

Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique

R. Fournier¹, S. Jouenne² et M. Cloître¹

¹*Matière Molle et Chimie, CNRS UMR 7167, ESPCI Paris, PSL Research University,
10, rue Vauquelin, 75005 Paris*

²*PERL, TOTAL E&P, 64170 Lacq*

Reçu le 17 octobre 2016 - Version finale acceptée le 22 novembre 2016

Résumé : Nous présentons un nouveau système de polymères associatifs hydrosolubles basés sur l'interaction covalente réversible entre les fonctions diols et les fonctions acides boroniques. En s'associant en solution, ces polymères augmentent significativement la viscosité du milieu et conduisent même à une gélification. Les gels obtenus, dits « covalents réversibles », ont un module élastique significatif et relaxent leurs contraintes sur des temps longs. Les profils fréquentiels obtenus par rhéologie linéaire peuvent être modélisés par une théorie de la littérature basée sur différents processus diffusifs hiérarchisés. Lorsqu'un écoulement permanent leur est imposé, ces gels covalents réversibles montrent du rhéo-épaississement, suivi de rhéo-fluidification. Ce dernier régime est instable quand les forces d'interactions moléculaires sont grandes : des phénomènes fortement non-linéaires, comme du glissement aux parois ou des bandes de cisaillement, caractérisent alors l'écoulement.

Mots-clés : Polymères associatifs, Acide boronique, Chimie covalente réversible, Rhéo-épaississement

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les propriétés rhéologiques de nombreuses formulations commerciales sont contrôlées par l'utilisation de polymères associatifs. Dans une acception générale, les polymères associatifs sont des macromolécules capables de s'associer entre elles de manière réversible, en formant des liaisons transitoires. En solution aqueuse, les polymères associatifs les plus courants interagissent via des groupes hydrophobes positionnés soit aux deux extrémités des chaînes [1, 2], soit le long du squelette polymère [3, 4]. Ainsi, les polymères associatifs téléchéliques comme les HEUR (Hydrophobically-modified ethoxylate urethane) [5-7] ont été développés depuis les années 1970 en tant qu'agent de contrôle de la viscosité des suspensions de pigments, pour les peintures notamment, et leurs propriétés rhéologiques sont maintenant bien comprises et décrites dans la littérature. Leur structuration en solution sous la forme de micelles connectées, composées d'un cœur hydrophobe et d'une couche externe hydrophile [8], est à la base de leur comportement rhéologique unique [6]. Les systèmes associatifs basés sur des interactions hydrophobes présentent néanmoins des inconvénients comme la forte sensibilité de leurs propriétés à la présence de tensio-actifs [9], et

l'existence de liaisons intra-moléculaires [10] et intra-micellaires ne contribuant pas à l'augmentation de la connectivité du réseau transitoire formé. Dans cet article, nous présentons un concept différent de polymères associatifs qui utilise des interactions covalentes réversibles complémentaires. Dans la suite, nous présentons le concept, le système chimique et des résultats marquants en ce qui concerne la rhéologie de ces systèmes [11].

2. Concept de polymères à associations covalentes réversibles complémentaires

Nous nous proposons d'utiliser des interactions complémentaires [12] : une première espèce de polymère est fonctionnalisée avec un certain groupe associatif (groupe 1), une autre espèce de polymère avec un autre groupe associatif (groupe 2), s'associant de manière exclusive avec le groupe 1. Ce concept a déjà été mis en application dans le cas d'associations hydrophobes complémentaires, ne formant pas de micelles [13]. Dans notre cas, la nature de l'interaction est covalente réversible [14] : les fonctions 1 et 2 réagissent chimiquement ensemble et sont en équilibre avec la nouvelle fonction formée. Cet équilibre chimique est dynamique, *i.e.* à tout moment les liaisons se font et se défont, en

faisant en sorte qu'il y ait toujours les mêmes quantités d'espèces chimiques en moyenne.

3. Système chimique utilisé

Nous avons fonctionnalisé un poly(acrylamide) partiellement hydrolysé de grande masse molaire ($M_w \approx 780$ kg/mol) par un acide phénylboronique aminé (ce polymère est appelé HP-g-PB par la suite). Le degré de fonctionnalisation avoisine les 3 % mol/mol (pourcent molaire), ce qui correspond à 140 fonctions acide phénylboronique par chaîne. L'autre polymère partenaire de l'association est un alcool poly(vinyle) (abrégé PVA par la suite), totalement saponifié, de grande masse molaire également ($M_w \approx 120$ kg/mol). Ce dernier est constitué d'une succession de groupes 1,3 diols ; ce lot de PVA possède environ 480 diols *meso* par chaîne d'après la RMN ^1H . Les diols *meso* et les acides boroniques réagissent ensemble et sont en équilibre avec l'espèce résultante appelée ester boronique [15] (Fig. 1).

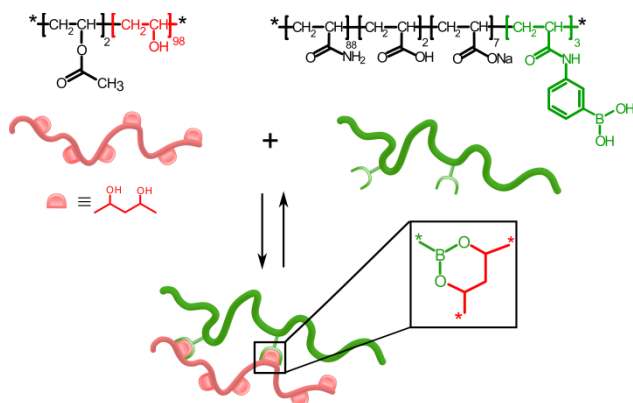


Figure 1. Structures chimiques et schéma de l'association de poly(acrylamide) partiellement hydrolysé portant des acides boroniques (HP-g-PB, à droite) et de l'alcool poly(vinyle) (PVA, à gauche).

Mentionnons que, pour toutes les concentrations utilisées durant ce travail, aucun des deux polymères n'est dans un état enchevêtré ; les concentrations de recouvrement critique c^* du HP-g-PB et du PVA, dans nos conditions d'étude, sont respectivement égales à 0,12 wt% et 1 wt% (pourcent en masse).

Dans la suite de cet article, la proportion des deux polymères dans les mélanges est fixée à 1:1 en masse ; les propriétés étudiées peuvent néanmoins être optimisées en adaptant ce rapport massique. Le mélange de ces deux polymères en solution aqueuse conduit à des solutions visqueuses ou à des gels réversibles en fonction de la concentration en polymères. Le pH peut également être ajusté par de la soude pour contrôler la force de l'interaction diol-acide boronique. Nous avons étudié ces solutions et gels par rhéologie linéaire et non-linéaire, en relation

notamment avec la force des interactions moléculaires et des modèles rhéologiques. Ici, nous nous plaçons plus particulièrement dans le cas où la concentration en polymères est suffisante pour former un réseau réversible.

Les expériences de rhéologie ont toutes été effectuées sur un rhéomètre MCR 502 d'Anton-Paar, à l'aide d'une géométrie cône-plan lisse, et en utilisant une coupelle en inox faite sur mesure pour immerger les échantillons dans de l'huile silicone. L'immersion dans l'huile permet de ralentir considérablement l'évaporation des échantillons et leur acidification due à la dissolution du dioxyde de carbone durant les expériences.

4. Rhéologie linéaire des gels covalents réversibles

A concentration suffisante, nos polymères associatifs forment des gels temporaires, avec un plateau élastique bien défini, qui relaxent totalement leurs contraintes à temps longs.

La Figure 2 montre des données de relaxation de contrainte transformées en données fréquentielles via le logiciel Reptate [16], pour un échantillon concentré à 2 wt% de polymères et à pH = 12,8. Le module élevé de plusieurs centaines de pascals et la dynamique longue obtenus lors du mélange de PVA et de HP-g-PB dans ces conditions témoignent du potentiel gélifiant de ces nouveaux polymères associatifs.

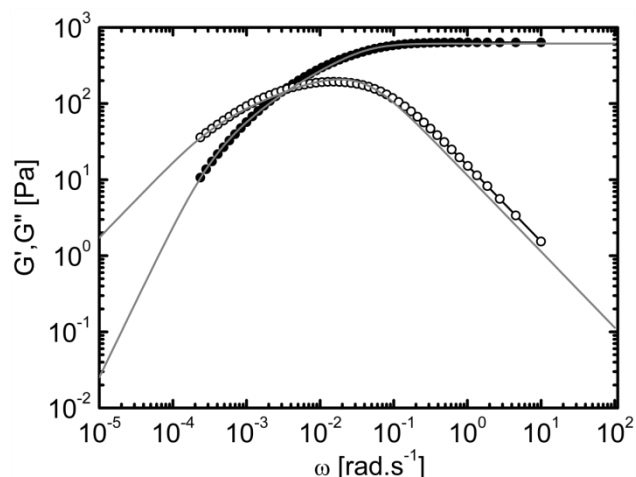


Figure 2. Données de relaxation de contrainte transformées en données fréquentielles pour l'échantillon à $C_w = 2$ wt% et pH = 12,8 (points). Les lignes grises représentent le meilleur ajustement donné par le modèle de Semenov et al. [17].

Un avantage de ce système de polymères à associations complémentaires portant de multiples groupes le long de leur squelette est, paradoxalement, de

simplifier le mécanisme d'association en comparaison avec des polymères pouvant en plus s'auto-associer et former des micelles. Ainsi, la description théorique s'en retrouve facilitée. Un modèle précédemment développé par Semenov et al. [17] traite de la rhéologie linéaire de polymères à associations complémentaires [11]. L'hypothèse principale de ce modèle est de considérer des associations fortes et le fait que les polymères s'associent principalement deux à deux en formant une structure semblable à une voie de chemin de fer. Les points de jonction des chaînes sont considérés comme étant composés de deux doubles chaînes. Ce modèle s'appuie sur des processus de relaxation hiérarchisés, allant de la diffusion d'un groupe libre le long d'un segment inter-jonction, de la diffusion d'une jonction le long d'un segment, puis de la relaxation totale de la chaîne. L'expression numérique résultante, composée des deux paramètres libres que sont l'énergie d'activation moléculaire et un volume d'interaction des groupes associatifs, permet d'ajuster les profils de rhéologie linéaire comme celui de la Figure 2. A notre connaissance, c'est la première fois que ce modèle est comparé positivement à des données expérimentales sur des polymères à association complémentaire. Précisons toutefois que nous faisons un écart avec ce modèle et utilisons la valeur mesurée du module au plateau au lieu de la prédiction de la théorie. Les hypothèses quant au nombre égal de groupes sur les deux polymères, la nature identique des polymères et l'absence de polydispersité ne sont pas respectées par notre système et pourraient expliquer la mauvaise prédiction du module au plateau. Cependant, la dynamique globale est bien décrite par le modèle. Une étude approfondie est nécessaire pour comprendre plus quantitativement la validité du modèle de Semenov et al. [17], qui reproduit assez fidèlement le profil des spectres fréquentiels de nos polymères associatifs.

Nous nous sommes aussi intéressés à la manière dont la force des interactions entre groupes associatifs influence le temps de relaxation terminal des gels covalents réversibles. A ce sujet, mentionnons qu'à partir de données sur la thermodynamique et la cinétique des associations en fonction du pH, nous sommes capables de prédire le bon ordre de grandeur des temps de relaxation mesurés en rhéologie et la variation de ces temps avec le pH, les temps de relaxation augmentant continûment avec le pH. Cette augmentation est conjointement due à l'accélération de la cinétique de la réaction et à la croissance de la constante d'association avec le pH.

5. Rhéologie non-linéaire des gels covalents réversibles

Lorsqu'ils sont soumis à un écoulement permanent, comme dans une expérience à taux de cisaillement imposé, les gels covalents réversibles voient leur viscosité transitoire augmenter progressivement, jusqu'à atteindre un régime permanent à temps long (entre 10 et 5000 s en fonction des mélanges utilisés). Le profil, parfois non monotone, de la viscosité transitoire lors d'expériences résolues en temps est riche d'informations [18, 19]. Nous avons notamment montré qu'en fonction de paramètres physico-chimiques comme le pH et la concentration en polymères, différents types de comportements mécaniques caractéristiques sont observés. Ici, nous nous focalisons plutôt sur les profils de viscosité stationnaire en fonction du taux de cisaillement. La Figure 3 montre l'évolution de la viscosité stationnaire en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en polymères ; le pH est fixé à 12,8.

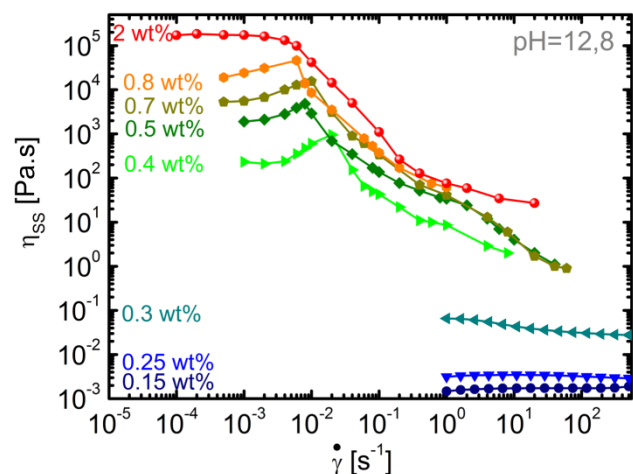


Figure 3. Viscosité stationnaire η_{ss} en fonction du taux de cisaillement pour des mélanges de PVA et HP-g-PB à pH = 12,8, dont la concentration varie entre 0,15 wt% et 2 wt%.

Trois régimes d'écoulement se distinguent : un régime newtonien à bas taux de cisaillement, un régime de rhéo-épaississement, suivi d'un régime de rhéo-fluidification.

La forte croissance de la viscosité newtonienne avec la concentration montre le pouvoir viscosifiant de ce système de polymères associatifs. Le saut de viscosité entre $C_w = 0,3$ wt% et $C_w = 0,4$ wt% reflète la transition sol-gel du système ; le point de gel est en effet mesuré en rhéologie linéaire à $C_w = 0,35-0,4$ wt%. Le rhéo-épaississement observé est réminiscent de nombreux polymères associatifs [7, 20]. C'est aussi une caractéristique recherchée lors d'applications de récupération assistée du pétrole où la viscosité du fluide injecté peut croître sous l'effet

du cisaillement et ainsi augmenter la récupération du pétrole dans le puits [21]. Notons que, comme pour d'autres systèmes associatifs [22], le rhéo-épaississement disparaît à hautes concentrations. Des expériences de superposition parallèle ont permis d'établir que le rhéo-épaississement dans notre cas est dû à l'augmentation du nombre de liens inter-chaînes par le cisaillement. Ces liens inter-chaînes induits par le cisaillement sont plus transitoires que les jonctions originellement présentes à l'équilibre. C'est cette augmentation temporaire de la connectivité du réseau transitoire, permise par la présence de fonctions non associées à l'équilibre, qui conduit au rhéo-épaississement. Le régime dit de rhéo-fluidification est en réalité un régime d'écoulement instable : la courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ n'est plus monotone dans ce régime. Ceci est en lien avec des effets fortement non-linéaires, comme le glissement aux parois ou des bandes de cisaillement, qui ont pu être étudiés grâce à un montage de rhéo-microscopie à fluorescence, en géométrie cône-plan. La rugosité des surfaces en présence joue un rôle majeur quant au profil micrométrique de l'écoulement. En diminuant la force des interactions moléculaires, par la diminution du pH, nous trouvons alors un écoulement stable et homogène. Ceci est en rapport avec les temps de relaxation plus courts pour ces systèmes. L'énergie fournie par l'écoulement est dissipée suffisamment vite par le matériau dans tout son volume pour qu'aucun effet interfacial n'affecte significativement son profil d'écoulement. Ce résultat est analogue à ce qui a été observé pour d'autres systèmes associatifs [23, 24].

6. Conclusion

En concevant un nouveau système de polymères associatifs avec un minimum de synthèse chimique, nous sommes capables de viscosifier et gélifier des solutions aqueuses avec très peu de polymères. Les propriétés rhéologiques de ces matériaux ont été étudiées de manière approfondie dans leurs domaines linéaires et non-linéaires de déformation. Un point essentiel de ce travail est la possibilité de contrôler la force des interactions moléculaires à l'œuvre dans le processus d'association, pour modifier *in fine* la dynamique macroscopique de ces matériaux. Celle-ci peut être modélisée de manière semi-quantitative par la théorie de Semenov et al. [17] portant sur les polymères à associations complémentaires. L'écoulement des gels covalents réversibles formés à partir de ces nouveaux polymères associatifs est aussi conditionné par la force des interactions moléculaires, ainsi que par d'autres paramètres physico-chimiques comme la concen-

tration. Ainsi, le régime qui apparaît comme de la rhéo-fluidification est stable si la force des interactions moléculaires est faible ; dans le cas contraire, le matériau n'est plus cisailé de manière homogène et du glissement ou des bandes de cisaillement apparaissent.

Remerciements

Ce travail a été effectué en collaboration avec la société TOTAL que nous remercions, et plus particulièrement en la personne de Luc Haspeslagh. Nous remercions également le Groupe Français de Rhéologie de l'attribution d'une bourse de congrès pour présenter ce travail lors de l'International Conference on Rheology 2016 à Kyoto.

Bibliographie

- [1] May, R., Kaczmarek, J.P., Glass, J.E. Influence of molecular weight distributions on HEUR aqueous solution rheology. *Macromol.*, 29, 4745–4753 (1996).
- [2] Peng, J., Dong, R., Ren, B., Chang, X., Tong, Z. Novel hydrophobically modified ethoxylated urethanes end-capped by percec-type alkyl substituted benzyl alcohol dendrons: Synthesis, characterization, and rheological behavior. *Macromol.*, 47, 5971–5981 (2014).
- [3] English, R. J., Gulati, H. S., Jenkins, R. D., Khan, S. A. Solution rheology of a hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer. *J. Rheol.*, 41, 427–444 (1997).
- [4] Regalado, E.J., Selb, J., Candau, F. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains. *Macromol.*, 32, 8580–8588 (1999).
- [5] Emmons, W.D., Stevens, T.E. Polyurethane thickeners for aqueous compositions. US Patent 4,155,892 (1979).
- [6] Annable, T., Buscall, R., Ettelaie, R., Whittlestone, D. The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory *J. Rheol.*, 37, 695–726 (1993).
- [7] Tam, K.C., Jenkins, R.D., Winnik, M.A., Bassett, D.R. A structural model of hydrophobically modified urethane-ethoxylate (HEUR) associative polymers in shear flows. *Macromol.*, 31, 4149–4159 (1998).
- [8] François, J., Maitre, S., Rawiso, M., Sarazin, D., Beinert, G., Isel, F. Neutron and X-ray scattering studies of model hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) Aqueous solutions at rest and under shear. *Coll. Surf. A*, 7757, 251–265 (1996).
- [9] Huldén, M. Hydrophobically modified urethane—ethoxylate (HEUR) associative thickeners 1. Rheology of aqueous solutions and interactions with surfactants. *Coll. Surf. A*, 82, 263–277 (1994).
- [10] Volpert, E., Selb, J., Candau, F. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and

rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization. *Macromol.*, 29, 1452–1463 (1996).

[11] Fournier, R. *Polymères associatifs par interaction covalente réversible diol-acide boronique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2016).

[12] Naessens, U. *Polymères associatifs complémentaires pour le contrôle de la rhéologie de formulations aqueuses*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2012).

[13] Charlot, A., Auzély-Velty, R. Novel hyaluronic acid based supramolecular assemblies stabilized by multivalent specific interactions: rheological behavior in aqueous solution. *Macromol.*, 40, 9555–9563 (2007).

[14] Rowan, S.J., Cantrill, S.J., Cousins, G.R.L., Sanders, J.K.M., Stoddart, J.F. Dynamic covalent chemistry. *Angew. Chem.*, 41, 898-952 (2002).

[15] Hall, D.G. *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).

[16] Ramirez, J., Likhtman, A.E. Reptate. [En ligne]. Disponible à: <http://www.reptate.com/>.

[17] Semenov, A., Charlot, A., Auzély-Velty, R., Rinaudo, M. Rheological properties of binary associating polymers. *Rheol. Acta*, 46, 541–568 (2007).

[18] Snijkers, F., Vlassopoulos, D., Lee, H., Yang, J., Chang, T., Driva, P., Hadjichristidis, N. Start-up and relaxation of well-characterized comb polymers in simple shear. *J. Rheol.*, 57, 1079–1100 (2013).

[19] Berret, J.F., Séréro, Y., Winkelman, B., Calvet, D., Collet, A., Viguier, M. Nonlinear rheology of telechelic polymer networks. *J. Rheol.*, 45, 477-492 (2001).

[20] Chassenieux, C., Nicolai, T., Benyahia, L. Rheology of associative polymer solutions. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 16, 18–26 (2011).

[21] Hu, Y. T. Mechanisms of shear thickening in transient guar network. *J. Rheol.*, 58, 1789–1807 (2014).

[22] Ianniruberto, G., Marrucci, G. New interpretation of shear thickening in telechelic associating polymers. *macromol.*, 48, 5439–5449 (2015).

[23] Lettinga, M.P., Manneville, S. Competition between shear banding and wall slip in wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 103, 1–4 (2009).

[24] Sprakel, J., Spruijt, E., Cohen Stuart, M.A., Besseling, N.A.M., Lettinga, M.P., Van der Gucht, J. Shear banding and rheochaos in associative polymer networks. *Soft Matt.*, 4, 1696-1705 (2008).

[Abridged English version]

Reversible covalent associative polymers based on the diol/boronic interaction

We present a new system of water-soluble associative polymers based on the reversible covalent interaction between diols and boronic acids. When associating in solution, these polymers significantly increase the viscosity and can even lead to gelation of the medium. The obtained gels, coined “reversible covalent gels”, have a significant elastic modulus and can yet relax their stresses at long times. The oscillatory response probed by linear rheology can be modelled by a theory from the literature based on several hierarchized diffusive processes. When a permanent flow is imposed, these reversible covalent gels induce shear-thickening followed by shear-thinning at higher shear rate. This last regime of flow is unstable when molecular attractive forces are high enough: strongly non-linear phenomena such as slip at the wall or shear-banding are then characteristic of the flow.