés en solution : le concept de polymère épais

Les copolymères que nous étudions sont obtenus par copolymérisation d'acide acrylique, méthacrylique, et d'un macromonomère hydrophile ; leur structure est schématisée sur la Figure 1. Nous avons mesuré leurs propriétés rhéologiques d'une série de copolymères de masse molaire croissante à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie de Couette (Anton Paar MCR 501) et leurs propriétés dynamiques par diffusion dynamique de la lumière (DLS ; ALV/CGS-3). La concentration de recouvrement  $C^*$  de chaque copolymère a été déterminée par rhéologie et par DLS. Les valeurs mesurées sont, à masses molaires comparables, très supérieures à celles des polymères linéaires.

Les solutions possèdent des propriétés Newtoniennes avec un comportement rhéofluidifiant peu marqué. Sur la Figure 1 nous représentons les variations de la viscosité relative  $\eta_0/\eta_s$  ( $\eta_0$ : la viscosité à cisaillement nul ;  $\eta_s$  : viscosité de l'eau) en fonction de la concentration réduite  $C/C^*$  pour trois masses molaires. De façon remarquable, les données forment une courbe maîtresse unique qui est comparable à celle obtenue pour un polymère neutre de polyoxyde d'éthylène (POE) [6].

Pour résoudre ce paradoxe nous avons introduit le concept de polymère « épais » qui considère les polymères en brosse comme des polymères linéaires, après renormalisation par le diamètre fini de la brosse. L'épaisseur des macromolécules limite leur capacité à s'enchevêtrer. De plus, comme celle-ci est en général supérieure à la longueur de Debye associée au squelette polyélectrolyte, les interactions électrostatiques sont écrantées et le polymère se comporte comme une macromolécule neutre, ce que nous avons vérifié en variant systématiquement la force ionique. L'étude de la dynamique locale en fonction de la concentration par DLS confirme cette interprétation.

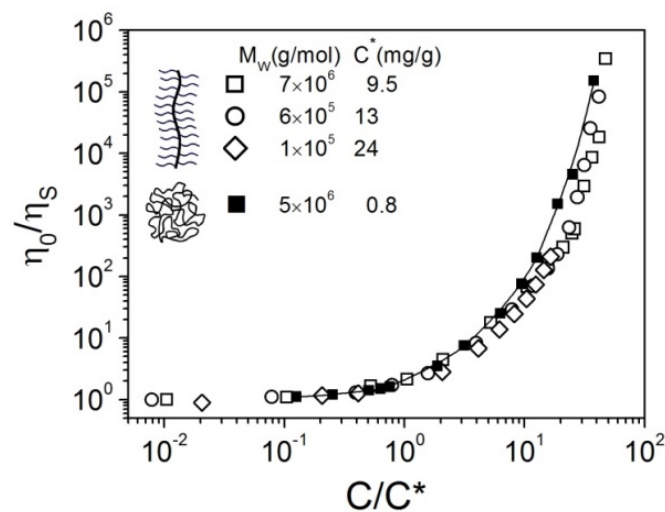


Figure 1. Comparaison de la viscosité relative des polymères en brosse et d'un polymère linéaire.

## 3. Rétention de l'eau dans les suspensions concentrées : filtration diffusive et compaction

Les performances d'un additif utilisé dans le couchage du papier sont souvent évaluées de façon empirique par les propriétés de rétention d'eau qu'il apporte à la suspension. Pour analyser cette notion, nous avons construit un montage original qui mesure les cinétiques de perméation de l'eau à travers des films de suspensions de carbonate de calcium. L'expérience utilise un dispositif commercial qui s'adapte sur un rhéomètre MCR d'Anton Paar et que nous avons modifié pour répondre à nos objectifs. Il comprend une grille métallique sur laquelle est placé un filtre Omnipore (1  $\mu$ m) qui supporte la suspension. Un dispositif d'aspiration applique une dépression sur la face inférieure du filtre ce qui provoque la filtration de l'eau au travers de la suspension. Le plan supérieur du

rhéomètre est amené au contact de la suspension et la force normale est initialisé ( $F_N = 0$  N). Au cours de l'expérience, le rhéomètre est piloté pour maintenir cette force normale nulle, ce qui assure que le plan mobile reste en contact avec la suspension. Nous mesurons ainsi l'épaisseur  $e(t)$  du film de suspension au cours du temps. L'application d'une déformation sinusoïdale  $\gamma(\omega)$  sur le plan supérieur permet en outre de sonder les propriétés viscoélastiques du film. L'épaisseur  $e(t)$  est proportionnelle à la quantité d'eau retenue, et la viscosité complexe nous informe sur la structure de la suspension.

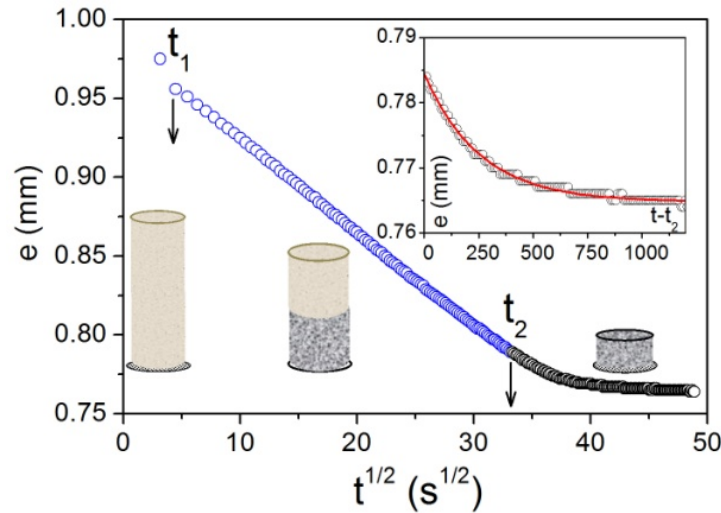


Figure 2. Epaisseur d'un film de suspension de carbonate de calcium au cours du temps. Les fractions volumiques initiales et finales sont  $\phi_0 = 0.52$  et  $\phi_f = 0.66$ . La granulométrie est de l'ordre de 300 nm. La concentration du polymère est  $C = 7$  mg/g.

La Figure 2 met en évidence trois régimes. Le régime I ( $t < t_1$ ) correspond à l'éluion de l'eau à travers le filtre support. Dans le régime II ( $t_1 < t < t_2$ ),  $e(t)$  suit une loi de diffusion :  $e(t) = e_1 - \sqrt{Dt}$ ,  $D$  étant un coefficient de diffusion. Dans le régime III, qui précède l'état final stationnaire,  $e(t)$  décroît lentement selon une loi exponentielle avec un temps caractéristique  $\tau$  :  $e(t) = e_2 \exp[-(t-t_2)/\tau]$ . L'analyse de la viscosité complexe en fonction du temps nous renseigne sur l'état du film. Dans le régime II, les particules de la suspension sédimentent sur le filtre et forment un dépôt poreux de perméabilité  $k$ , à travers lequel s'écoule la phase liquide de viscosité  $\eta$ . En écrivant les lois de conservation et l'équation de Darcy, nous trouvons :  $k = \phi_0 \eta D / \Delta P (\phi_2 - \phi_0)$ , où  $\phi_2$  et  $\phi_0$  sont les fractions volumiques des particules à  $t = t_2$  et  $t = t_0$ . Le régime III correspond à la compaction du sédiment ; la loi cinétique est obtenue en écrivant l'équilibre entre les contraintes de compression et la résistance élastique du matériau.

Cette modélisation théorique permet d'analyser le mécanisme de rétention d'eau due au polymère. La figure 3 montre que la perméabilité  $k$  décroît rapidement avec la concentration  $C$ . Pour un polymère de masse molaire  $M_w = 7 \times 10^6$  g/mole, elle est réduite d'un facteur 10 lorsque  $C = 10$  mg/g. L'effet est d'autant plus que la masse molaire est élevée. La diminution de perméabilité est associée à des interactions spécifiques entre les particules le carbonate de calcium et les macromolécules en brosse, ce qui a été mis en évidence par des mesures de mobilité électrophorétique. Nous attribuons ainsi la rétention d'eau à la réduction de la mobilité de l'eau dans la suspension par les polymères en brosse. Ceux-ci se comportent comme des micro-éponges qui sont adsorbées sur les parois des pores et retiennent l'eau par effet osmotique. Il s'agit d'un effet cinétique, l'état final du sédiment étant pratiquement indépendant de la présence de polymère. Le temps de compaction  $\tau$  croît rapidement à partir de  $C \cong 7$  mg/g. Ce résultat indique que les polymères augmentent l'élasticité et la résistance mécanique du composite formé. Les polymères en brosse synthétiques ont ici une fonctionnalité comparable à celle des polymères en brosse naturels des cartilages.

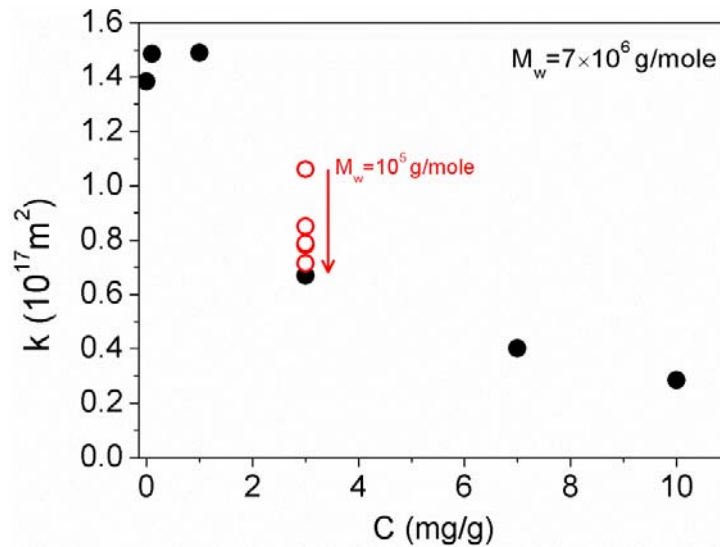


Figure 3. Variation de la perméabilité d'une suspension de carbonate de calcium en présence de polymères en brosse.

#### 4. Un nouveau mécanisme d'inhibition des défauts de séchage

Le séchage de gouttes de suspensions de particules conduit en général à des motifs hétérogènes constitués d'un anneau périphérique où s'accumule la quasi-totalité des particules [8,9]. La formation de ces défauts en « anneau de café » est bien documentée [8] mais leur suppression constitue un grand défi. Nous avons découvert que les copolymères en brosse ont la capacité remarquable de supprimer ces défauts à des concentrations très faibles. La Figure 4 illustre les résultats pour deux suspensions minérales et une suspension biologique.

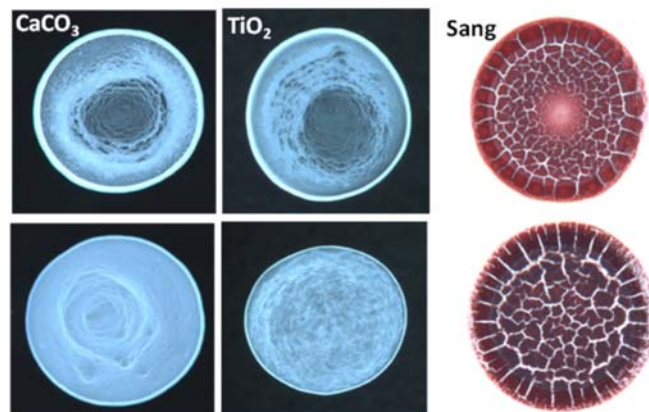


Figure 4. Gouttes de suspensions colloïdales après séchage sur une lame de verre (carbonate de calcium, dioxyde de titane, sang). Les clichés du haut montrent les défauts de séchage en anneau. Ceux du bas sont obtenus en présence de polymères en brosse ( $C = 1 \mu\text{g/g}$ ,  $\phi = 0.05$ ).

Une étude expérimentale systématique où tous les paramètres moléculaires et physicochimiques ont été variés et leurs effets analysés, nous a permis d'identifier le mécanisme d'inhibition des défauts de séchage. Il met en jeu deux propriétés des polymères en brosse : les interactions spécifiques avec les particules de la suspension, déjà démontrées dans les phénomènes de rétention d'eau, et leur rôle de tensio-actifs macromoléculaires. La Figure 5 illustre la formation des défauts et leur suppression. En absence de polymère, la divergence du taux d'évaporation près de la ligne triple et le piégeage de celle-ci par les défauts de surface sont responsable d'un flux capillaire qui entraîne les particules du centre vers la périphérie de la goutte et conduit à formation d'un anneau [8]. Lorsque les polymères en brosse sont ajoutés à la suspension, ils sont entraînés avec les particules à la périphérie de la goutte où ils se concentrent, ce qui provoque une diminution de la tension de surface. Un contre-flux Marangoni [10] s'établit, qui ramène les particules vers le centre de la goutte et permet leur redistribution dans tout le volume et

conduit à un dépôt homogène après séchage. Nous sommes parvenus à confirmer ce mécanisme en visualisant les flux hydrodynamiques à l'intérieur des gouttes dans une expérience de tomographie par nappe laser, comme illustré sur la Figure 5.

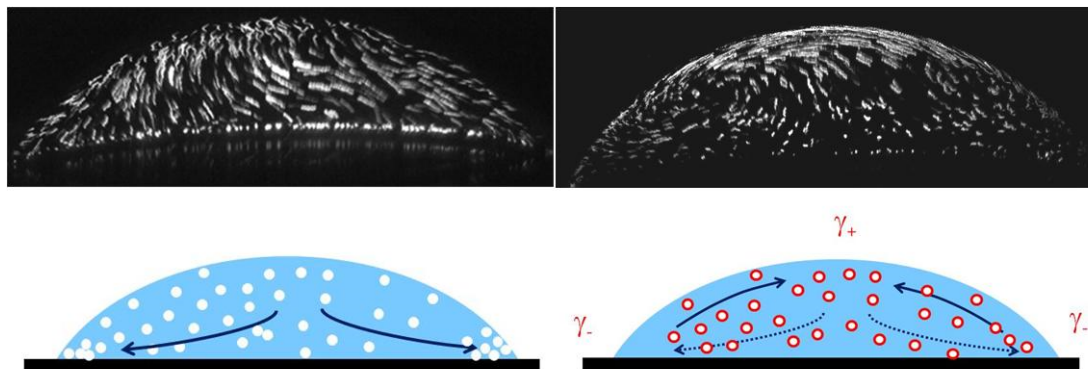


Figure 5. A gauche : formation des défauts par le flux capillaire. A droite : redistribution homogène des particules par un flux Marangoni auto-induit. Les clichés du haut montrent les lignes de courant hydrodynamiques dans la goutte (diamètre : 2 mm).

Ce mécanisme, que nous nommons « Marangoni auto-induit », est nouveau et diffère de l'effet Marangoni classique. Nous avons d'ailleurs vérifié que l'ajout de différents tensio-actifs à des concentrations variées ne permet pas d'obtenir une inhibition de l'effet anneau de café efficace dans les suspensions étudiées. Dans le mécanisme Marangoni auto-induit, l'interaction des polymères en brosse avec la surface des particules permet de maintenir un excès de tensioactifs à la périphérie de la goutte, où des particules restent piégées tout au long du séchage. Ainsi le moteur du flux Marangoni reste actif et permet une redistribution efficace des particules même à très faible quantité de polymère en brosse ajoutée.

## 5. Conclusion

Les macromolécules en brosse de très haute masse molaire constituent une nouvelle classe de polymères. Nous avons exploré leurs propriétés rhéologiques dans l'eau et dans les suspensions minérales concentrées. Ils permettent de réaliser une synergie de comportements : résistance aux conditions physicochimiques, rétention de l'eau, amélioration de la résistance mécanique, suppression des défauts de séchage. Ces propriétés fonctionnelles sont interdépendantes car elles résultent à la fois de l'architecture unique des polymères et des interactions spécifiques développées avec les particules de la suspension. Le caractère générique de nos résultats ouvre la voie à des applications prometteuses dans les technologies d'impression par jet d'encre pour la suppression des défauts de séchage mais aussi la manipulation de suspensions biologiques comme le sang.

## Références

- [1] Sheiko, S. S. et al., *Progress in Polymer Science*, 33, 759-785 (2008).
- [2] Simon, W. H. et al., *Journ. Biomechanics*, 4, 379-389, (1971).
- [3] Scott, J. E., *Biochemistry*, 35 (27), 8795-8799 (1996).
- [4] Jay, G. D. et al., *Journ. Biomed. Mater. Res.*, 40 (3), 414-418, (1997).
- [5] Banquy, X. et al., *J. Am. Chem. Soc.* (2014).
- [6] Rubinstein, M. and Colby, R. H., *Polymer Physics* (2003).
- [7] Vlassopoulos, D. and Cloitre, M., *Curr Op.in Coll.And Int. Sci.*, 19, 561-574 (2014).
- [8] Deegan, R. and al., *Nature*, 389, 827-829 (1997).
- [9] Hu, H. and Larson, R. G., *J. Phys. Chem. B*, 106 (6), 1334-1344 (2002).
- [10] Hu, H. and Larson, R. G., *Langmuir*, 106 (6), 3972-3980 (2005).