

PROPRIÉTÉS INTERFACIALES DE SYSTÈMES AMPHIPHILES IONIQUES À BASE DE POLYSACCHARIDES

INTERFACIAL PROPERTIES OF IONIC AMPHIPHILIC SYSTEMS BASED ON POLYSACCHARIDES

Jacques DESBRIERES,^{a*} Cécile BOUSQUET^b et Valery G. BABAK^a

^a Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux – Équipe de Physique et Chimie des Polymères (IPREM/EPCP), UMR CNRS 5254, Hélioparc Pau Pyrénées, 2 Avenue du Président Angot, 64053 PAU cedex 9, France

^b CERMAV (CNRS), BP 53, 38041 Grenoble cedex 9, France

Reçu le 31 octobre 2005

Les systèmes amphiphiles ioniques à base de polysaccharide et plus particulièrement de dérivés de la chitine peuvent voir leur amphiphilie modifier soit par greffage covalent de groupements hydrophobes, soit par formation d'un complexe avec un tensioactif de charge opposée (SPEC). Ce travail présente l'étude de la cinétique d'adsorption et de formation d'une couche d'adsorption structurée pour des dérivés amphiphiles du chitosane et des SPEC, à l'aide de la tensiométrie dynamique et de la rhéologie dilatationnelle bidimensionnelle. Différentes étapes d'adsorption avec des temps caractéristiques très différents sont mis en évidence. La conformation des macromolécules à l'interface est étendue. L'activité interfaciale et la cinétique d'adsorption ne dépendent pas de manière monotone du degré de substitution et de la longueur de la chaîne alkyle mais la conformation des chaînes est aussi un paramètre important. La couche d'adsorption a un comportement de type "solide" lié à la structuration de cette couche. Comme en tensiométrie statique les complexes polyélectrolyte-tensioactif apparaissent comme plus performants en terme de cinétique d'adsorption.

Amphiphilic ionic polysaccharides based systems, and more particularly chitin derivatives based ones, can see their amphiphily modified through covalent grafting of hydrophobic chains or the formation of a complex with an oppositely charged surfactant (called SPEC). This work presents the study of the kinetics of the adsorption and of the formation of a structured layer of amphiphilic derivatives of chitosan and SPECs, by dynamic tensiometry and two-dimensional dilatational rheology. Adsorption steps with different characteristic times are demonstrated. The macromolecules take up an extended conformation at the interface. The interfacial activity and kinetics of adsorption do not depend for a monotonous manner upon the degree of substitution and the length of the grafted alkyl chain but the conformation of macromolecules was also an important parameter. The adsorption layer has a "solid-like" behaviour related with the structuring of this layer. As in static tensiometry surfactant-polyelectrolyte complex appears as more efficient the polysoaps considering the adsorption kinetics.

INTRODUCTION

La problématique des émulsions et de leur stabilisation est un enjeu important pour de nombreuses applications que ce soit dans le domaine des industries alimentaires, cosmétiques, pétrolières ou autres. Pour réaliser cette stabilisation des additifs tensioactifs sont ajoutés et ils peuvent être moléculaires ou macromoléculaires. Ces derniers présentent des avantages certains et lorsqu'ils sont employés dans les formulations

industrielles ils sont plutôt de nature synthétique. Pourtant certaines contraintes, environnementales en particulier, mènent de plus en plus à l'utilisation de systèmes issus de polymères naturels. Pourtant peu d'études physico-chimiques sont réalisées sur ces composés.

La chitine est le polymère le plus abondant à la surface de la terre à la suite de la cellulose. Comme la cellulose elle n'est pas soluble dans la majorité des solvants usuels et son utilisation ne peut être envisagée qu'après modification chimique. Le

* Auteur correspondant : jacques.desbrieres@univ-pau.fr

chitosane, obtenu par désacétylation basique de la chitine, est le dérivé le plus souvent utilisé et il devient soluble en milieu acide par protonation des fonctions amine. Il est alors polycationique. Il est aussi possible de carboxyler la chitine ce qui permet alors d'obtenir un polyanion. En outre il existe plusieurs possibilités de modifier le caractère amphiphile de polyélectrolytes soit par greffage de chaînes hydrophobes sur le squelette hydrophile, soit par formation d'un complexe avec un tensioactif de charge ionique opposée par interactions électrostatiques.

Les dérivés amphiphiles dérivés de la chitine ou du chitosane par modification chimique (greffage de chaînes alkyle en particulier) manifestent de remarquables propriétés interfaciales aux interfaces air-eau ou eau-huile.¹⁻⁴ L'activité de surface des polymères est considérée comme leur capacité à s'adsorber à l'interface et ainsi décroître la tension de surface (ou interfaciale). La force qui génère l'adsorption des polyélectrolytes alkylés (aussi appelés polysavons) est le gain d'énergie libre du système dû à l'effet hydrophobe accompagnant l'immersion des chaînes hydrophobes liées de façon covalente dans la phase non polaire.

Les répulsions stériques et électrostatiques entre les couches d'adsorption des polysavons protègent les gouttelettes d'émulsion et les bulles des mousses contre la coalescence ce qui augmente la stabilité des émulsions et des mousses contre leur destruction.⁵⁻⁷ Due à l'augmentation locale de la concentration aux interfaces, les macromolécules de polysavon peuvent former des associations intermoléculaires menant à la formation d'une structure de type «gel physique» au sein des couches d'adsorption.^{8,9} Cet effet peut avoir des conséquences considérables sur la stabilité des émulsions et des mousses alors que la couche d'adsorption se comporte comme une barrière mécanique prévenant plus efficacement la rupture des films de l'émulsion ou de la mousse et ainsi protégeant ces structures contre leur destruction. En dépit de l'importance pour les applications pratiques de la formation d'une structure au sein des couches d'adsorption, il n'y a pas d'étude systématique dédiée à la cinétique de formation de cette structure au sein des couches d'adsorption.

Le but de ce travail est l'étude de la cinétique d'adsorption et de la structuration des couches d'adsorption de systèmes amphiphiles à base de chitosane en utilisant la technique de la tensiométrie dynamique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Tensiométrie dynamique

La Fig. 1 montre les isothermes de tension de surface dynamique de solutions à différentes concentrations de chitosane alkylé. Dans le cas général les courbes de tension de surface en fonction du temps présentent différentes étapes d'adsorption avec différents temps caractéristiques: une période d'induction ($t < \tau_1$) puis une période durant laquelle la variation de la tension de surface est maximale puis une étape finale ($t > \tau_2$). Le temps d'induction est bien observable pour les faibles concentrations de polymère (inférieures à 0,1 g/L). La décroissance de la tension interfaciale durant des temps longs (supérieurs à 104 secondes) signifie que cette diminution est contrôlée non seulement par la diffusion des macromolécules de la solution vers l'interface puis leur adsorption, mais principalement par la diffusion de segments surfactifs des macromolécules déjà adsorbées via leur reconformation au sein de la couche adsorbée (agrégation, gélification...). Le phénomène de transition de phase au sein de la couche d'adsorption peut apparaître tant durant le vieillissement des couches d'adsorption que sous compression.^{10,11}

Le temps d'induction de l'adsorption correspond à une très faible diminution de la tension de surface (courbes 1 et 2 de la Fig. 1). Cette période est généralement mentionnée pour les polysavons hydrophiles et les protéines dont l'adsorption est contrôlée par la diffusion des macromolécules de la solution vers l'interface.¹²⁻¹⁵ Après avoir atteint la surface ces macromolécules se déplient à l'interface et peuvent s'adsorber irréversiblement en ancrant leurs multiples groupes fonctionnels hydrophobes dans la phase non polaire. Dans le cas de l'adsorption forte de macromolécules on peut supposer qu'il n'y a pas de désorption ce qui nous permet d'exprimer la quantité adsorbée $\Gamma(t)$ en fonction du temps par la relation de Ward et Tordai.^{15,16}

$$D \frac{d\Gamma}{dt} = C_p \sqrt{t} \quad (1)$$

où D est le coefficient de diffusion. Cette équation prédit que le temps d'induction varie avec $C_p^{1/2}$ ce qui est réalisé pour les faibles concentrations de chitosane alkylé. Mais dans le cas de l'adsorption de micelles il faut tenir compte du nombre d'agrégation dû au fait que chaque micelle draine à la surface un nombre d'unités cinétiques égal à ce

nombre d'agrégation. Par analogie avec les micelles nous admettons que la vitesse d'augmentation de la pression interfaciale durant la phase d'induction est déterminée par la diffusion des chaînes macromoléculaires qui se « dissocient » à l'interface en unités cinétiques qui contribuent à la pression interfaciale. En calculant le coefficient de diffusion d'une espèce de petite taille par ajustement de la courbe durant la phase d'induction et en le comparant à celui déterminé à partir de la relation de Smoluchovski on peut

estimer grossièrement le nombre d'unités cinétiques à environ 200. Cette valeur est à comparer avec le nombre de chaînes alkyle présentes sur la chaîne qui est égal à 130 dans le cas du dérivé ChC12-5. Cela peut être interprété en considérant une conformation étendue de la chaîne à l'interface avec un minimum de boucles. L'étape suivante correspond à une reconformation des chaînes à l'interface.¹⁷ Nous pouvons donc considérer qu'il y a formation d'une couche d'adsorption qui se structure avec le temps.

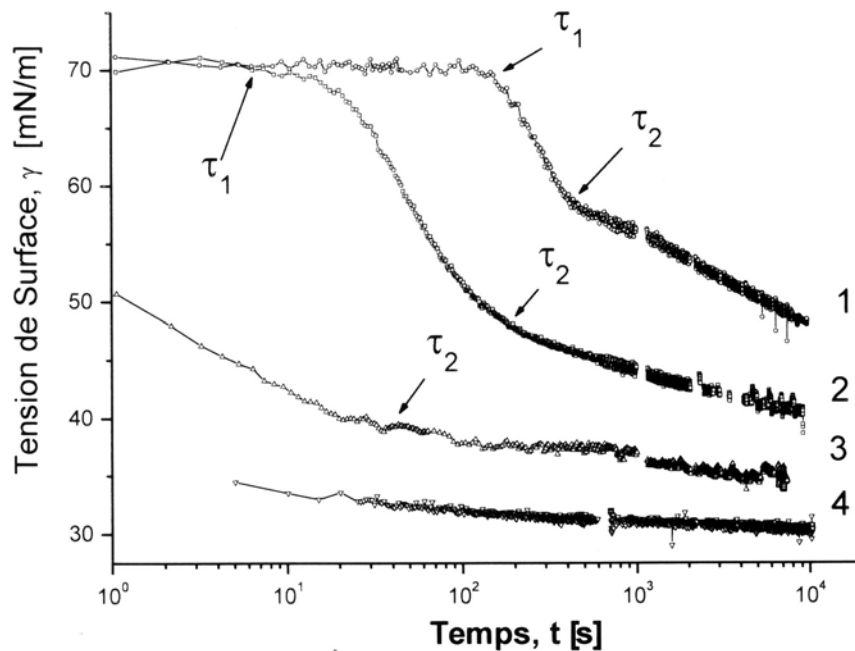


Fig. 1 – Tension de surface dynamique pour des solutions aqueuses de chitosane alkylé ChC12-5 à différentes concentrations (1 : 2,5 10⁻³ g/L ; 2 : 15 10⁻³ g/L ; 3 : 0,11 g/L ; 4 : 0,2 g/L).

Dans la théorie de l'adsorption des polyélectrolytes amphiphiles le rôle joué par le degré de substitution et la longueur des groupements alkyle greffés sur l'activité interfaciale et la cinétique d'adsorption reste mal connu. Nous avons réalisé une étude préliminaire (Fig. 2) et nous pouvons considérer que trois paramètres interviennent : la flexibilité relative de la chaîne macromoléculaire, le contenu en groupements hydrophobes et l'énergie libre qui peut exister entre les groupements hydrophobes. En comparant les courbes de ChC12-5 et ChC8-21 on peut observer que le premier manifeste une activité de surface beaucoup plus importante que le second en dépit d'une quantité ^{2,5} fois plus faible de groupements hydrophobes (en termes de nombre d'unité CH₂). Ceci peut être expliqué par l'effet de la flexibilité de la chaîne. En effet la distance moyenne entre les groupements hydrophobes est

de 10 nm environ, du même ordre de grandeur que la longueur de persistance du chitosane.¹⁸ La flexibilité de la chaîne est suffisamment importante pour ne pas empêcher l'adsorption de tous les groupements C12 à l'interface. Par contre, pour le composé ChC8-21, la distance moyenne entre les groupements C8 est de l'ordre de 2,5 nm et la longueur de persistance devient beaucoup plus grande que celle-ci. Dans ce cas les groupements C8 ne pourront pas tous être adsorbés à la surface, ce qui peut expliquer cette différence notable d'activité interfaciale. D'autre part une comparaison entre les courbes cinétiques des échantillons ChC3-82 et ChC8-21 montre que l'activité de ChC3-82 est beaucoup plus importante que celle du dernier. A première vue cela peut s'expliquer par la quantité plus importante d'unités CH₂ dans le cas du ChC3 (qui est 1,8 plus grande). Toutefois l'activité du ChC12 est du même ordre

de grandeur de celui du ChC3 alors que la quantité d'hydrophobes du ChC3 est quatre fois plus importante que celle du ChC12. En conséquence ce n'est pas seulement la quantité totale de groupements hydrophobes (ou la HLB) qui est le facteur prépondérant mais la répartition de ces groupements le long de la chaîne est aussi un paramètre important. En dépit de la faible distance entre les groupements propyl dans le ChC3 (beaucoup plus faible que la longueur de persistance) la majorité de ces groupements sont capables d'exercer leur activité interfaciale alors

que pratiquement chaque segment de la chaîne porte un tel groupe. L'étude des différents échantillons nous a montré que l'activité interfaciale et la cinétique d'adsorption des polysavons ne dépendent pas de manière monotone du degré de substitution et de la longueur de la chaîne alkyle. Il semble que la conformation des chaînes macromoléculaires ainsi que les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles dans la solution et à l'interface peuvent influencer de manière notable le comportement interfacial de ces polysavons.⁹

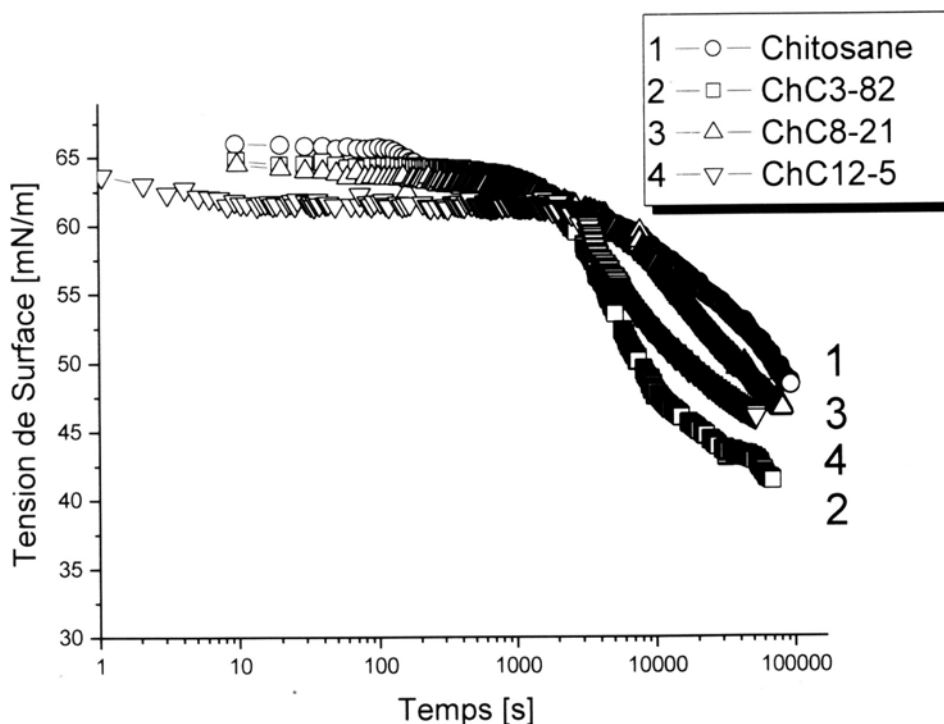


Fig. 2 – Effet de la longueur de la chaîne alkyle et du degré de substitution sur la cinétique d'adsorption de polysavons ($c = 10^{-3}$ monomol/L ; 1 : Chitosane ; 2 : ChC3-82 ; 3 : ChC8-21 ; 4 : ChC12-5).

Nous avons mis en évidence le comportement des complexes polyélectrolyte-tensioactif (souvent appelés SPEC) en tensiométrie statique.¹⁹ À une même quantité de groupements hydrophobes les complexes se révèlent être beaucoup plus efficaces que les polymères alkylés. De même la concentration d'agrégation des tensioactifs en solution avec des polyélectrolytes de charge opposée est cent fois plus faible que la concentration micellaire critique du tensioactif pur en solution. Dans le cas de la tensiométrie dynamique nous retrouvons le même comportement en considérant des concentrations identiques en chaîne alkyle (Fig. 3). La diminution de la tension de surface est beaucoup plus

significative dans le cas des complexes avec des temps d'induction très réduits.

L'origine de cette différence de comportement est liée à l'adsorption coopérative des tensioactifs et des polyélectrolytes à l'interface et à la rigidité de la chaîne macromoléculaire. Au contraire des polymères amphiphiles dont la mobilité à l'interface est réduite à cause de la rigidité de la chaîne macromoléculaire et par conséquent tous les groupements alkyle ne peuvent pas être au contact de l'interface, les complexes sont caractérisés par une certaine labilité des interactions entre tensioactif et chaîne macromoléculaire et par conséquent par une plus forte activité interfaciale (Fig. 4).

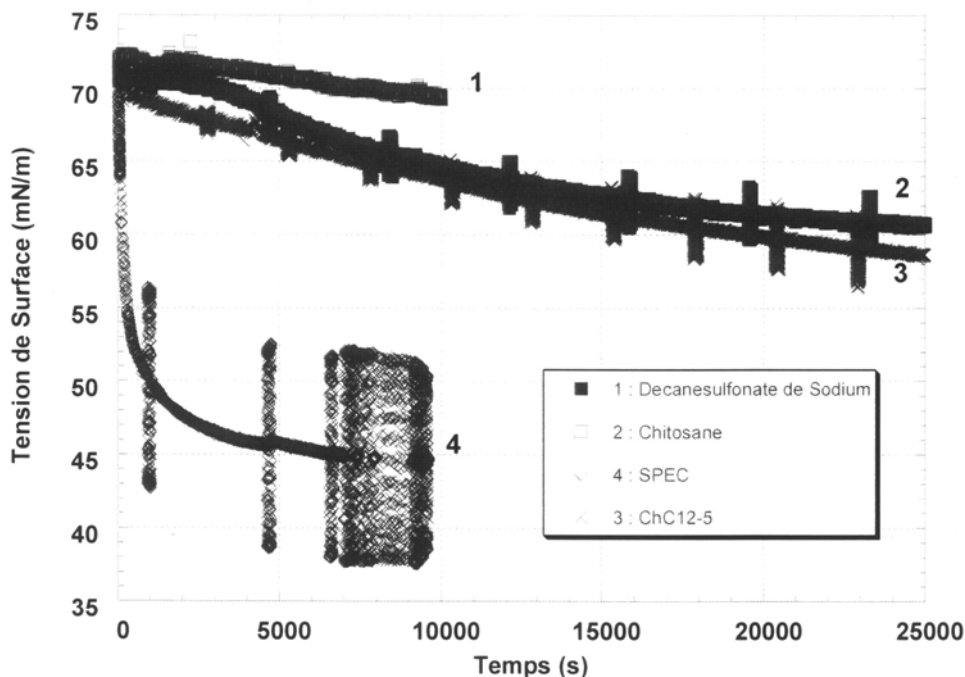


Fig. 3 – Cinétique d'adsorption de polysavons et de complexe polyélectrolyte-tensioactif (1 : Décanesulfonate de sodium 10^{-4} mol/L ; 2 : Chitosane 10^{-3} monomol/L ; 3 : ChC12-5 ; 4 : SPEC CTA = 10^{-4} mol/L , $C_p=10^{-3}$ monomol/L).

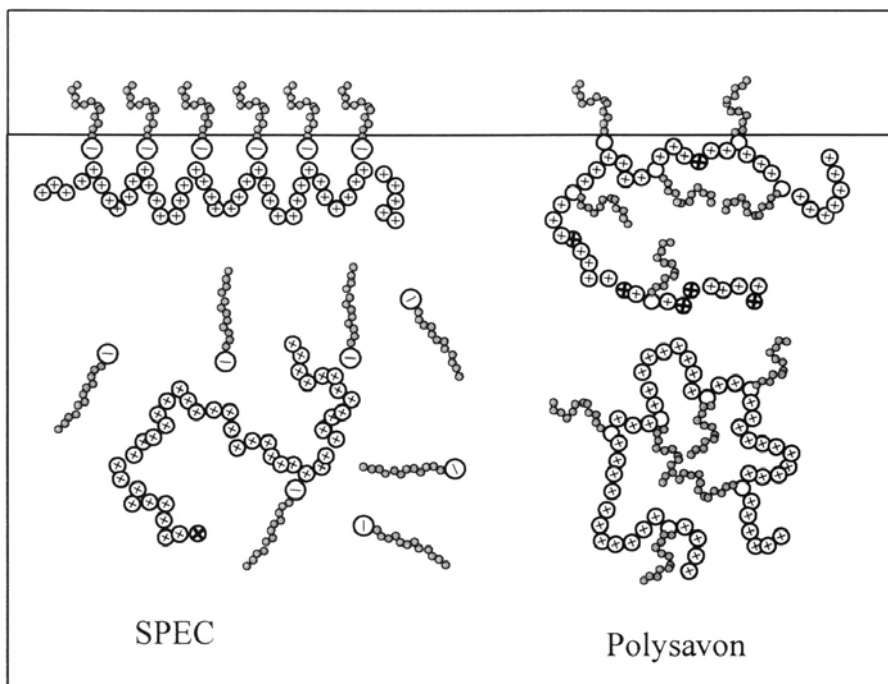


Fig. 4 – Représentation schématique illustrant la différence d'adsorption d'un polysavon et d'un complexe polyélectrolyte-tensioactif.

2. Comportement viscoélastique des couches adsorbées

La formation d'une couche adsorbée structurée peut être mise en évidence par la mesure directe de la viscoélasticité des couches d'adsorption de

chitosane alkylé.¹⁷ La Fig. 5 met en évidence la variation des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction du temps de vieillissement des couches d'adsorption de chitosane alkylé (comparées à celles du chitosane précurseur). Simultanément à la décroissance de la tension de

surface il est observé dans le cas du chitosane alkylé un comportement du type "solide" et une augmentation de E' et E'' soit une augmentation des propriétés viscoélastiques du film interfacial alors que pour le chitosane précurseur E' reste inférieur à E'' et la composante élastique ne varie peu. Les valeurs des modules semblent atteindre une valeur constante à la fin de la seconde étape du processus d'adsorption. La modélisation des courbes $E'(\omega)$ et $E''(\omega)$, ω étant la fréquence, permet de déterminer les grandeurs caractéristiques que sont le module E_0 , la fréquence caractéristique ω_0 et la viscosité du modèle de Maxwell. La décroissance de E_0 , E' et E'' avec la concentration en polymère (Fig. 6a) peut être expliquée en considérant les interactions intermoléculaires et la structuration au sein de la couche d'adsorption. Dans le cas de la faible concentration en polymère le flux de diffusion des

macromolécules vers l'interface est faible et les molécules adoptent une conformation étendue caractérisée par un nombre maximal de chaînes alkyles à l'interface eau/air. La dilatation de la surface est accompagnée d'un effet d'élasticité de Gibbs correspondant à un fort module élastique E_0 . Quand C_p augmente l'encombrement stérique restreint l'expansion des macromolécules et il y a formation d'interactions intra- et intermoléculaires de type hydrophobe entre les chaînes alkyle. L'épaisseur de la couche d'adsorption augmente avec la concentration en polymère. La dilatation de la surface est accompagnée de la reconfiguration des macromolécules à l'interface ce qui permet l'immersion de chaînes alkyles libres dans la phase non polaire et une diminution de la tension de surface. En conséquence l'élasticité de Gibbs diminue ainsi que E_0 (Fig. 6b).

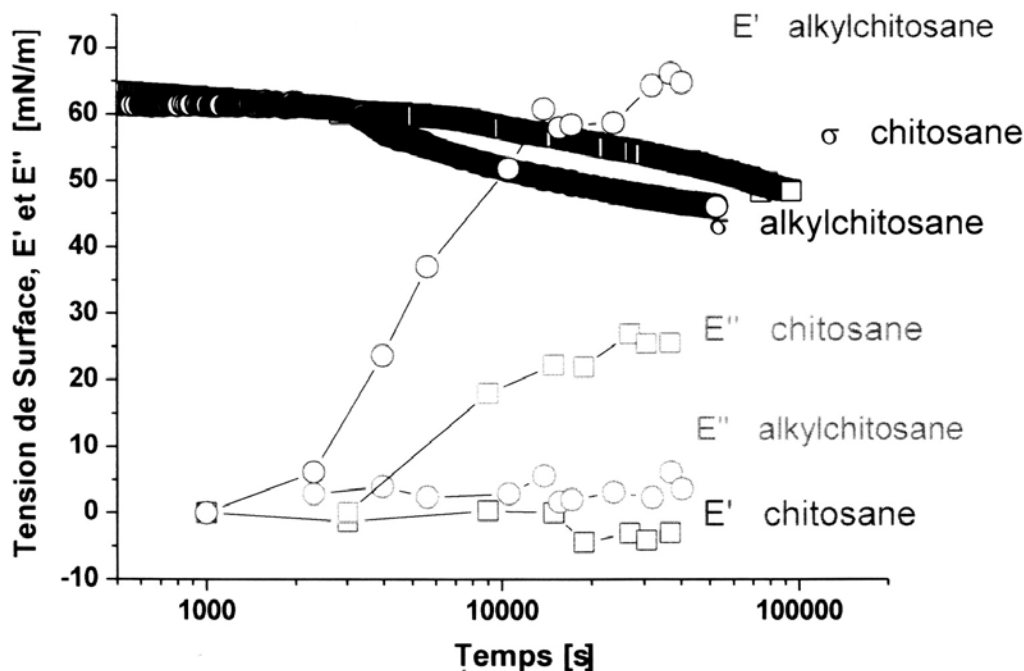


Fig. 5 – Formation de la couche adsorbée : Influence du temps sur la tension de surface et les modules rhéologiques de la couche adsorbée ($\omega = 0.42$ rad/s, $C_p = 10^{-3}$ monomol/L).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits

Le chitosane précurseur, provenant de Pronova (Norvège) a une masse molaire moyenne viscosimétrique de 190000 g/mol et un degré d'acétylation de 12% molaire (déterminé par RMN du proton). Les composés hydrophobes sont préparés par amination réductrice du chitosane en milieu homogène en utilisant un aldéhyde linéaire selon un procédé décrit précédemment dont nous avons prouvé qu'il ne modifiait pas

le degré de polymérisation de la chaîne macromoléculaire.²⁰ Ils sont dénommés ChCx-y, x correspondant au nombre d'atomes de carbone portés par le greffon alkyle et y le degré de substitution déterminé par R.M.N. du proton.²¹ Le solvant utilisé est un mélange d'acide acétique 0,3M et d'acétate de sodium 0,05M. Les solutions sont utilisées au minimum 24 heures après leur préparation.

Le dodécansulfonate de sodium est utilisé après purification par cristallisation fractionnée.

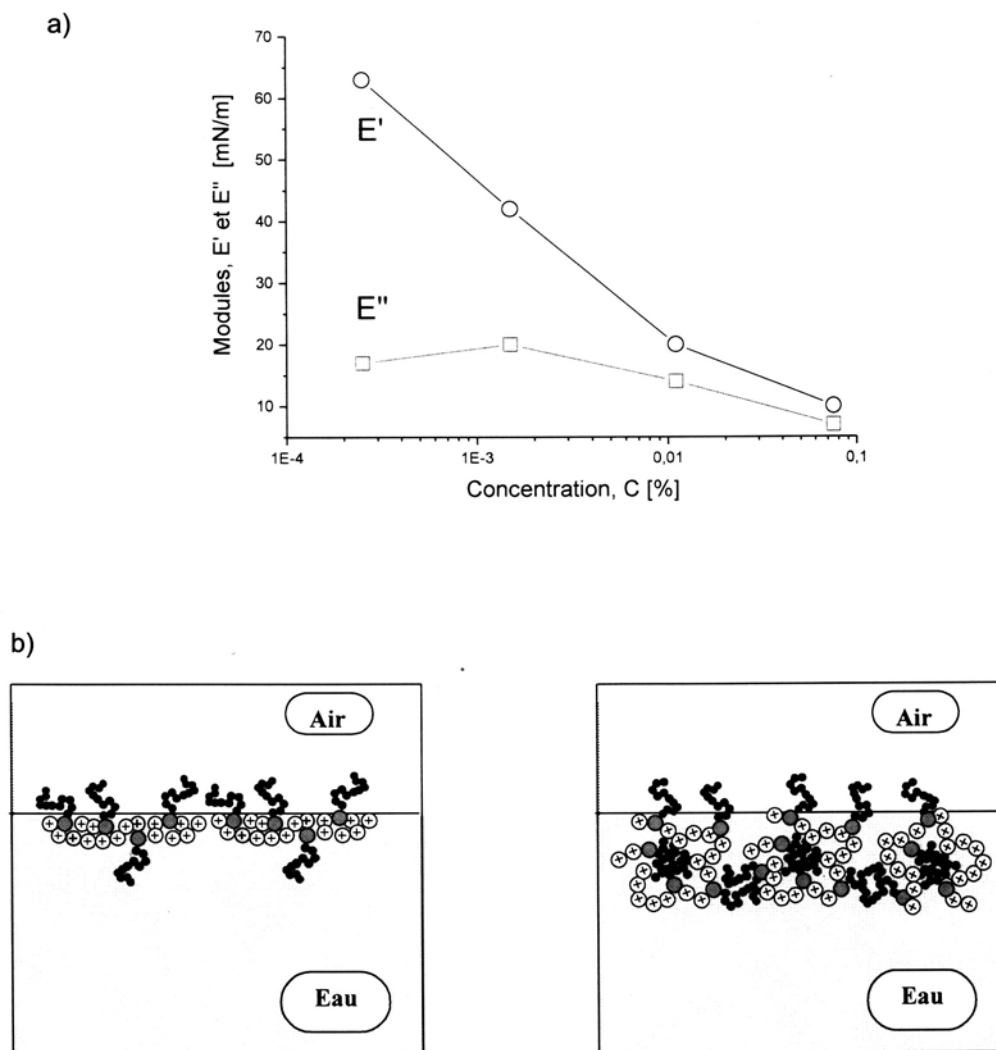


Fig. 6 – Rôle de la concentration en polymère (ChC12-5) sur les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée. (a) Modules viscoélastiques à $t = 104$ secondes, (b) Diagramme schématique illustrant le rôle de la concentration en polymère.

Matériel

Les mesures de tension de surface dynamique sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte (Tracker, IT Concept, Longessaigne, France). Il est utilisé pour mesurer la tension de surface par analyse du profil de la bulle montante dans la solution aqueuse considérée.²² Toutes les mesures sont réalisées à une température contrôlée de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Le module d'élasticité complexe des couches d'adsorption est calculé à partir de la mesure des variations de la tension de surface en réponse aux variations sinusoïdales de l'aire de la bulle.²²⁻²⁴ Par analogie avec la rhéologie 3-D la partie réelle de ce module, le module de conservation E' , et la partie imaginaire, le module de perte E'' , caractérisent respectivement le comportement conservatif et dissipatif de la couche d'adsorption.

Toutes les mesures sont effectuées durant un temps suffisamment long (supérieur à 10^4 secondes) de manière à suivre l'effet du temps sur la tension de surface et les propriétés rhéologiques dilatationnelles des couches d'adsorption.

REMERCIEMENTS: V. G. Babak remercie l'Université de Pau et des Pays de l'Adour pour le poste de professeur

invité dont il a bénéficié. Cette recherche a été partiellement financée par le projet INTAS n° 00-500.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. G. Babak, M. Rinaudo, J. Desbrieres, G. A. Vikhoreva et M.-C. Michalski, *Mendeleev Communications*, **1997**, *4*, 149.
2. V. G. Babak, "Chitin and chitosan. Production, properties and application", K.G.Scriabyne, G. A.Vikhoreva, V. P. Varlamov (Eds.), Nauka, Moscou, 2002, p. 201.
3. J. Desbrieres, M. Rinaudo, V. Babak et G. Vikhoreva, *Polymer Bull.*, **1997**, *39*, 209.
4. V. G. Babak et J. Desbrieres, *Mendeleev Communications*, **2004**, *2*, 66-69.
5. V. G. Babak, I. G. Lukina, M. M. Bodorev et V. G. Klementjev, *Colloid J.*, **1996**, *58*, 753.
6. V. G. Babak, G. A. Vikhoreva, I. G. Lukina et L. V. Kuznezova, *Colloid J.*, **1997**, *59*, 131.
7. V. G. Babak, "Food Colloids. Fundamental of Formulation", E. Dickinson, R. Miller (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001, p. 91.

8. V. G. Babak, E. A. Merkovich, J. Desbrieres et M. Rinaudo, *Polymer Bulletin*, **2000**, *45*, 77.
9. V. G. Babak et J. Desbrieres, *Mendeleev Communications*, **2004**, *4*, 66-69.
10. C. J. Beverung, C. J. Radke et H. W. Blanch, *Biophys. Chem.*, **1998**, *70*, 121.
11. F. Millet, M. Nedyalkov, B. Renard, P. Perrin, F. Lafuma et J. J. Benattar, *Langmuir*, **1999**, *15*, 2112.
12. C. Ybert et J.-M. di Meglio, *Langmuir*, **1998**, *14*, 471.
13. C. J. Beverung, C. J. Radke et H. W. Blanch, *Biophys. Chem.*, **1998**, *70*, 121.
14. C. J. Beverung, C. J. Radke et H. W. Blanch, *Biophys. Chem.*, **1999**, *81*, 59.
15. A. F. H. Ward et L. Tordai, *J. Chem. Phys.*, **1946**, *14*, 453.
16. V. B. Fainerman, A. V. Makievski et R. Miller, *Colloids Surf. A*, **1994**, *87*, 61.
17. V. G. Babak, J. Desbrieres et V. E. Tikhonov, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, **2005**, *255*, 119-130.
18. L. Heux, J. Brugnerotto, J. Desbrieres, M. F. Versali et M. Rinaudo, *Biomacromolecules*, **2000**, *1*, 746
19. V. Babak, I. Lukina, G. Vikhoreva, J. Desbrieres et M. Rinaudo, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, **1999**, *147*, 139-148.
20. J. Desbrieres, C. Martinez et M. Rinaudo, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1996**, *19*, 21.
21. J. Desbrieres, M. Rinaudo et L. Chtcheglova, *Macromol. Symposia*, **1997**, *113*, 135
22. R. Wustneck, P. Enders, T. Ebisch et R. Miller, *Thin Solid Films*, **1997**, *298*, 39.
23. R. Wustneck, N. Wustneck, D. O. Grigoriev, U. Pison et R. Miller, *Colloids Surf. B*, **1999**, *15*, 275.
24. P. Saulnier, F. Boury, A. Malzert, B. Heurtault, T. Ivanova, A. Cagna, I. Panaiotov et J. E. Proust, *Langmuir*, **2001**, *17*, 8104.