



# Stabilité et Structure d'Agrégats Catanioniques

Claire Vautrin

► **To cite this version:**

Claire Vautrin. Stabilité et Structure d'Agrégats Catanioniques. Matériaux. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2004. Français. <tel-00007523>

**HAL Id: tel-00007523**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00007523>**

Submitted on 26 Nov 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*Thèse de Doctorat de l'Université Versailles  
Saint-Quentin-en-Yvelines*

Spécialité

Physiques et Sciences des Matériaux

présentée par

**Claire VAUTRIN**

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Sujet de Thèse

**Stabilité et Structure d'Agrégats Catanioniques**

Composition du jury

Dr.	Isabelle RICO LATTES	Rapporteur
Pr.	Jean François JOANNY	Rapporteur
Pr.	Thomas ZEMB	Directeur de thèse
Pr.	Chantal LARPENT	Président du jury
Pr.	Olle SÖDERMAN	Examineur
Pr.	Bernd SMARSLY	Examineur

## **Résumé**

Le système catanionique CTAOH - C13COOH - H<sub>2</sub>O étudié forme des colloïdes de charge contrôlée lorsque les tensioactifs sont mis en solution. Le diagramme de phase établi ici présente des agrégats particuliers (micelle, vésicule, disque, phase lamellaire). L'étude de la CMC a fait apparaître des interactions fortes entre monomères : le coefficient d'interaction est de  $-10kT$ . Du point de vue microscopique, nous avons montré par diffusion couplée WAXS et WANS que les chaînes alkyl s'organisent suivant un réseau hexagonal et que les têtes ioniques conservent un ordre liquide. Par ailleurs, les liaisons hydrogène participent à la cohésion du système, et les propriétés mécaniques de la membrane sont assez proches de celles d'un phospholipide. Les mesures des compressibilités par propagation acoustique et cuve de Langmuir nous ont permis d'estimer le module d'Young à 100MPa. L'analyse calorimétrique par DSC a montré que la transition de fusion de chaînes dépend de la composition de l'échantillon.

## **Abstract**

*The catanionic system hydroxide de cetyltrimethylammonium - myristic acid - water studied here has the advantage to produce aggregates with controlled charge. So, the ternary phase diagram presents some interesting aggregates (micelle, vesicle, disc, lamellar phase). The study of the CMC put in evidence some strong interactions between monomers : the interaction parameter is equal to  $-10kT$ . On a microscopic point of view, the alkyl chains packing is hexagonal and we proved by WAXS and WANS that the head groups are liquid ordered. More over, the hydrogen bonds participate to the bilayer cohesion. The mechanical properties of the catanionic membrane are similar to the properties of phospholipids. We estimated the Young modulus to 100MPa by compressibility measurements (acoustic propagation and Langmuir trough). The thermodynamic properties studied by DSC showed that the chain melting transition depends on the sample composition.*

## *Tentative*

Entre

Ce que je pense

Ce que je veux dire

Ce que je crois dire

Ce que je dis

Ce que vous avez entendu dire

Ce que vous croyez entendre

Ce que vous entendez

Ce que vous avez envie de comprendre

Ce que vous croyez comprendre

Ce que vous comprenez

Il y a dix possibilités qu'on ait des difficultés à communiquer.

Mais essayons quand même...

L'encyclopédie du savoir relatif et absolu, *B. Werber*

## *Remerciements*

Cette thèse a été menée au Service de Chimie Moléculaire du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Saclay, et avant toute chose, je souhaiterais remercier l'ensemble des personnes qui m'auront fait confiance pour ce travail et m'auront donné les moyens financier, matériels et humains pour y parvenir.

Je remercie vivement les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Je pense avant tout à tous ceux que j'aurais côtoyé quotidiennement au cours de ces années au laboratoire : Patricia qui a toujours eu la gentillesse de me consacrer du temps pour la prise en main du matériel et pour répondre à mes questions d'ordre général ; Sylvain éternel optimiste du vendredi qui aura su résoudre bon nombre de mes problèmes informatiques ; Michel qui ne se sera pas laissé démonter par mes questions sur la rigidité. Je suis particulièrement redevable à Luc sans qui aucun des programmes utilisés au cours de cette thèse n'auraient vu le jour. En parfait professeur il aura eu la patience de m'expliquer toutes les étapes de ses programmes et les astuces mathématiques associées. Un grand merci également à tous les thésards et post-docs que j'aurais croisés : Annette et Guillaume, qui m'auront soutenu pendant les moments difficiles ; Bénédicte, Laurette, Andréa et son sourire du sud, Miles toujours de bonne humeur... Un grand merci également à l'équipe du SPEC (Patrick, Jean, Corine, Christian, Daniel, Caroline...) qui a rejoint le service récemment et qui m'aura encouragée sur la fin de ma thèse.

Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans les nombreuses collaborations auxquelles j'ai pu participer et je souhaiterais remercier ici toutes les équipes qui m'auront accueillie.

Ainsi, l'étude en calorimétrie a été menée sur deux appareils, dans deux laboratoires différents. Je remercie donc Michael Gradzielski et Motomu Tanaka ainsi que leurs équipes qui m'ont respectivement accueillie à l'Université de Bayreuth et à l'université de Munich pour mener ces expériences.

En ce qui concerne toutes les expériences de diffusion de neutron que j'ai pu mener, je tiens à remercier les équipes du Laboratoire Léon Brillouin (José Teixeira, ligne PAXE) et celles de l'Institut Laue Langevin (Bruno Demé, lignes D16, Isabelle Grilo, ligne D22).

Les expériences de propagation ultrasonore en mode de compression ont été menées sur un montage de l'Ecole Normale Supérieure, et je remercie Vladimir Urbach de m'en avoir donné l'accès.

Je remercie tout particulièrement les laboratoires PCSM (dirigé par Henri Vandamme) et LPCM (dirigé par Françoise Lafuma) de l'ESPCI qui m'auront permis d'utiliser une partie de leur matériel : microscope, rhéomètre et propagation ultrasonore en cisaillement. Je remercie Pascal Hébraud et Didier Lootens qui m'auront consacré du temps dans le cadre de l'utilisation de ces appareils et de l'exploitation des résultats obtenus.

Enfin, je ne voudrais pas oublier Thomas Zemb, mon directeur de thèse, que je me serais efforcée de convaincre sur de nombreux points tout au long de ce travail...

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>17</b>
<b>1 Présentation du système</b>	<b>21</b>
1.1 Généralités	21
1.1.1 Préparation des échantillons	21
1.1.2 Techniques de caractérisation	24
1.2 Diagramme de phase	25
1.2.1 La courbure spontanée	26
1.2.2 Description du diagramme	27
1.2.3 Etude plus précise des phases lamellaires	29
1.2.4 Influence des impuretés	32
1.3 CMC	33
1.3.1 Définition-Détermination	33
1.3.2 Mesures	34
1.3.3 Exploitation	37
1.3.4 Comparaison	40
1.3.5 Conclusion sur les mesures de CMC	42
<b>2 Etude électrocinétique</b>	<b>43</b>
2.1 Charge effective	43
2.1.1 Evolution de la charge avec le rapport molaire	43
2.1.2 Cas particulier des vésicules facettées	45
2.1.3 Spéciation de surface	48
2.2 Etude électrocinétique	49
2.2.1 Modélisation : régulation de charge à deux sites	49
2.2.2 Charge de surface	51
2.2.3 Influence du pH sur la mobilité	52
2.2.4 Organisation locale des têtes	56
2.2.5 Evolution de la charge en fonction du rapport molaire	62
2.3 Conclusion	64
<b>3 Etude thermodynamique</b>	<b>65</b>
3.1 La calorimétrie	65
3.1.1 Transition de phase dans une bicouche de tensioactifs	65
3.1.2 Mesure de calorimétrie	67
3.2 Enthalpie de transition	68
3.2.1 Influence de la charge de surface	68
3.2.2 Comparaison	69
3.2.3 Conclusion	70

3.3	Température de transition . . . . .	70
3.3.1	Influence de la concentration . . . . .	70
3.3.2	Influence de la charge de surface . . . . .	71
3.3.3	Conclusion sur l'influence de la charge de surface . . . . .	74
3.4	Nature de la transition . . . . .	76
3.4.1	Point de vue général . . . . .	76
3.4.2	Transition double : $r$ proche de 0.5 . . . . .	77
3.4.3	Transition large mais régulière : $r$ voisin de 0.6 . . . . .	79
3.4.4	Conclusion sur l'étude thermodynamique . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Organisation latérale des deux tensioactifs</b>	<b>89</b>
4.1	Expérience . . . . .	90
4.1.1	Principe de l'expérience . . . . .	90
4.1.2	Etude en température . . . . .	96
4.1.3	Etude aux temps longs . . . . .	97
4.2	Etude d'un cas particulier . . . . .	99
4.2.1	Principe du calcul . . . . .	99
4.2.2	Premier cas : désordre total . . . . .	101
4.2.3	Deuxième cas : ordre à grande distance . . . . .	102
4.3	Etude du cas intermédiaire : l'ordre liquide . . . . .	104
4.3.1	Modélisation Monté Carlo . . . . .	104
4.3.2	Résultats . . . . .	106
4.3.3	Cas de la phase lamellaire interdigitée . . . . .	112
4.3.4	Commentaires . . . . .	116
4.4	Mécanisme d'instabilité en milieu salin . . . . .	120
4.4.1	Observations . . . . .	120
4.4.2	Interprétation . . . . .	122
4.5	Conclusion sur l'organisation latérale . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Rigidité des agrégats</b>	<b>125</b>
5.1	Une illustration expérimentale . . . . .	125
5.1.1	Le contexte . . . . .	125
5.1.2	Mode opératoire . . . . .	125
5.1.3	Résultats . . . . .	126
5.1.4	Conclusion . . . . .	128
5.2	Stress osmotique . . . . .	128
5.2.1	Principe de l'expérience . . . . .	128
5.2.2	Observations . . . . .	129
5.2.3	Interactions polyélectrolyte-tensioactif . . . . .	130
5.2.4	Conclusion . . . . .	131
5.3	Propagation ultra-sonore . . . . .	131
5.3.1	Principe . . . . .	131
5.3.2	Mesure de la compressibilité . . . . .	133
5.3.3	Exploitation : de la compressibilité au module d'Young . . . . .	138
5.4	Conclusion . . . . .	141
	<b>Conclusion</b>	<b>143</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>148</b>







# Table des figures

1.1	Analyse des anions contenus dans le CTAOH par électrophorèse capillaire . . . . .	22
1.2	Pureté du CTAOH . . . . .	22
1.3	Dosage des carbonates contenu dans le CTAOH . . . . .	23
1.4	Spectrométrie de masse . . . . .	23
1.5	Vésicule facettée observée en microscopie à contraste de phase . . . . .	24
1.6	Phase lamellaire observée en microscopie à polarisation . . . . .	24
1.7	Phases lamellaires observées en cryofracture . . . . .	25
1.8	Définition du rapport hydrophobe/hydrophile selon Israelachvili . . . . .	26
1.9	Interprétation de la forme des agrégats de tensioactifs en terme de courbure spontanée . . . . .	27
1.10	Diagramme de phase du système CTAOH-C13COOH-H <sub>2</sub> O . . . . .	28
1.11	Caractérisation d'une phase L <sub>β</sub> par WAXS . . . . .	29
1.12	Evolution de S <sub>p</sub> en fonction de r . . . . .	30
1.13	Evolution attendue de S <sub>p</sub> en fonction de l'interaction dominante . . . . .	30
1.14	Cliché de cryofracture d'une phase lamellaire . . . . .	30
1.15	Spectre de diffusion d'une phase lamellaire . . . . .	31
1.16	Spectre de diffusion de rayon X aux grands angles de la phase L <sub>c</sub> . . . . .	32
1.17	Détermination de la CMC du CTAOH par suivi de la conductivité . . . . .	34
1.18	Evolution de la CMC du système CTAOH-C13COOH en fonction de r . . . . .	36
1.19	Evolution de la CMC de C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> COO <sup>-</sup> . . . . .	36
1.20	Solution idéale : interprétation de l'évolution de la CMC . . . . .	38
1.21	Modèle de Rublingh et Holland : composition des premières micelles formées . . . . .	40
1.22	Modèle de Rublingh et Holland : concentrations des monomères libres . . . . .	40
2.1	Evolution du pH d'échantillons concentrés en fonction de r . . . . .	44
2.2	Evolution du pH d'échantillons dilués en fonction de r . . . . .	44
2.3	Relation entre E et u selon Hunter . . . . .	46
2.4	Mesure de la mobilité des vésicules : résultats bruts . . . . .	47
2.5	Spectre infra-rouge d'une phase lamellaire . . . . .	48
2.6	Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH . . . . .	53
2.7	Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de (HCl) . . . . .	53
2.8	Evolution du potentiel ζ prévu par la modélisation en fonction du pH . . . . .	55
2.9	Influence du pK <sub>A</sub> et de e sur l'évolution de la charge de surface . . . . .	56
2.10	Figure tirée de l'article de Whiddon et col.[162] . . . . .	57
2.11	Mise en évidence de l'influence de l'agrégation sur la valeur du pK <sub>a</sub> d'un acide . . . . .	58
2.12	Quantité de tensioactifs impliquée dans la titration . . . . .	61
2.13	Modèle moléculaire . . . . .	61
2.14	Evolution de la charge de surface avec r . . . . .	62
2.15	Influence de Br <sup>-</sup> sur la charge de surface . . . . .	63
3.1	Caractérisation par diffraction de rayons X de phases lamellaires selon Tardieu et col. . . . .	66

3.2	Caractérisation de l'état des chaînes alkyl via la diffusion de rayon X aux grands angles .	66
3.3	Exemple d'une courbe Cp(T) . . . . .	67
3.4	Illustration de l'hystérésis sur des courbes Cp(T) . . . . .	68
3.5	Comparaison des courbes Cp(T) obtenues pour deux cycles successifs . . . . .	68
3.6	Evolution de l'enthalpie de transition de phase en fonction de r . . . . .	69
3.7	Enthalpies de transition dans différents systèmes . . . . .	70
3.8	Comparaison des courbes de DSC pour différentes concentrations . . . . .	71
3.9	Evolution de la température de transition de phase en fonction de r . . . . .	72
3.10	Evolution de $S_p$ en fonction de r . . . . .	72
3.11	Stabilité des vésicules facettées vis à vis du pH : clichés de microscopie . . . . .	72
3.12	Influence du pH sur la transition de fusion des chaînes. . . . .	73
3.13	Comparaison de $T_f$ avec le pH et la charge de surface . . . . .	74
3.14	Evolution de $T_f$ en fonction de r . . . . .	75
3.15	Influence de r sur l'allure de la transition . . . . .	76
3.16	Allure de la transition de fusion des chaînes dans le cas de la phase $L_{\beta}^-$ . . . . .	77
3.17	Suivi de l'état des chaînes alkyl au cours de la transition de phase (spectres WAXS) . . . . .	78
3.18	Evolution de $S_p$ en fonction de la température . . . . .	78
3.19	Comparaison du coefficient de dilatation thermique latéral avec la littérature . . . . .	78
3.20	Diagramme binaire : évolution de la composition au cours de la fusion d'un solide AB . . . . .	79
3.21	Suivi de l'épaisseur de la bicouche au cours de la transition de phase . . . . .	80
3.22	SANS : ajustement par deux épaisseurs de membrane . . . . .	81
3.23	Mise en évidence de l'hystérésis de la transition . . . . .	81
3.24	Coefficient de dilatation thermique volumique . . . . .	82
3.25	Comparaison de Cp et dV/dT . . . . .	82
3.26	Mesures de densité : effet du pH . . . . .	83
3.27	Comparaison de la capacité calorifique et de la viscosité au cours de la transition . . . . .	84
3.28	Proposition de phases intermédiaires . . . . .	85
3.29	Définition du paramètre d'ordre $\psi$ dans le cas d'une suspension de vésicules . . . . .	85
3.30	Transition d'une phase éponge . . . . .	86
4.1	Répartition ordonnée sur un réseau hexagonal ( $r=1/3$ ) . . . . .	90
4.2	Illustration du traitement des données obtenues sur D16 . . . . .	91
4.3	Spectres de diffusion de neutron . . . . .	92
4.4	Comparaison échantillon deutéré/échantillon non deutéré . . . . .	92
4.5	Spectres de diffusion de neutron : décomposition en S(q) et P(q) . . . . .	93
4.6	Spectres de diffusion de neutron (D22) . . . . .	94
4.7	Evolution de $S_p$ en fonction de r : comparaison des mesures WAXS et WANS . . . . .	96
4.8	Effet de la température sur le spectre WANS . . . . .	97
4.9	Phase $L_c$ : spectres WANS et WAXS . . . . .	98
4.10	Phase $L_c$ : spectre SANS . . . . .	98
4.11	Dessin modélisant la membrane . . . . .	99
4.12	Décomposition du vecteur de diffusion en un terme normal et un terme parallèle à la bicouche. . . . .	100
4.13	Facteur de structure inter-lamellaire : détermination de $\sigma$ . . . . .	100
4.14	Profil de densité de diffusion . . . . .	101
4.15	Comparaison de l'organisation latérale des tensioactifs avec une répartition aléatoire . . . . .	102
4.16	Comparaison du spectre de diffusion avec une répartition "idéale" sur un réseau hexagonal . . . . .	103
4.17	Simulation de Monte Carlo : I(q) . . . . .	106
4.18	Simulation de Monte Carlo : position des espèces . . . . .	106
4.19	Influence de P(q) sur l'intensité diffusée . . . . .	107

4.20	Influence de $\alpha$ sur l'intensité diffusée	108
4.21	Influence de l'amplitude des interactions : modification des charges des espèces	109
4.22	Influence de $r$	110
4.23	Comparaison expérience-modèle pour $r=0.55$	111
4.24	Comparaison expérience-modèle pour $r=0.69$	111
4.25	Position de la bosse de corrélation selon $r$	112
4.26	Modélisation de la phase lamellaire interdigitée	112
4.27	Cas de la phase lamellaire interdigitée : représentation des différents sites	112
4.28	Cas de la phase lamellaire interdigitée	114
4.29	Cas de la phase lamellaire interdigitée : comparaison expérience et MC	115
4.30	Comparaison des phases lamellaires interdigitée et non-interdigitée via le modèle	115
4.31	Comparaison expérimentale des phases lamellaires interdigitée et non-interdigitée	115
4.32	Position du maximum de la bosse diffuse obtenue expérimentalement (●) et par le calcul Monte Carlo (○). La courbe est là pour guider la lecture et représente un ajustement des positions déterminées par le calcul.	116
4.33	Espace réel	117
4.34	Espace réciproque	118
4.35	Visualisation des organisations à la surface de la membrane en fonction de $r$	119
4.36	Fonction de corrélation	120
4.37	Instabilité en milieu salin : clichés de microscopie	121
4.38	Transition observée en microscopie	121
4.39	Diagramme de phase selon la concentration en NaCl des vésicules facettées	121
4.40	Principe d'une transition de phase	122
5.1	Clichés de microscopie : vésicules facettées en milieu acide avant et après ajout de TEOS	126
5.2	Cliché de microscopie après ajout de TEOS : vésicules facettées en milieu basique	127
5.3	Clichés de microscopie électronique à balayage	127
5.4	Clichés de microscopie illustrant l'effet d'un polyélectrolyte sur des vésicules	129
5.5	Cliché de microscopie : dilution d'une solution de vésicules facettées	130
5.6	Cliché de microscopie : dilution d'une solution de vésicules par du poly-DADMAC	130
5.7	$\Pi(C)$ - cas du poly-DADMAC	131
5.8	Evolution de la densité d'une solution	134
5.9	Evolution du volume spécifique en fonction de la température	134
5.10	Evolution temporelle des vitesses de propagation	135
5.11	Evolution de la compressibilité adiabatique en fonction de la fraction volumique (pH=7)	135
5.12	Evolution de la compressibilité en fonction de $\phi$ (pH=3)	136
5.13	Evolution de la vitesse longitudinale	136
5.14	Détermination du coefficient de dilatation thermique	138
5.15	Exemple d'une courbe de compression d'une monocouche de Langmuir	139
5.16	Evolution de la compressibilité latérale en fonction de $r$	140
5.17	Spectre IR	143
5.18	Mise en évidence du réseau hexagonal des chaînes par diffusion de rayons X	143
5.19	Evolution de $S_p$ en fonction de $r$	144
5.20	Représentation de la répartition des tensioactifs	144
5.21	Comparaison expérience (trait continu) et modèle (trait pointillé) : intensité diffusée par un échantillon ( $r=0.69$ )	144
5.22	Résultats de calorimétrie : évolution de la température de transition des chaînes avec le rapport molaire $r$ .	145
5.23	Corrélation entre le pH, la charge de surface et $T_f$	145

5.24 Cliché de microscopie à contraste de phase : icosaèdre catanionique recouvert d'une  
couche de silice . . . . . 146

# Liste des tableaux

1	Quelques structures formées par des systèmes catanioniques issues de la littérature . . .	18
1.1	Caractéristiques des différents appareillages de diffusion de rayonnement utilisés . . . .	26
1.2	Les différentes techniques envisageables pour la mesure de CMC . . . . .	33
1.3	Comparaison des CMC de CTA <sup>+</sup> X <sup>-</sup> . . . . .	35
1.4	Paramètres utilisés pour la détermination de $\beta$ dans le modèle de Rublingh et Holland . .	40
1.5	Comparaison des valeurs de $\beta$ de la littérature . . . . .	40
2.1	Récapitulatif des mesures de mobilité électrophorétique . . . . .	47
2.2	Paramètres testés pour obtenir une mobilité de $3.5\mu\text{m.cm/V.s}$ à pH=6.5 sur un échantillon de r=0.60 . . . . .	52
4.1	Données expérimentales concernant les échantillons deutérés . . . . .	95
4.2	Données expérimentales concernant les échantillons non deutérés . . . . .	95
5.1	Evaluation de l'épaisseur de silice déposée sur les membranes de catanionique . . . . .	127
5.2	Mesures de compressibilité adiabatique $\kappa_s$ . . . . .	135
5.3	Mesures de compressibilité en milieu acide . . . . .	136
5.4	Comparaison des mesures de compressibilité adiabatique avec la littérature . . . . .	137



# Symboles et abbreviations

---

## Symboles latins

---

a	( $\mu\text{m}$ )	rayon d'une particule ou d'une vésicule
C	(% massique)	fraction massique de tensioactifs
CMC	( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Concentration Micellaire Critique
C <sub>p</sub>	( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )	capacité calorifique à pression constante
d	( $\text{\AA}$ )	épaisseur de la bicouche
D*	( $\text{\AA}$ )	période de répétition d'une phase lamellaire
e	(C)	charge de l'électron
E	(Pa)	module d'Young
$\mathcal{F}$	(C)	constante de Faraday
$\Delta H$	( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	enthalpie de fusion
I	( $\text{cm}^{-1}$ )	intensité diffusée
k <sub>B</sub>	( $\text{J.K}^{-1}$ )	constante de Boltzmann
K <sub>A</sub> , K <sub>B</sub>		constante d'acidité
L <sub>B</sub>	( $\text{\AA}$ )	longueur de Bjerrum
L <sub>GC</sub>	( $\text{\AA}$ )	longueur de Gouy Chapmann
P(q)		facteur de forme
q	( $\text{\AA}^{-1}$ )	vecteur d'onde
r		rapport molaire d'acide myristique dans l'échantillon
S(q)		facteur de structure
S <sub>p</sub>	( $\text{\AA}^2$ )	surface polaire par chaîne
T	( $^{\circ}\text{C}$ ou K)	température de l'échantillon
T <sub>f</sub>	( $^{\circ}\text{C}$ )	température de fusion des chaînes
u	( $\mu\text{m.cm/V.s}$ )	mobilité électrophorétique
v	( $\text{m.s}^{-1}$ )	vitesse de propagation des ondes ultrasonores
x		rapport molaire d'acide myristique dans l'agrégat
y		rapport molaire d'acide myristique sous forme monomère



---

Symboles grecs

---

$\alpha$		degré d'ionisation
$\beta$	(K <sup>-1</sup> ) (sans unité)	coefficient de dilatation thermique latéral paramètre d'interaction
$\gamma$		coefficient d'activité d'une espèce chimique en solution
$\varepsilon$		constante diélectrique
$\zeta$	(mV)	potentiel électrostatique au plan de cisaillement
$\eta$	(Pa.s)	viscosité du solvant
$\kappa_D$	(Å <sup>-1</sup> )	constante d'écrantage de Debye
$\kappa_s, \kappa_T$	(Pa <sup>-1</sup> )	compressibilité adiabatique, isotherme volumique
$\kappa_T^{laterale}$	(m.N <sup>-1</sup> )	compressibilité isotherme latérale
$\kappa$	(μC.cm <sup>-1</sup> )	conductivité
$\lambda$	(Å)	longueur d'onde
$\mu$		potentiel chimique
$\nu$		coefficient de Poisson
$\rho$	(g.cm <sup>-3</sup> )	masse volumique
$\varphi$	(sans dimension)	potentiel électrostatique réduit
$\varphi_V$	(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	volume spécifique
$\phi$	(% volumique)	fraction volumique de tensioactifs
$\psi$	(V)	potentiel électrostatique
$\chi_T$	(K <sup>-1</sup> )	coefficient de dilatation thermique volumique

# Introduction

Avant toute chose, définissons les termes importants de cette thèse, et tout particulièrement le terme de catanionique qui est apparu dans les années 1985-1990 dans les publications de Jokela [83] et Kaler [87]. Par définition, un mélange de *catanionique* désigne un mélange de tensioactifs *cationique* (positivement chargé) et *anionique* (négativement chargé). Parmi les motivations qui ont poussé les gens à s'intéresser aux mélanges de tensioactifs chargés de signe opposé, nous retiendrons deux idées principales.

Premièrement, l'étude des mélanges de tensioactifs visaient à déterminer les conditions nécessaires à la formation de vésicules de façon spontanée, sans extrusion ni cisaillement. En effet, des tensioactifs de nature différente peuvent se répartir de façon inhomogène sur les monocouches externe et interne de la membrane, leur conférant ainsi des valeurs de courbure différentes [139, 165]. La vésicule est alors un agrégat thermodynamiquement stable. A titre d'exemple, nous pouvons citer les méthodes qui consistent à titrer des acides carboxyliques aliphatiques  $C_nH_{2n+1}COOH$  par des bases fortes. On obtient alors des complexes  $C_nH_{2n+1}COOH-C_nH_{2n+1}COO^-$  qui ont la particularité de former spontanément des vésicules ou des phases lamellaires [54, 62, 30]. Cette idée directrice débouche sur des études de diagrammes de phases ternaires ou pseudo-ternaires<sup>1</sup> des systèmes tensioactif anionique - tensioactif cationique - eau. On parle alors de *mélange de tensioactifs catanioniques*.

Deuxièmement, de nombreuses études cherchaient à comprendre l'influence du contre ion sur la forme des agrégats formés par un tensioactif donné. Le contre ion est alors, pour les cas extrêmes, lui-même un tensioactif. C'est ainsi que l'on trouve dans la littérature des travaux sur des catanioniques sans qu'il soit fait mention de mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques [7, 4, 50, 153]. Les études associées actuelles concernent des mélanges équimolaires de tensioactifs pour lesquels le sel résiduel formé par l'association des contre-ions est éliminé ou non. On définit alors les *tensioactifs catanioniques* ou "*ion pair amphiphile*" (IPA) [50].

Le choix des contre-ions apparaît vite comme un paramètre important pour l'étude de tels systèmes. Plusieurs options sont possibles :

- éliminer les sels résiduels comme dans les études de Jokela [83, 81, 82],
- travailler sur des systèmes pseudo-ternaires si les contre-ions restent en solution comme dans le cas des travaux de Kaler [87, 86, 69, 163] ou pénètrent dans la bicouche comme le tosylate,
- choisir des contre-ions particuliers comme  $OH^-$  et  $H^+$  qui s'associent et forment de l'eau pour étudier des systèmes "sans sel" comme dans les études de Dubois et col. [39, 38, 168, 41, 40] ou Minardi et col. [117]
- choisir des tensioactifs à têtes acide et amine pour lesquelles il y a transfert de proton pour former des groupes  $COO^-NH_3^+$  [91, 92, 153, 146] ou  $SO_4^-NH_3^+$  [83].

Les catanioniques ont également intéressés les industriels pour des raisons diverses : la formation d'un précipité pour un mélange équimolaire est utilisée à des buts d'analyse chimique par étude des complexations de tensioactifs [145, 14] ; catalyse [150, 43] ; étude des propriétés de tension de surface [102]. Enfin, les catanioniques sont utilisés comme systèmes d'étude in vitro de l'efficacité anti-HIV de la gal $\beta$ <sub>1</sub>cer (travaux du groupe d'Isabelle Rico-Lattes sur les catanioniques Gemini analogues de la gal $\beta$ <sub>1</sub>cer

---

<sup>1</sup>les deux tensioactifs mélangés forment en solution un sels résiduel de par l'association de leurs contre ions respectifs.

système	micelle	vésicule	liquid cristalline	phase lamellaire	autre	réf.
$C_7COOH - C_7NH_2$	o	-	o	-	-	[91, 92]
$C_9COOH - C_4NH_2$	o	-	o	-	-	[91, 92]
DTABr - $H_2P$	o	-	-	-	Hex	[142, 118]
DTAOH - $H_2P$	o	-	o	-	-	[117]
OTABr - SDS	o	-	o	-	-	[7]
$DTA^+ - C_nCOO^-$ (1 :1), n=1-6	o	-	-	-	-	[4]
$C_nCOOH - C_nN(CH_3)_3Br$ (1 :1)	-	-	-	$L_\beta$	-	[50, 73]
CTAT - SDBS	o	o	o	$L_\alpha$	Hex	[87, 86]
DTABr - SDS	o	o	o	-	-	[69]
DDABr - SDS à 40°C	o	o	o	o	Hex, Cub	[107, 94]
CTABr - SOS	o	o	o	$L_\alpha$	-	[163]
$C_{12}SO_4H - C_{12}NH_2$ (1 :1)	-	-	o	-	-	[83, 81, 82, 84]
$C_{12}COOH - C_{12}NH_2$ (1 :1)	-	-	o	-	-	[83, 81, 82, 84]
$C_{12}SO_4 - C_{12}N(CH_3)_3$ (1 :1)	-	-	o	-	-	[83, 81, 82, 84]
$C_{13}COOH - CTAOH$ bolaamphiphiles	o	o	o	$L_\beta$	disque	[40, 38, 168, 41, 39]
catanionique à tête sucre	-	o	-	$L_\beta, L_\alpha$	disque	[60]
DoTACl - $C_9COONa$ à 40°C	o	-	o	o	-	[16, 15, 18, 17, 113]
$C_8F_{17}COOH - NH_3$ (1 :1)	o	-	o	-	Hex, Cub	[45]
	o	-	o	-	-	[153]

TAB. 1: Quelques structures formées par des systèmes catanioniques à 25°C sauf indication contraire. Les notations Hex et Cub correspondent respectivement à des phases hexagonales et cubiques.

[15, 18, 17, 24]).

Il existe dans la littérature un nombre important de structures différentes obtenues à partir du mélange de tensioactifs anioniques et cationiques : phases lamellaires, vésicules, micelles, phases hexagonales ou cubique... Nous avons regroupé dans le tableau 1 quelques unes de ces structures décrites pour la plupart à 25°C.

Les mélanges de tensioactifs permettent de combiner les propriétés de chacun des tensioactifs au système final et peuvent être utilisés comme des modèles pour les membranes biologiques. Il est possible de jouer sur de nombreux paramètres (charge structurale, longueur et ramification des chaînes, nature des groupes polaires...) afin de mettre en évidence la relation entre la composition de la solution et l'évolution structurale des agrégats. A titre d'exemple, on peut citer un certain nombre de travaux réalisés sur des systèmes très variés. En employant des mélanges de deux lipides, l'un cationique totalement ionisé et l'autre anionique dont l'état d'ionisation dépendait du pH, Hafez et col. [61] ont montré que les vésicules devenaient instables lorsque la charge structurale de la vésicule s'annulait. Par ailleurs, les travaux du groupe de Kaler sur des systèmes pseudo-ternaires ont permis de montrer que les vésicules de catanioniques étaient stabilisées (domaine d'existence plus étendu) par la présence de tensioactifs ramifiés [86] ou asymétriques [163] au détriment d'une phase cristallisée. Ce dernier point a été confirmé par une étude théorique thermodynamique [164].

Les principales interactions intervenant dans les associations de tensioactifs ioniques sont de nature électrostatique entre les têtes chargées et hydrophobes entre les chaînes alkyl. Une illustration assez remarquable de l'importance des interactions électrostatiques entre têtes polaires sur la rigidité des agrégats de catanioniques réside dans les travaux de Huang et col. [73]. Ils ont en effet montré dans le cas des systèmes équimolaires  $C_nH_{2n+1}COONa - C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ , que les vésicules formées en solution aqueuse restaient intactes en présence d'éthanol (jusqu'à 50%) ce qui démontre une énergie de cohésion exceptionnelle.

Le travail présenté ici porte sur l'étude d'un système bien particulier : le système ternaire  $C_{13}H_{27}COOH$  -  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3OH$  -  $H_2O$ . Ce système est étudié au laboratoire depuis 1998 et donc un certain nombre d'observations ont été faites avant le début de cette thèse.

- Le diagramme de phase de ce système a déjà été établi. Dans le premier chapitre de cette thèse, j'apporterai quelques précisions sur le domaine des phases lamellaires.
- La sensibilité du diagramme aux ions présents en solution a été étudiée. En particulier, la présence de carbonates [39] et celle de contre ions ajoutés tels que  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$  menée lors d'une collaboration avec Rhodia[133]. Il a été montré que le cristal seul était obtenu si le contre ion est  $Mg^{2+}$ . Les contre ions chlore et césium ouvrent de larges perspectives de formulation.
- Les questions thermodynamiques ont déjà été abordées lors d'études de calorimétrie [110, 158] mettant en évidence une dépendance de la température de fusion des chaînes avec le rapport molaire de l'échantillon. Les résultats présentés ici dans le chapitre 3 prolongent ces études préliminaires. Nous irons jusqu'à donner une interprétation générale de la transition de fusion des chaînes<sup>2</sup>.
- L'étude du domaine des disques du diagramme de phase [38, 168, 41] a montré que les faces de ces disques avaient une composition différente de l'équimolarité. Nous chercherons dans cette thèse à comprendre quelle est l'influence du rapport molaire sur la stabilité des agrégats.

Cette thèse comporte cinq chapitres traitant chacun d'une particularité bien précise du système catanionique. Dans le premier chapitre nous présenterons le système et son diagramme de phase en insistant tout particulièrement sur les domaines de faibles concentrations avec l'étude de la concentration micellaire critique. Les chapitres suivants s'intéressent aux propriétés de la membrane de catanionique : propriétés structurales avec une étude de la charge de surface (chapitre 2) et de l'organisation 2D des tensioactifs (chapitre 4)<sup>3</sup> ; propriétés thermodynamiques avec une étude de calorimétrie sur les transitions de fusion des chaînes observées dans ce système (chapitre 3) ; propriétés mécaniques (chapitre 5) sous forme d'une illustration de la rigidité de la membrane<sup>4</sup> et d'estimations de son module d'Young.

Si ces différentes propriétés sont étudiées, c'est que d'un point de vue global, elles nous permettent de mieux comprendre l'idée directrice suivie tout au long de ce travail, à savoir, comprendre les liens entre la structures microscopique de la bicouche (organisation des deux types de tensioactifs, régulation de charge à la surface de la membrane) et ses propriétés macroscopiques (mécaniques et thermodynamiques). Cette compréhension de cause à effet passe tout naturellement par l'étude du "liant" du système, à savoir les interactions s'établissant entre les tensioactifs.

---

<sup>2</sup>Cette étude résulte d'une double collaboration franco-allemande : université de Bayreuth (Michael Gradzielski) et université de Munich (Motomu Tanaka). Ce travail a débouché sur deux publications données en annexe.

<sup>3</sup>Les calculs Poisson Boltzmann et Monte Carlo présentés dans ces deux parties ont été réalisés par Luc Belloni.

<sup>4</sup>Travail mené en collaboration avec Henri Van Damme (laboratoire PCSM de l'ESPCI) et Didier Lootens et débouchant sur une publication donnée en annexe



# Chapitre 1

## Présentation du système

Ce chapitre est une introduction générale au système catanionique, cétyltriméthylammonium hydroxyde - acide myristique - eau. Nous introduirons tout d'abord les modes de préparation et de caractérisation des échantillons. Dans un deuxième temps, nous présenterons le diagramme de phase du système en question en insistant tout particulièrement sur la caractérisation des phases lamellaires. Enfin, le dernier paragraphe sera consacré à l'étude de la concentration micellaire critique (CMC) qui nous permettra ainsi d'approfondir les domaines des très faibles concentrations du diagramme de phase.

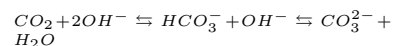
### 1.1 Généralités

#### 1.1.1 Préparation des échantillons

L'acide myristique ou acide tétradécanoïque, noté par la suite C13COOH, est un produit Fluka ( $C_{13}H_{27}COOH$ ,  $M_w=228.38g.mol^{-1}$ ,  $T_f=58^\circ C$ ). Le produit initial étant trop compact pour effectuer des pesées précises, il est recristallisé dans l'acetonitrile.

L'hydroxyde de cétyltriméthylammonium, noté CTAOH ( $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3OH$ ,  $M_w=301.54g.mol^{-1}$ ,  $d=0.83$ ) est obtenu par échange ionique sur une résine anionique (Mesh 100–200) à partir du bromure de cétyltriméthylammonium commercial (Sigma, pureté 99%, lot 54H0996) ou du chlorure de cétyltriméthylammonium<sup>1</sup>. Afin d'effectuer un échange correct, il est nécessaire de dissoudre le produit dans un solvant dans lequel il est présent sous forme monomérique. Dans notre cas un mélange eau / éthanol à 30% convient. Pour éviter la carbonatation du produit lors de l'échange ionique, nous travaillons sous courant d'azote. La solution récupérée en pieds de colonne est évaporée puis redispersée dans de l'eau ultrapure afin d'être lyophilisée. Le produit final est très hygroscopique, il est donc conservé en boîte à gant balayée par un courant d'azote.

L'efficacité de l'échange ionique est contrôlée par électrophorèse capillaire (Capillary Ion Analyser de Waters). La poudre à analyser est dissoute dans l'eau (concentration voisine de 1mM). L'électrolyte employé est un mélange "au chromate" (4.6mM  $Na_2CrO_4$ , 0.5mM OFM  $OH^-$ ). L'analyse est menée en mode hydrostatique avec un temps d'injection de 30s : le capillaire rempli



<sup>1</sup>la deuxième solution a été rapidement abandonnée car il est possible d'acheter du CTABr de grande pureté (99%) tandis que la pureté du CTACl reste inférieure à 98%

d'électrolyte plonge dans la solution à analyser pour prendre un volume de  $100\mu\text{L}$  puis est replongé dans l'électrolyte. Les différents ions migrent à des vitesses différentes dans le capillaire et sont détectés par absorption à  $254\text{nm}$ . Le temps de migration une fois étalonné pour chaque ions recherché (dans notre cas les bromure), il reste à calculer la quantité d'ions associée par intégration de l'aire du pic de migration. Nous reportons sur la figure 1.1 une courbe caractéristique d'une analyse d'anion : chaque pic est associé à un ion ; le temps de migration dépend de l'ion. Il est nécessaire de calibrer la mesure en effectuant pour chaque analyse des spectres pour des étalons en concentration de bromure connue. Dans notre cas, l'étalonnage est effectué sur trois étalons et nous vérifions systématiquement le bon étalonnage de l'appareil dans la gamme recherchée.

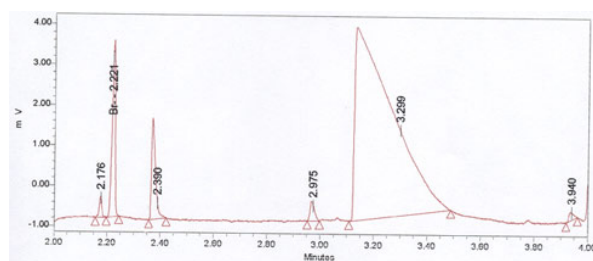


FIG. 1.1: Evaluation de la quantité de bromure restant dans un lot de CTAOH (lotCTAOH<sub>4</sub>). Nous déterminons le temps de migration associé au bromure par comparaison avec des étalons. Ici, la concentration en bromure résiduel est de 2.2%. Le pic très large observé en tout début de migration est associé aux carbonate. Leur présence est liée à l'électrolyte et au fait que les solutions restent à l'air libre au cours de l'analyse permettant leur carbonatation.

lot	% Br <sup>-</sup>	% H <sub>2</sub> O
CTAOH <sub>4</sub>	2.2	x
CTAOH <sub>5</sub>	2	250
CTAOH <sub>6</sub>	1.8	400

FIG. 1.2: Pureté des différents lots de CTAOH utilisés au cours de ce travail (les % indiqués sont des % molaires)

La quantité d'eau contenue dans la poudre est dosée par la méthode de Karl Fisher sur un coulomètre 684 KF de Metrohm<sup>2</sup>. De cette dernière mesure, nous déterminons la masse molaire corrigée du CTAOH, prise égale à  $345\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ce qui correspond à 2 ou 3 molécules d'eau par molécule de tensioactif (voir tableau récapitulatif 1.2). Enfin, la quantité de carbonate présent dans la poudre est dosée par HNO<sub>3</sub>. En présence de carbonate, la courbe de dosage présente deux équivalences. La première équivalence correspond au dosage des ions OH<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, tandis que la deuxième correspond au dosage des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (cf figure 1.3). Plus les deux équivalences sont éloignées, plus la solution est carbonatée.

<sup>2</sup>la poudre est dissoute dans de l'éthanol dont on connaît la teneur en eau, l'eau présente dans la solution est alors dosée

<sup>3</sup>Les pK<sub>a</sub> des couples CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont respectivement 6.4 et 10.3.

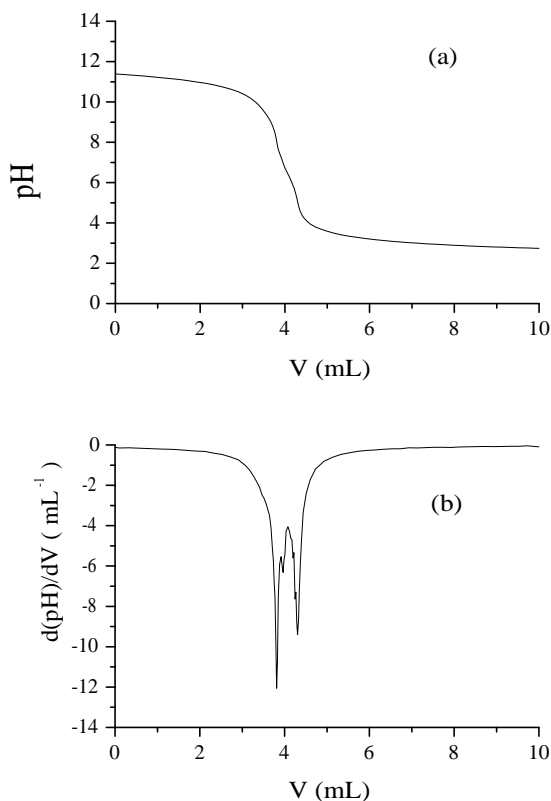


FIG. 1.3: Dosage des carbonates contenu dans le CTAOH par l'acide nitrique : (a) évolution du pH de la solution en fonction du volume d'acide nitrique versé (b) dérivée du pH en fonction du volume versé. Les deux équivalences traduisent la présence de carbonate, donnant ici un rapport  $\frac{[HCO_3^-]}{[OH^-]}$  de 0.1.

La pureté de l'acide myristique a été contrôlée d'une part par spectrométrie de masse afin de déterminer la masse molaire des molécules présentes et d'autre part par électrophorèse capillaire. Le produit s'est avéré être libre de tout cation polluant. Nous reportons sur la figure 1.4 le spectre de masse obtenu pour l'acide myristique ionisé par  $NH_4^+$ . Les masses molaires qui apparaissent sont  $227 \text{ g.mol}^{-1}$  (associée à  $C13COO^-$ ) et  $246 \text{ g.mol}^{-1}$  (associée à  $C13COOH NH_4^+$ ) démontrant la pureté du produit de ce point de vue.

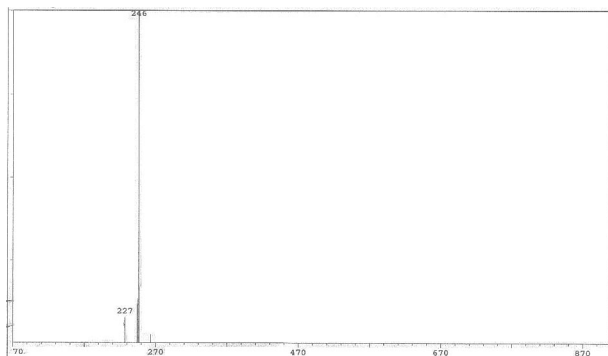


FIG. 1.4: Spectrométrie de masse : détermination de la masse moléculaire des molécules de la poudre d'acide myristique. Nous voyons principalement deux valeurs de masse molaire :  $227 \text{ g.mol}^{-1}$  associée à  $C13COO^-$  et  $246 \text{ g.mol}^{-1}$  associée au complexe  $C13COOH NH_4^+$ , l'ammoniac servant à ioniser la molécule.



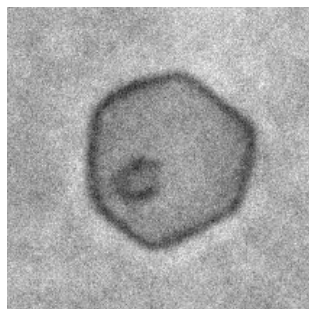


FIG. 1.5: Cliché de microscopie à contraste de phase (objectif  $\times 100$ ) : vésicule facettée de  $2.5\mu\text{m}$  de diamètre

Les échantillons sont par la suite toujours préparés de la même façon. Nous commençons par peser le CTAOH nécessaire sous boîte à gant pour éviter au maximum toute carbonatation. Nous ajoutons ensuite la quantité d'acide myristique puis l'eau nécessaire pour obtenir la concentration adéquate. L'ensemble est maintenu sous agitation douce (agitateur magnétique) et à température ambiante. Pour les échantillons concentrés (au delà de 5%) et en excès d'acide, nous aidons à la dissolution de l'acide en chauffant l'échantillon à  $45^\circ\text{C}$ . Sachant que l'acide myristique est peu soluble dans l'eau, nous pouvons considérer que cette façon de procéder revient à dissoudre l'acide dans une solution de CTAOH.

### 1.1.2 Techniques de caractérisation

La caractérisation des différentes phases nécessite un certain nombre d'analyses et d'observations. Les techniques les plus courantes sont la microscopie et la diffusion de rayonnement. La première permet des observations dans l'espace réel tandis que la deuxième permet des analyses de l'espace réciproque.

#### Technique de microscopie

Les premières observations visuelles nous permettent d'émettre quelques hypothèses quant à la nature de la phase étudiée. Si celle-ci est biréfringente (observation entre polariseur et analyseur croisés ou par microscopie de polarisation), il s'agit d'une phase lamellaire. On observe alors des zones colorées uniformes (cf photo 1.6) traduisant un alignement des bicouches de tensioactifs. Si la solution est visqueuse mais parfaitement limpide, on peut s'attendre à la présence de micelles. Si par contre la solution présente un aspect bleuté, cela signifie que la solution diffuse la lumière et on peut espérer trouver des agrégats de taille assez importante ( $100\text{nm}$  - quelques  $\mu\text{m}$ ) tels que des vésicules.



FIG. 1.6: Phase lamellaire observée en microscopie à polarisation

La cryofracture est un outil puissant pour avoir une idée plus précise des agrégats formés par les tensioactifs (lire par exemple la revue de Meyer et Richter à ce sujet [114]). Cette technique permet des observations sur des échelles plus étendues (du nm à la centaine de micron) que la microscopie classique. Elle permet également de savoir si les chaînes sont imbriquées les unes dans les autres. En effet, si c'est le cas comme sur les photos de droite et de gauche de la figure 1.7, on ne pourra observer qu'une coupe transversale aux bicouches, alors que si les chaînes ne sont pas imbriquées, il est possible de scinder les deux monocouches et d'observer la surface des agrégats (voir la photo centrale de la figure 1.7). Dans le cas de coupe transversale, il est possible de mesurer la période de répétition de la phase lamellaire. Il faut alors faire attention à l'angle de fracture : une fracture à  $90^\circ$  des bicouches donnent une trace bien nette et fine de la bicouche (coin supérieur droit de la photo de droite) tandis qu'une fracture oblique a tendance à "épaissir" la trace de la bicouche (coin supérieur gauche de la photo de droite) et surestimera la période de répétition.

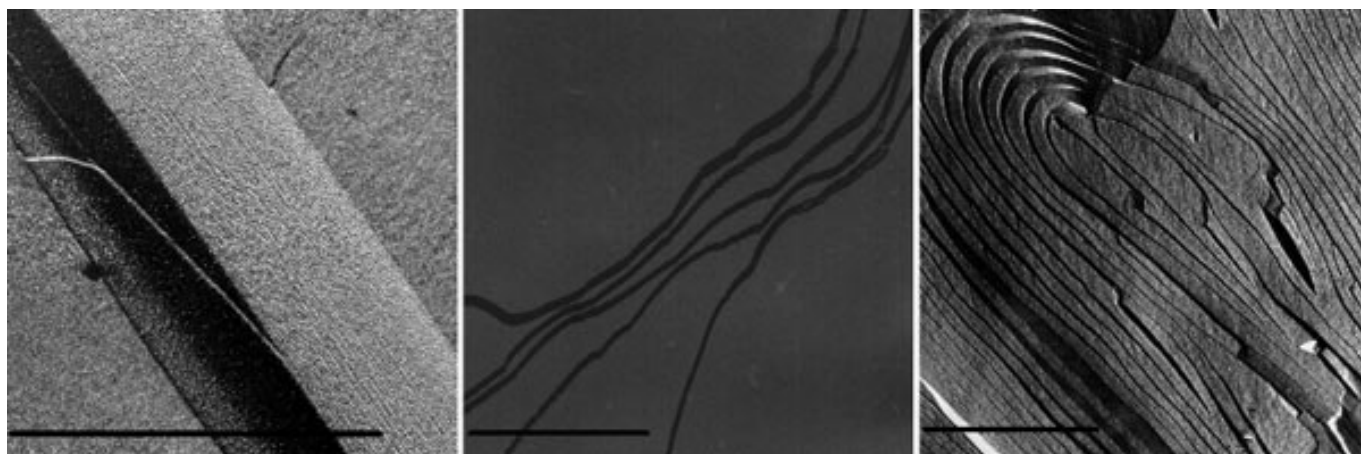


FIG. 1.7: Phases lamellaires observées en cryofracture (la barre représente  $1\mu\text{m}$ ) : (gauche) phase collapsée ( $C=4\%$ ,  $r=0.5$ ,  $D^*=35\text{\AA}$ ) (centre) phase lamellaire dont les chaînes ne sont pas interdigitées ( $C=5\%$ ,  $r=0.57$ ) (droite) phase lamellaire dont les chaînes sont interdigitées ( $C=4\%$ ,  $r=0.45$ )

Enfin, les techniques classiques de microscopie optique permettent d'observer des agrégats assez gros (de taille supérieure à  $500\text{nm}$ ). Il est possible d'améliorer les observations en utilisant un anneau de phase ou en utilisant un microscope Nomarsky. A titre d'exemple, la photographie obtenue avec un microscope à contraste de phase d'une vésicule facettée est reprise dans la marge (figure 1.5).

### Diffusion de rayonnement

La diffusion de rayonnement résulte d'un phénomène d'interférence issu des interactions rayonnement-matière ou particule-matière. Elle permet de déterminer la forme, la taille et l'organisation des particules du milieu étudié. Selon la longueur d'onde employée, nous avons accès à différentes longueurs caractéristiques du milieu. Dans le tableau 1.1, les différentes techniques utilisées au cours de cette thèse ainsi que leurs caractéristiques essentielles sont résumées. Les différentes longueurs caractéristiques que l'on peut être amené à analyser dans des agrégats de tensioactifs sont la distance entre chaînes alkyl (de l'ordre de quelques angström), l'épaisseur de la bicouche (de l'ordre de quelques nanomètres), la taille des agrégats et la distance entre agrégats. Les distances à analyser s'étalent donc de l'angström au micromètre et les différentes techniques de diffusion s'avèrent complémentaires.

## 1.2 Diagramme de phase

La première étape lors de l'étude d'un système ternaire est de déterminer son diagramme de phase. Par le choix des contre ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  il n'y a pas de sels résultant du mélange des deux tensioactifs. Il est donc possible d'établir un diagramme ternaire du système acide myristique - cétyltriméthylammonium hydroxyde - eau.

Les représentations des systèmes ternaires peuvent se faire via différents paramètres. Nous choisissons par soucis d'interprétation physique de travailler avec les deux variables suivantes :

source	$\lambda$ (Å)	vecteur d'onde $q$ (Å <sup>-1</sup> )	structures caractérisées	appareillage
X	0.711	0.2 à 2.3	organisation moléculaire (distance entre chaînes alkyl)	Guinier [121]
		0.02 à 0.4	structure des agrégats (distance caractéristique entre agrégats)	caméra "Haut flux" [169]
neutron	6	0.01 à 0.12	structure des agrégats (distance caractéristique entre agrégats, taille des agrégats, épaisseur de bicouche)	LLB (PAXE), ILL (D22, D16)
lumière	5000 à 6000	$3 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$	forme et interaction	banc de diffusion classique
		$2 \cdot 10^{-5}$ à $4 \cdot 10^{-4}$		banc petits angles [152]

TAB. 1.1: Caractéristiques des différents appareillages de diffusion de rayonnement utilisés

- la concentration totale en tensioactifs, exprimée en % massique

$$C = \frac{m_{CTAOH} + m_{C13COOH}}{m_{totale}}$$

- le rapport molaire d'acide myristique vis à vis de la concentration totale de tensioactifs

$$r = \frac{n_{C13COOH}}{n_{CTAOH} + n_{C13COOH}}$$

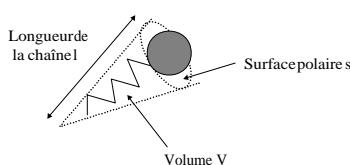


FIG. 1.8: Définition du rapport hydrophobe/hydrophile selon Israelachvili

### 1.2.1 La courbure spontanée

Les agrégats de tensioactifs peuvent s'expliquer en termes de courbure spontanée. Pour cela et en première approximation, Israelachvili [79] a défini le rapport  $\frac{V}{ls}$  qui compare le volume hydrophobe occupé par la chaîne alkyl et le volume du cylindre contenant la molécule (cf figure 1.8). Ce rapport traduit la contribution des deux principales interactions qui régissent l'association des tensioactifs :

- les interactions hydrophobes attractives entre les chaînes hydrocarbonées qui tendent à réduire la surface de contact avec le solvant aqueux
- les interactions électrostatiques entre les têtes polaires qui augmentent l'aire interfaciale dans le cas de charges opposées et diminuent celle-ci dans le cas contraire

Selon la valeur de ce rapport, les tensioactifs auront tendance à s'associer spontanément sous forme de micelle sphérique, de micelle cylindrique ou de bicouche (voir figure 1.9).

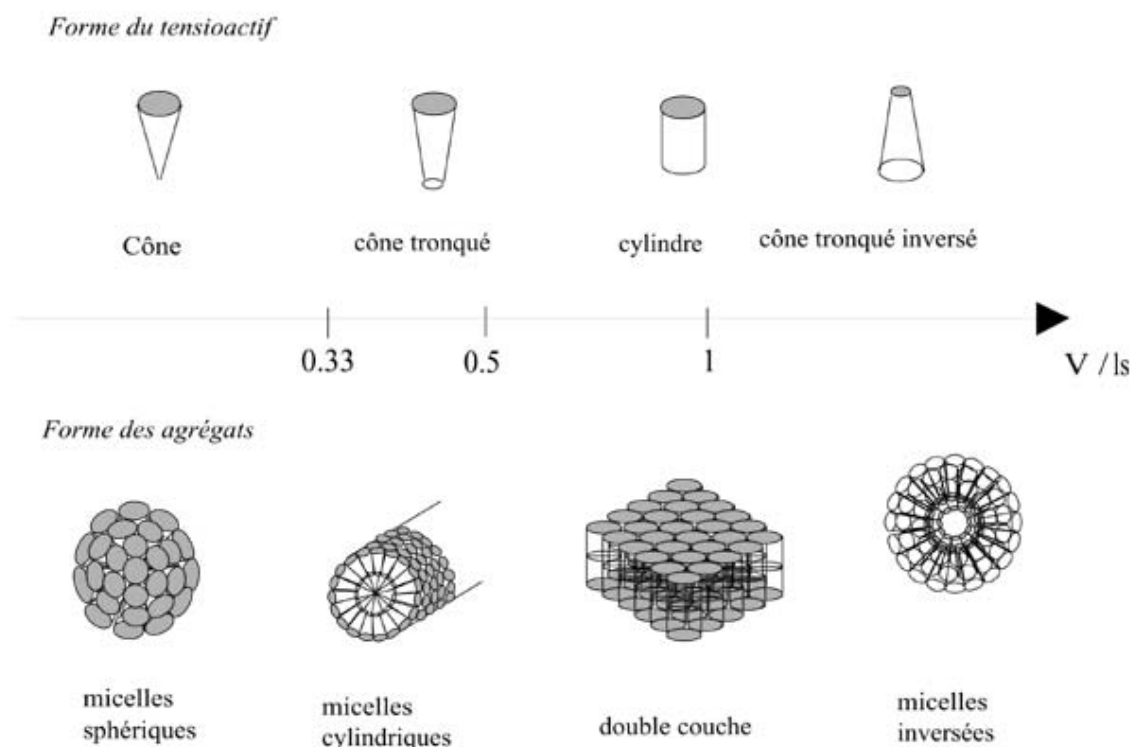


FIG. 1.9: Interprétation de la forme des agrégats de tensioactifs en terme de courbure spontanée

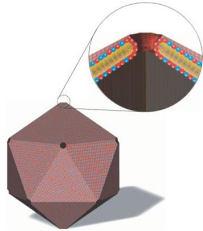
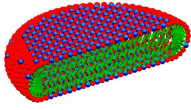
Evans, Mitchell et Ninham [46] ont établi un modèle sur les micelles sphériques chargées qui pose le principe de l'équilibre entre les forces électrostatiques latérales répulsives et la tension de surface eau-huile. Hayter a ensuite généralisé cette description en 1992 [64] : il a établi une relation permettant de prédire la charge effective de micelles globulaires vis à vis de leur rayon. Le cas des micelles sphérocyllindriques a été décrit dans le cadre du modèle en échelle ("ladder model", [119]). Nous ne décrivons pas plus en détail ces différents modèles, car dans le cas des systèmes de catanioniques, les interactions sont telles que les tensioactifs s'organisent sous forme de bicouche. Nous ne nous intéresserons pas dans ce cas à la relation entre courbure et charge puisque celle-ci n'intervient alors que peu.

### 1.2.2 Description du diagramme

Le diagramme de phase à température ambiante du système CTAOH-C13COOH-H<sub>2</sub>O est représenté sur la figure 1.10. Nous ne nous sommes pas intéressés aux phases très concentrées du diagramme de phase (au delà de 20 %) : les échantillons sont alors trop visqueux pour permettre une bonne dissolution des poudres et une bonne homogénéisation. Nous distinguons principalement six phases dans ce diagramme :

- Micelle cylindrique ( $L_1$ )
- Phase lamellaire à chaînes interdigitées, notée  $L_\beta^+$ <sup>4</sup>, de 28Å d'épaisseur. Cette phase est métastable et tend à former la phase suivante.

<sup>4</sup>La notation  $\beta$  traduit l'état des chaînes qui n'ont pas de degré de liberté de mouvement. Elles sont dites gelées ou rigides. Cette notion sera largement développée dans le chapitre 4



- Phase lamellaire cristallisée  $L_c$  de 35 Å de période
- Phase lamellaire à chaînes non interdigitées notée  $L_\beta^-$  de 43Å d'épaisseur
- Disques [38, 168] : ces agrégats n'ont pas la même composition sur les faces (proche de l'équimolarité) et sur les bords (riche en CTAOH) et de ce fait leur taille dépend de la valeur du rapport molaire  $r$  de l'échantillon. Un large excès de CTAOH aboutit à des disques plus petits.
- Vésicules facettées de  $2\mu\text{m}$  de diamètre moyen [40](valeur déterminée par diffusion de lumière aux très petits angles et à l'aide de clichés de cryofracture) pour une épaisseur de bicouche de 40 Å. On observe également des trous au niveau des pointes du polyèdre assurant la minimisation de l'énergie de courbure de l'objet [101] ; par ailleurs ces trous ont un diamètre de l'ordre de la centaine d'Angström. La répartition des charges sur ces objets n'est pas parfaitement homogène : à l'aide de billes chargées positivement et négativement, il a été possible de mettre en évidence[40] un excès de groupes acides au niveau des pointes et des arêtes des vésicules facettées, tandis que les faces de ces objets sont globalement positives. En terme de nombre de molécules, cet excès de molécules acides sur les pointes et les arêtes des objets ( 0.1%) n'est pas suffisant pour modifier la valeur du rapport molaire sur les faces vis à vis de la valeur dans la solution. Pour en finir avec ce domaine, selon l'exact valeur du rapport molaire, la quantité de vésicules de forme icosaédrique varie : si  $r$  est inférieur à 0.60 les vésicules facettées coexistent avec des disques, alors que si  $r$  est supérieur à 0.60, on observe des plans ponctués de pointes riches en acide myristique.

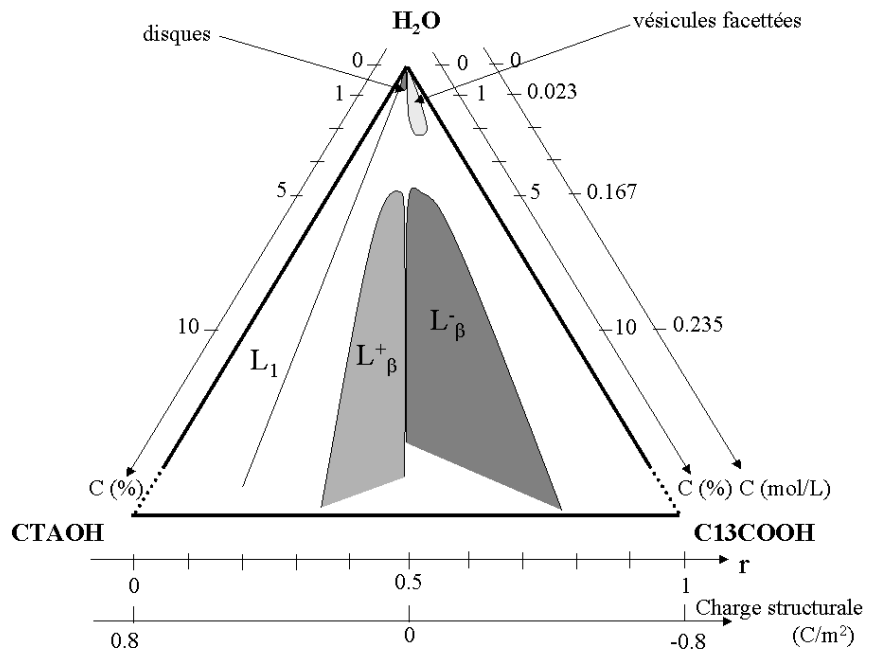


FIG. 1.10: Diagramme de phase du système CTAOH-C13COOH-H<sub>2</sub>O

Pour interpréter l'apparition de ces différentes phases, il faut raisonner en terme d'équilibre entre les interactions électrostatiques entre têtes polaires chargées, et les interactions hydrophobes existant entre les chaînes alkyl. En large excès de CTAOH, comme ce tensioactif est largement dissocié ( $\alpha=0.55$  d'après

étude de la CMC au paragraphe suivant), il existe de fortes répulsions électrostatiques entre les têtes hydrophiles. Comme par ailleurs, la tête ammonium quaternaire n'est pas particulièrement volumineuse, le rapport  $\frac{V}{l_s}$  est proche de 0.5 et on obtient des micelles cylindriques. Plus l'échantillon est concentré, et plus les micelles cylindriques seront longues.

Lorsqu'on est dans un domaine un peu plus riche en acide myristique, les interactions électrostatiques deviennent favorables et on observe des agrégats plans. Le rapport  $\frac{V}{l_s}$  est proche de 1. Ces agrégats sont dispersés et sans interaction particulière en milieu dilué (disques et vésicules) tandis qu'il y a formation des phases lamellaires  $L_\beta^+$  et  $L_\beta^-$  lorsque la concentration augmente.

### 1.2.3 Etude plus précise des phases lamellaires

Dans ce paragraphe, nous étudions plus précisément les phases lamellaires et tâchons de répondre à la question de l'influence de l'un des deux tensioactifs sur la structure de la phase. Les résultats présentés dans cette partie sont en grande partie repris du travail précédant cette thèse [158].

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'influence de la charge de surface effective sur la structure des phases lamellaires, c'est à dire à l'évolution de la surface polaire par chaîne  $S_p$  en fonction du rapport molaire  $r$ .

Nous pouvons déterminer  $S_p$  à partir de la distance entre les chaînes carbonées. Cette dernière peut se mesurer sur les spectres de diffusion de rayon X aux grands angles. Tardieu et Luzzati [151] ont montré qu'il était possible via la position et la forme du premier ordre de diffraction d'obtenir des informations sur l'organisation des chaînes alkyl d'un agrégat de tensioactifs.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.11, le pic de diffraction obtenu est fin<sup>5</sup>, nous pouvons en déduire que les chaînes hydrophobes sont rigides : elles sont corrélées entre elles et ne possèdent pas de degré de liberté propre. D'autre part le pic est régulier et symétrique. Nous supposons donc une structure hexagonale des tensioactifs dans le plan de la bicouche (pour une discussion plus détaillée voir [158]). De la position du pic de diffraction, nous pouvons calculer la surface polaire par chaîne via la relation :

$$S_p = \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{2\pi}{q_{110}} \right)^2$$

Sur la figure 1.12 est représentée l'évolution de  $S_p$  en fonction de  $r$ . Nous voyons deux domaines : pour  $r$  inférieur à 0.45, la surface polaire reste constante, tandis que pour  $r$  supérieur à 0.45, celle-ci diminue avec  $r$  tout en restant supérieure à la surface polaire de la phase  $L_\beta^+$ .

Une première remarque quant à la valeur de  $S_p$ . Cette valeur est très proche de la surface polaire obtenue pour des chaînes aliphatiques, de l'ordre de  $18.8 \text{ \AA}^2$  [21]. Par contre, cette valeur est bien inférieure à la surface projetée d'une tête ammonium quaternaire ( $75.6 \text{ \AA}^2$ ). Il y a donc une forte réduction des surfaces polaires des têtes lors de la combinaison des deux tensioactifs. Les interactions électrostatiques favorisent la formation de la bicouche.

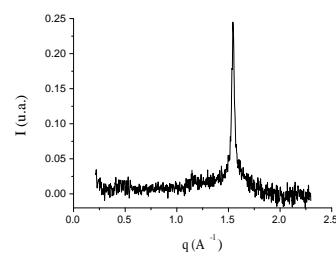


FIG. 1.11: Premier ordre de diffraction obtenu par diffraction des rayons X sur une phase lamellaire ( $r=0.58$  ;  $C=10\%$ )

<sup>5</sup>largeur relative à mi-hauteur  $\Delta q/q$  de 1%

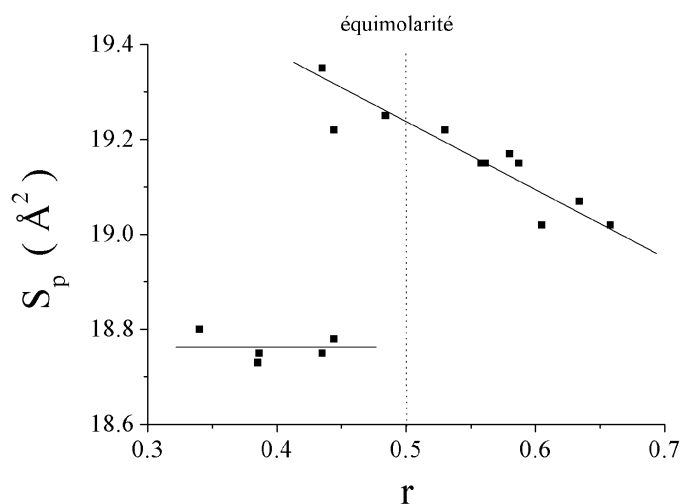


FIG. 1.12: Evolution de la surface polaire par chaîne en fonction du rapport molaire  $r$  : mesures effectuées à 25 °C sur des phases lamellaires concentrées (C 10%)

Une deuxième remarque concerne l'évolution de la surface par chaîne  $S_p$  avec le rapport molaire  $r$ . En effet, la courbe obtenue n'est pas celle attendue (voir figure 1.13).

Les différentes interactions envisagées sont :

- les interactions électrostatiques entre les têtes polaires chargées, induisant un minimum de  $S_p$  pour  $r$  voisin de 0.5,
- la répulsion stérique entre les têtes polaires conduisant à une diminution progressive de  $S_p$  avec  $r$  puisque la tête ammonium quaternaire est plus volumineuse que le groupe carboxylate,
- l'attraction hydrophobe entre les chaînes alkyl tendant à rapprocher les deux tensioactifs lorsque la proportion de CTAOH augmente.

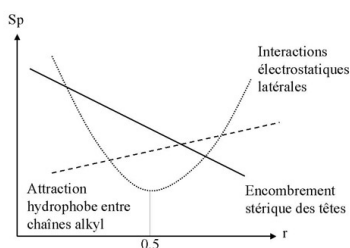


FIG. 1.13: Evolution attendue de la surface par chaîne  $S_p$  en fonction de l'interaction dominante

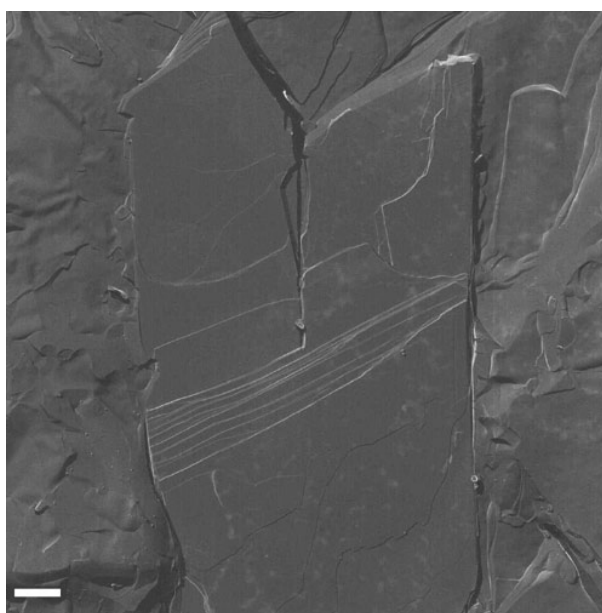


FIG. 1.14: Cliché de cryofracture d'une phase lamellaire, la barre représentant 1  $\mu\text{m}$ . La planéité de la bicouche traduit une grande rigidité.

Initialement nous espérons une évolution de  $S_p$  contrôlée par les interactions électrostatiques. Afin d'expliquer clairement pourquoi nous ne trouvons pas l'évolution attendue, il est nécessaire de se pencher sur d'autres paramètres structuraux d'une bicouche, en particulier, son épaisseur. Celle-ci s'obtient par analyse des spectres de diffusion de neutron réalisés sur des phases lamellaires (ligne D22, ILL, Grenoble). A titre d'exemple, deux spectres de diffusion de neutron sont reportés sur la figure 1.15, l'un de la phase  $L_\beta^+$  et l'autre de la phase  $L_\beta^-$ . D'après les observations de clichés de cryofracture (voir figure 1.14), nous pouvons dire que ces phases lamellaires sont très rigides. Il est donc justifié de modéliser la phase lamellaire par un plan infini d'épaisseur fixe dans la gamme de vecteurs d'onde associés au facteur de forme de la bicouche.

Nous prenons comme expression du facteur de forme d'un plan infini d'épaisseur fixe  $d$ , la fonction suivante, avec  $K$  constante :

$$P(q) = K \left( \frac{\sin(qd/2)}{q} \right)^2$$

Ainsi, nous déterminons l'épaisseur de la bicouche en ajustant les positions des minima et maxima de la fonction précédente à celles du spectre de diffusion observés autour de  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

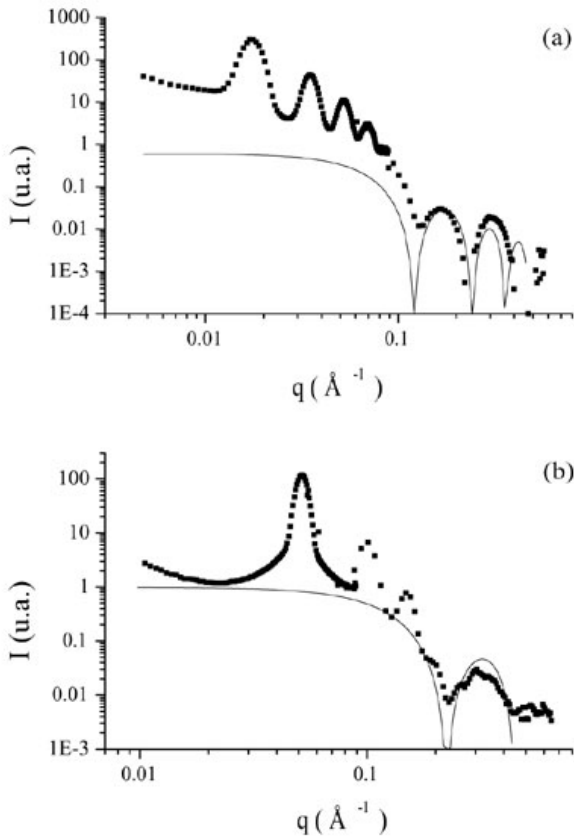
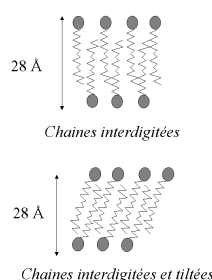


FIG. 1.15: Spectre de diffusion d'une phase lamellaire (ILL, ligne D22) : étude de l'épaisseur de la bicouche. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, tandis que les lignes continues correspondent au facteur de forme calculé pour un plan infini d'épaisseur  $d$ . (a) phase lamellaire ( $C=13\%$ ,  $r=0.55$  en solvant  $D_2O$ ,  $D^*=370\text{\AA}$ ) avec facteur de forme ajusté pour  $d=52\text{\AA}$  (b) phase lamellaire ( $C=19\%$ ,  $r=0.37$  en solvant  $D_2O$ ,  $D^*=125\text{\AA}$ ) avec facteur de forme ajusté pour  $d=28\text{\AA}$





Cette étude nous permet de conclure quant à l'épaisseur de la bicouche. Elle est constante et proche de  $25\text{\AA}$  pour la phase  $L_{\beta}^{+}$ , et de  $45\text{\AA}$  pour la phase  $L_{\beta}^{-}$ <sup>6</sup>.

Ainsi, la diminution progressive de la surface polaire par chaîne pour  $r$  croissant de 0.45 à 0.7 ne peut résulter d'un changement d'épaisseur de la bicouche. Elle est due en fait à une légère contraction des têtes  $-\text{COOH}$  du fait de la création de liaisons hydrogène entre les groupements acide carboxylique et carboxylate dans le plan de la bicouche. Il se forme l'équivalent de dimères  $\text{C13COOH/C13COO}^{-}$  décrits dans la littérature comme des "acid soap" [128, 104, 103] et largement caractérisés par spectroscopie infra rouge [19, 143, 154, 106].

Si on s'intéresse maintenant à la phase  $L_{\beta}^{+}$ , l'épaisseur déterminée exclut la possibilité d'avoir des chaînes aliphatiques droites. En effet, si on admet une distance caractéristique de  $1.5\text{\AA}$  entre deux carbones successifs, on s'attendrait à trouver une bicouche de  $32 \times 1.5 = 48\text{\AA}$ . La valeur trouvée est bien plus faible. Les chaînes alkyl sont donc interdigitées et éventuellement tiltées. Ceci semble assez plausible dans la mesure où les têtes ammonium quaternaire en excès dans la phase  $L_{\beta}^{+}$  sont largement dissociées, assurant de fortes répulsions électrostatiques.

#### 1.2.4 Influence des impuretés

Nous avons principalement étudié l'influence de deux types d'impuretés : la présence d'anions résiduels issus de la préparation du CTAOH, et la présence de carbonate dissout dans les solutions au contact de l'air.

Dans le premier cas, il est nécessaire de distinguer l'influence des chlorures de celle des bromures. Les ions chlorure stabilisent de façon remarquable la phase lamellaire  $L_{\beta}^{+}$  en retardant la cinétique de la transition  $L_{\beta}^{+} \rightarrow L_c$  sur des durées de l'ordre du mois. Le domaine de cette phase est plus large (vers des valeurs de  $r$  plus petites). A l'opposé, les ions bromures facilitent la formation de la phase  $L_c$ . Sur la figure 1.16 en marge, nous donnons le spectre de diffusion de rayons X aux grands angles de cette phase. Dans le domaine des vésicules facettées, les ions  $\text{Cl}^{-}$  résiduels ne semblent pas empêcher la formation des vésicules, alors que les ions  $\text{Br}^{-}$  résiduels induisent la formation de  $L_c$ .

Pour ce qui est de l'influence des carbonates, celle-ci est loin d'être négligeable. Son influence sur le domaine du diagramme en excès de CTAOH a été précédemment expliquée [39]. En présence de carbonate, le domaine de la phase lamellaire  $L_{\beta}^{+}$  est bien plus large. En ce qui concerne l'influence du  $\text{CO}_2$  sur les phases en excès d'acide myristique, il faut distinguer le domaine de la phase lamellaire  $L_{\beta}^{-}$  pour lequel nous n'avons pas observé de modification, et le domaine des vésicules facettées. En présence de carbonate, les vésicules ont tendance à perdre leurs facettes et le rayon moyen des vésicules observées est bien plus petit (observations purement qualitatives d'échantillons analysés par cryofracture, photographies non imprimées).

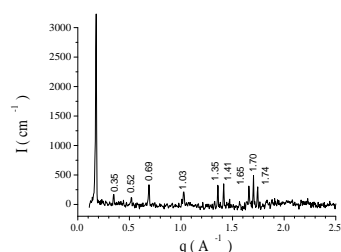


FIG. 1.16: Spectre de diffusion de rayon X aux grands angles de la phase  $L_c$  : les pics fins caractérisent une organisation tridimensionnelle (pour plus de détails se reporter à la page 31)

<sup>6</sup>Ces valeurs sont légèrement plus faibles de celles indiquées pour les ajustement de la figure 1.15. Les spectres sélectionnés correspondent à des échantillons CTAOH-C13D27COOH, ce qui modifie le contraste par rapport à des échantillons CTAOH-C13H27COOH. De ce fait, la valeur de l'épaisseur de la bicouche est modifiée.

## 1.3 Etude de la concentration micellaire critique (CMC)

### 1.3.1 Définition-Détermination

La concentration micellaire critique (CMC) est par définition la concentration à partir de laquelle des tensioactifs s'agrègent sous forme de micelles[47]. La formation de micelles à partir de molécules dispersées implique un processus rapide conduisant à un équilibre entre association et dissociation. Expérimentalement, il s'avère que la gamme de concentration pour laquelle les micelles deviennent décelables, dépend principalement de la technique utilisée. Dans le tableau 1.2 nous avons répertorié les différentes techniques utilisables pour la mesure de la CMC ainsi que leur sensibilité. Cette liste est issue du livre de P. Mukerjee et K. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems* [120], qui répertorie toutes les CMC connues avant 1967.

méthode	commentaires et sensibilité
tension de surface	déformation de la courbe $\gamma$ (C) en présence d'impuretés
conductivité	tensioactif ionique - pollution par $CO_2$ qui modifie $\kappa$
diffusion de lumière	permet de suivre la taille des agrégats
indice de réfraction	pas toujours valable
spectre d'absorption	ajout d'un chromophore de concentration supérieure à $10^{-5}$ mol/L
calorimétrie	suivi de la chaleur de dilution
propriétés physiques	point de gel, pression de vapeur... sensibilité mauvaise
électrophorèse	la mobilité dépend de la force ionique, de la taille et de la charge des agrégats
rhéologie	la viscosité peut dépendre de la tension de surface et de l'angle de contact rendant l'analyse délicate
emploi d'une électrode (pH, E,...)	pollution de l'échantillon par les ions du réservoir de l'électrode

TAB. 1.2: Les différentes techniques envisageables pour la mesure de CMC

Les techniques les plus couramment employées sont la tension de surface, la conductivité et la spectroscopie avec incorporation d'un chromophore. Dans notre cas, la première méthode est trop sensible aux impuretés ou aux perturbations extérieures (le bain thermostaté de l'appareil induit trop de vibrations). Dans le cas de la spectroscopie, il est nécessaire d'ajouter un chromophore à la concentration de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> environ. Or les CMC attendues dans notre système sont inférieures ou de l'ordre de  $10^{-5}$  mol/L et donc trop proches de la valeur de la concentration en chromophore ajouté. Par contre, la conductivité paraît bien adaptée à notre système puisque les contre ions utilisés présentent

des valeurs de conductivités molaires ioniques élevées (respectivement 350 et 198 S.cm<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> pour H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>). Le principe de cette mesure est simple et basé sur le fait que la conductivité de la solution de tensioactif est fonction de l'état d'agrégation des monomères. En effet, d'une part de gros agrégats participent moins à la conductivité de la solution<sup>7</sup>, et d'autre part ces agrégats étant entourés d'un nuage d'ions, ils seront moins mobiles et participeront moins à la conductivité. De ce fait, la courbe de la CMC en fonction de la concentration en tensioactif présente une rupture de pente lorsque les premiers agrégats se forment (voir par exemple la figure 1.17).

### 1.3.2 Mesures

Dans ce paragraphe nous présentons tout d'abord l'étude de la CMC du CTAOH, puis les mesures de CMC en fonction du rapport molaire  $r$ . Ces mesures ont été réalisées par suivi de la conductivité d'un échantillon progressivement dilué jusqu'à obtenir une rupture de pente sur la courbe  $\kappa(C)$ .

Le mode opératoire suivi est le suivant : l'échantillon (de  $r$  donné) est placé dans un vase à réaction thermostaté par une circulation d'eau et sous courant d'azote pour limiter la carbonation de la solution au cours des mesures. La solution est agitée doucement et en continu. Les dilutions sont automatisées via l'utilisation d'un Titrator (Mettler D77). Les mesures de conductivité sont effectuées avec des temps d'attente suffisants pour conserver des valeurs stables (vitesse gérée par le Titrator). Chaque mesure est réalisée au minimum cinq fois, mais il s'est avéré parfois impossible d'obtenir une valeur de CMC reproductible pour des raisons de pureté des produits certainement.

#### CMC de l'hydroxyde de cétyltriméthylammonium

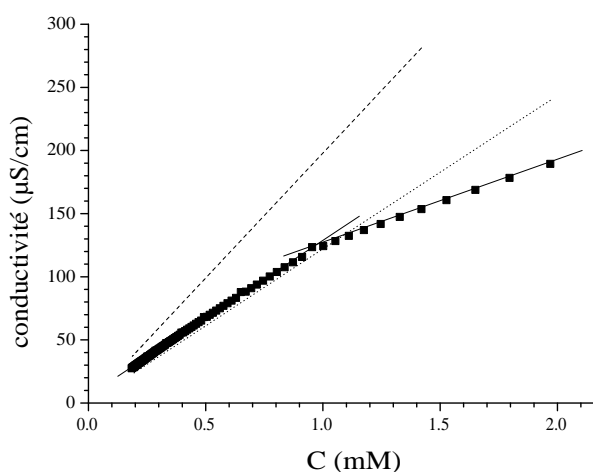


FIG. 1.17: Détermination de la CMC du CTAOH par suivi de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif. La rupture de pente visible pour  $C \sim 1$  mM est caractéristique de la CMC. La droite en pointillé représente l'évolution de la conductivité de la solution de CTAOH en considérant une ionisation totale du tensioactif.

Sur la figure 1.17 est représentée, à titre d'exemple, la courbe obtenue lors de la détermination de la CMC du CTAOH. Une CMC de 1 mM a été déterminée.

<sup>7</sup>mobilité moindre

Cette valeur reste proche de celles obtenues pour des contre ions différents (voir le tableau 1.3). On se rend compte que la gamme de CMC dans le cas du CTAOH est assez large. Cela est certainement dû à une pollution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. En effet, le  $\text{CO}_2$  se dissout particulièrement bien en solution basique. Par ailleurs, le degré de ionisation est sans surprise fortement dépendant du contre ions variant selon la série de Hofmeister [13] :  $\alpha_{\text{Br}^-} < \alpha_{\text{Cl}^-} < \alpha_{\text{OH}^-}$ . On comprend que des anions résiduels auront une influence tout à fait différente sur le diagramme de phase selon leur nature.

contre ion	CMC (mM)	degré d'ionisation	référence
$\text{Br}^-$	0.8-0.9	0.22	[144]
$\text{Cl}^-$	1.3-1.4	0.35	[144]
$\text{OH}^-$	1	0.55	expérience
$\text{OH}^-$	0.8-3.4 selon méthodes	0.52	[144]
$\text{CO}_3^{2-}$	0.8	0.29	[144]

TAB. 1.3: Comparaison des CMC de  $\text{CTA}^+ \text{X}^-$

Ces mesures nous ont également permis de déterminer le degré d'ionisation du CTAOH. En effet, la conductivité de la solution avant la CMC résulte de la présence des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{CTA}^+$  qui ont respectivement pour conductivité molaire ionique  $\lambda_i$  198 et 20  $\text{S.cm}^2\text{mol}^{-1}$  [166]. On peut exprimer la conductivité de la solution comme

$$\kappa = \lambda_{\text{OH}^-} * [\text{OH}^-] + \lambda_{\text{CTA}^+} * [\text{CTA}^+]_{\text{dissoc}}e$$

soit, en considérant le degré d'ionisation  $\alpha$  du CTAOH

$$\kappa = (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{CTA}^+}) * [\text{CTA}^+]_{\text{total}} * \alpha$$

D'après les mesures expérimentales, on détermine un degré d'ionisation de 0.55<sup>8</sup>.

### CMC de l'acide myristique

Il n'a pas été possible de mesurer la CMC de l'acide myristique. Cet acide étant peu ionisé dans l'eau, un suivi par conductivité s'est avéré irréalisable. Nous avons également tenté de déterminer sa CMC en solubilisant à chaud le produit, puis en dosant par chromatographie la quantité d'acide après filtration de la solution froide. Malheureusement, cela n'a donné aucun résultat concluant, même après tentative de concentration de la solution. Par la suite, nous nous sommes basés sur une valeur de  $8 \cdot 10^{-5} \text{mol/L}$  issue de la littérature, déterminée par titration [131], ou par mesure de conductivité [32, 161].

<sup>8</sup>Il est également possible de déterminer  $\alpha$  en utilisant la méthode d'Evans : le rapport des pentes de  $\kappa(\text{C})$  avant et après ionisation donne directement  $\alpha$ . On trouve la même valeur de 0.55

### Evolution de la CMC en fonction du rapport molaire r

Les mesures de CMC pour des solutions de r donné ont été réalisées comme cela a été précédemment décrit. Sachant que les CMC des mélanges extrêmes ( $r=0$  et  $r=1$ ) sont respectivement de 1mM et 0.08mM, nous nous attendons à trouver des valeurs de CMC comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ .

Les résultats obtenus ainsi que leur exploitation sont regroupés sur la figure 1.18. Peu de mesures sur des échantillons de r supérieur à 0.5 ont pu être réalisées de par la difficulté à obtenir des mesures reproductibles. L'acide myristique est peu soluble et peu ionisé dans l'eau, ce qui fait que la conductivité des solutions de r supérieure à 0.5 est très proche de celle de l'eau : de l'ordre de  $1 \mu\text{S.cm}^{-1}$  alors que la conductivité de l'eau est de  $0.5 \pm 0.1 \mu\text{S.cm}^{-1}$ . La rupture de pente est alors trop difficile à mettre en évidence.

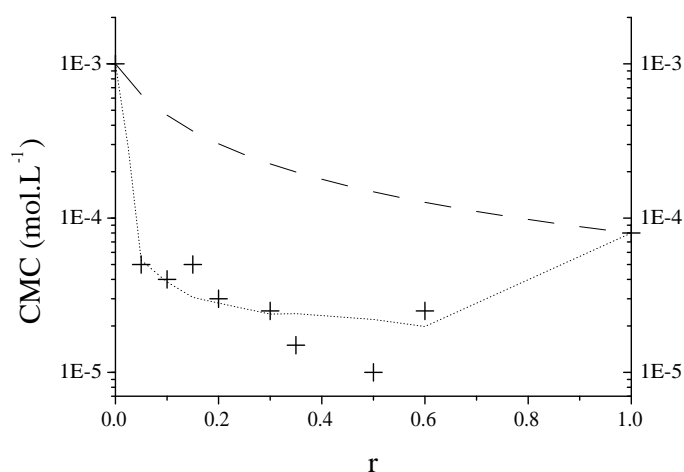


FIG. 1.18: Evolution de la CMC du système CTAOH-C13COOH en fonction du rapport molaire r. La courbe en pointillé large correspond au modèle d'un mélange idéal. Celle en pointillé fin correspond au modèle de Rubingh et Holland pour un coefficient d'interaction de  $-10 k_B T$

### Remarque : extrapolation par rapport à la littérature

Oakenfull et Fenwick ont publié en 1973 [124] l'évolution de la CMC du mélange équimolaire decyltriméthylammonium carboxylate ( $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ , n compris entre 1 et 10). Ceci nous fournit un point de comparaison important avec le mélange équimolaire de notre système pour lequel nous avons déterminé une CMC proche de 0.5 mM.

Les résultats de Oakenfull et Fenwick sont reportés sur la figure 1.19. D'après le même article nous savons que l'énergie d'association d'un carboxylate avec un alkyltriméthylammonium varie linéairement avec le nombre n de métyl du carboxylate. Oakenfull et Fenwick ont mesuré une pente de  $-1.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ainsi nous pouvons en déduire que la CMC du mélange  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$  variera de façon similaire avec n.

Sur la figure 1.19 nous avons reporté la courbe de la CMC des mélanges équimolaires  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$  extrapolée de celle des systèmes  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ . Nous pouvons en déduire la CMC du mélange  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO}^-$ , de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette valeur est inférieure à la valeur mesurée expérimentalement. Cependant, nous

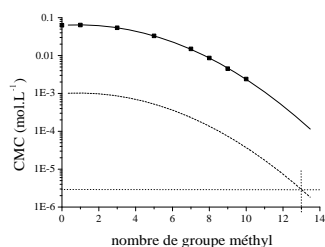


FIG. 1.19: Evolution de la CMC de  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$  selon le nombre de groupe métyl n. Les symboles correspondent aux mesures de Oakenfull et Fenwick. La courbe pleine est une extrapolation de ces points. La courbe en pointillé est la courbe équivalente pour une CMC initiale de 1mM (CMC du CTAOH).

restons dans le bon ordre de grandeur, ce qui a l'avantage de valider notre étude.

### 1.3.3 Exploitation

Les résultats précédents peuvent être analysés à l'aide de plusieurs modèles. Le plus simple consiste à considérer le mélange des deux tensioactifs comme un mélange idéal : l'activité de chacune des molécules est égale à la fraction molaire de cette molécule dans le système. Un deuxième modèle consiste à supposer le mélange comme réel. Il faut alors considérer un coefficient d'interaction entre les deux composés ce qui modifie l'activité de chacun. Selon l'expression de ce coefficient d'interaction en fonction des différents paramètres du système, différentes méthodes sont possibles. Nous nous limiterons ici à l'exploitation de celle de Rubingh et Holland, largement développée dans la littérature [58, 48, 12, 11].

#### Notations

On considère un mélange de deux composés, notés 1 et 2, pouvant se trouver sous forme de monomère libre en solution ou agrégés dans une micelle. On adopte les notations suivantes :

- r rapport molaire de l'échantillon
- x rapport molaire dans la micelle
- y rapport molaire des monomères libres
- $C_T$  concentration totale de tensioactif
- $CMC_i$  la concentration micellaire critique du composé i pur
- $C_i^m$  la concentration du composé i sous forme monomère
- $\gamma_i$  les coefficients d'activité

Selon le modèle de la pseudo-phase, le potentiel chimique du composé i dans la solution  $\mu_i$  et le potentiel chimique du composé i dans la micelle  $\mu_i^{micelle}$  s'écrivent comme :

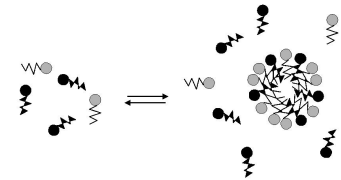
$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^o + RT \ln C_i^m \\ \mu_i^{micelle} &= \mu_i^{o,micelle} + RT \ln(\gamma_i x) \end{aligned}$$

Sachant qu'il y a équilibre entre les tensioactifs libres et ceux présents dans la micelle, il y a égalité des potentiels chimiques  $\mu_i$  et  $\mu_i^{micelle}$  et donc

$$\mu_i^{micelle} = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i x CMC_i)$$

Si en plus on se restreint à des concentrations proches de la CMC, on peut supposer que  $C_T$  est égale à  $CMC$ . Cela revient à considérer que le nombre de tensioactifs participant aux micelles est petit devant celui de monomères libres. On a alors les équations

$$\begin{aligned} rCMC &= \gamma_1 x CMC_1 \\ (1-r)CMC &= \gamma_2 (1-x) CMC_2 \end{aligned}$$



### Solution idéale

Dans le cadre de la solution idéale, les coefficients d'activité  $\gamma_i$  sont tous égaux à 1. On a alors

$$\begin{aligned} CMC &= xCMC_1 + (1-x)CMC_2 \\ &= \frac{CMC_1 * CMC_2}{rCMC_2 + (1-r)CMC_1} \end{aligned}$$

La courbe que l'on obtient dans notre système est celle en pointillé large sur la figure 1.18. Ce modèle n'est pas vraiment adapté à notre système. Ceci est d'ailleurs assez compréhensible dans la mesure où nous travaillons avec des tensioactifs ioniques de signe opposé. Il existe donc de fortes interactions entre les deux molécules : interaction électrostatique entre les têtes et interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl. tout ceci fait qu'il est nécessaire d'introduire un paramètre d'interaction entre les deux molécules. C'est ce qui va être développé dans le paragraphe suivant.

### Remarque

Il est possible d'appliquer ce modèle de la solution idéale en modifiant les hypothèses de travail. Si à la place de considérer que le système comporte trois phases, CTAOH, C13COOH et H<sub>2</sub>O, on considère que le système en comporte quatre, CTAOH, C13COOH, H<sub>2</sub>O et le composé équimolaire CTA<sup>+</sup>C13COO<sup>-</sup>, le modèle de la solution idéale semble s'appliquer. En effet, on a alors une combinaison de deux diagrammes de phase et pour chacun on peut appliquer ce modèle. Le résultat est représenté sur la figure 1.20 et s'approche relativement bien des points expérimentaux.

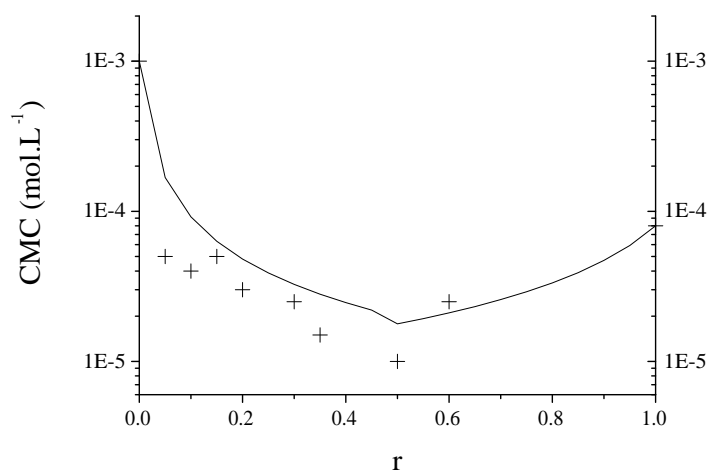


FIG. 1.20: Interprétation de l'évolution de la CMC en fonction de r en terme de solution idéale dans un double système ternaire (CTAOH-H<sub>2</sub>O-CTA<sup>+</sup>C13COO<sup>-</sup>) et (C13COOH-H<sub>2</sub>O-CTA<sup>+</sup>C13COO<sup>-</sup>)

Cette analyse a été suggérée dans la littérature dans le cadre de systèmes comportant une phase équimolaire cristallisée, appelée sel de catanionique [117]. Cependant, cette modélisation introduit une hypothèse forte, à savoir l'absence

d'interaction entre le composé équimolaire et les autres composés. Or nous savons qu'il existe de fortes interactions entre les COOH et les COO<sup>-</sup> via la formation de dimères. Il est donc plus crédible d'introduire un paramètre d'interaction  $\beta$ .

### Modèle de Rubingh et Holland [71]

Dans le cadre du modèle de Rubingh et Holland, il est nécessaire d'exprimer le potentiel d'excès  $RT \ln(\gamma_i)$  en fonction des énergies d'interaction entre les composés. Hildebrand [70] a montré qu'il était possible d'établir les relations suivantes :

$$RT \ln(\gamma_1) = N_a * (W_{11} + W_{22} - 2W_{12})(1 - x)^2$$

$$RT \ln(\gamma_2) = N_a * (W_{11} + W_{22} - 2W_{12})x^2$$

ce qui revient à prendre pour expression des coefficients d'activité  $\gamma_i$

$$\gamma_1 = \exp(\beta(1 - x)^2)$$

$$\gamma_2 = \exp(\beta x^2)$$

sachant que  $\beta$ , appelé paramètre d'interaction, traduit les interactions de paire existant entre les composés 1 et 2 ( $\beta = \frac{N_a}{RT} * (W_{11} + W_{22} - 2W_{12})$  avec  $W_{ij}$  l'énergie d'interaction entre i et j libres en solution).

Pour déterminer la valeur de ce paramètre, il est nécessaire de faire un raisonnement pas à pas : pour chaque valeur de r, connaissant les CMC<sub>i</sub> et mesurant expérimentalement la CMC, il est possible de déterminer une valeur de x vérifiant

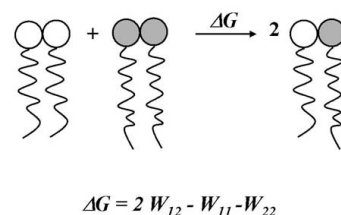
$$\frac{(1 - x)^2}{x^2} = \frac{\ln\left(\frac{rCMC}{xCMC_1}\right)}{\ln\left(\frac{(1-r)CMC}{(1-x)CMC_2}\right)}$$

et de là d'en déduire  $\beta$  par

$$\beta = \frac{1}{(1 - x)^2} \ln\left(\frac{rCMC}{xCMC_1}\right)$$

Dans le tableau 1.4 les différents paramètres employés et calculés pour ce modèle sont reportés.

On peut faire deux remarques concernant les valeurs de x et  $\beta$ . Tout d'abord concernant le paramètre d'interaction : sa valeur dépend peu de r et reste proche de -10 en unité  $k_B T$ <sup>9</sup>. Si on étudie l'évolution de x en fonction de r (voir figure 1.21), c'est à dire l'évolution de la composition de la micelle en fonction de la composition de l'échantillon, on se rend compte que la composition dans la micelle est différente de la composition de l'échantillon : x atteint très rapidement une valeur proche de 0.5 alors que l'échantillon ne contient presque que du CTAOH. Ceci traduit simplement le fait que les interactions électrostatiques entre les groupement carboxylique et ammonium quaternaire



<sup>9</sup>soit 25kJ/mol, valeur que nous discuterons au chapitre 3



r	CMC <sub>exp</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	x	β (k <sub>B</sub> T)
0	1 10 <sup>-3</sup>	0.000	-
0.05	5 10 <sup>-5</sup>	0.482	-10.2
0.1	5 10 <sup>-5</sup>	0.514	-8.9
0.15	5 10 <sup>-5</sup>	0.538	-8.2
0.2	3 10 <sup>-5</sup>	0.548	-9.7
0.3	2.5 10 <sup>-5</sup>	0.570	-9.8
0.35	1.5 10 <sup>-5</sup>	0.569	-11.6
0.5	1 10 <sup>-5</sup>	0.584	-12.9
0.6	2.5 10 <sup>-5</sup>	0.632	-9.0
1	8 10 <sup>-5</sup>	1.000	-

TAB. 1.4: Paramètres utilisés pour la détermination de β dans le modèle de Rublingh et Holland

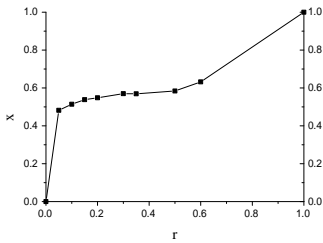
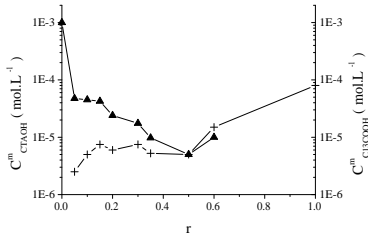


FIG. 1.21: Evolution de la composition des premières micelles formées en fonction de la composition du mélange (modèle de Rublingh et Holland).


 FIG. 1.22: Concentrations des monomères libres (triangle pour  $C_{CTAOH}^m$  et croix pour  $C_{C13COOH}^m$ ) en fonction de la composition du mélange (modèle de Rublingh et Holland).

sont favorables et induisent la formation de micelle de composition initialement proche de l'équimolarité. Il faut ajouter que la composition des micelles dépend de la concentration  $C_T$ . En effet, lorsqu'on concentre l'échantillon, la CMC devient négligeable face à  $C_T$ , et la composition de la solution (rapport y des monomères libres) s'approche de la composition des agrégats (rapport x).

Un dernier point mérite d'être signalé : l'évolution des concentrations de monomères libres de chacun des tensioactifs en fonction de la composition du mélange. Comme on peut le voir sur la figure 1.22 ces concentrations restent inférieures à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> quelque soit la valeur du rapport molaire r. Cette valeur correspond donc à la quantité de sels résiduels qui participe à la force ionique. Par ailleurs, la proportion d'acide myristique dans ces monomères libres est souvent négligeable.

Ce modèle correspond à la courbe en pointillé fin sur la figure 1.18, avec une valeur moyenne de -10 pour β.

### 1.3.4 Comparaison

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de comparer la valeur du coefficient d'interaction β calculé dans le cas de notre système catanionique CTAOH - C13COOH - H<sub>2</sub>O avec des valeurs issues de la littérature.

Tout d'abord, comparons avec des systèmes équivalents (voir valeurs reportées dans le tableau 1.5).

système	β (k <sub>B</sub> T)	ref.
C <sub>10</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup> / C <sub>10</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> dans NaBr 0.05M	-13.2	[71]
C <sub>12</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br <sup>-</sup> / C <sub>12</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	-27.8	[72]
SDBS / TTAB	-24.1	[58]
CTAOH / C13COOH	-10	exp.

TAB. 1.5: Comparaison des valeurs de β de la littérature

Les coefficients d'interaction pour les systèmes de catanioniques sont toujours

fortement négatifs, compris dans la fourchette  $-10$  et  $-30 k_B T$ . Ceci se comprend assez naturellement puisque ces molécules interagissent fortement entre elles via l'attraction électrostatique existant entre les têtes chargées de signe opposé et via l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyl. Le système qui nous intéresse ici possède une valeur de  $\beta$  de  $-10$ , et donc de l'ordre de grandeur escompté ce qui valide nos mesures. Toutefois dans le cas d'interaction entre des têtes phosphate et ammonium quaternaire, le coefficient d'interaction s'est révélé être plus faible, de l'ordre de  $-2k_B T$  [142].

On peut également comparer cette valeur de  $\beta$  avec celle de systèmes de tensioactif ionique/non ionique ou non ionique/non ionique [93]. Notre valeur est bien supérieure à celles mesurées dans le cas de ces systèmes, ce qui est logique d'après la définition de  $\beta$ .

Une dernière remarque concernant la valeur de  $\beta$ . D'après l'étude de Oakenfull et Fenwick [124] sur laquelle nous nous sommes basé pour comparer la valeur de la CMC pour  $r=0.5$  (voir page 36), nous pouvons dire que nous avons certainement sous estimé les interactions et la valeur de  $\beta$ .

### 1.3.5 Conclusion sur les mesures de CMC

Les mesures de CMC en fonction de  $r$  nous permettent de faire quelques conclusions utiles pour la suite.

1. Les valeurs de CMC mesurées sont faibles, toujours inférieures à 1mM et souvent proche de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il sera donc souvent possible par la suite de négliger la présence de tensioactifs libres dans la solution.
2. Les contre ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  ne se dissocient pas du tout dans les mêmes proportions : CTAOH est ionisé à 55% alors que C13COOH est peu ionisé ( $\text{pK}_a$  de 5).
3. Le système étudié est dit "sans sel" de par le choix des contre ions, mais dans le calcul de la longueur de Debye  $\lambda_D$ , il sera toujours nécessaire de tenir compte des tensioactifs libres (et des impuretés). Pour une concentration ionique de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\lambda_D$  vaut 430 Å. Il faudra donc par la suite considérer que  $\lambda_D$  est inférieure ou égale à 430 Å.
4. Si on se base sur  $\lambda_D$  de l'ordre de 400 Å, sachant que la surface polaire par chaîne est de l'ordre de  $20 \text{ Å}^2$ , nous pouvons estimer qu'une charge interagira au maximum avec  $\pi \frac{400^2}{20} \sim 2.5 \cdot 10^4$  charges voisines. Une telle hypothèse est toutefois largement surestimé dans la mesure où les contre ions sont plus concentrés à proximité de la surface.

## Chapitre 2

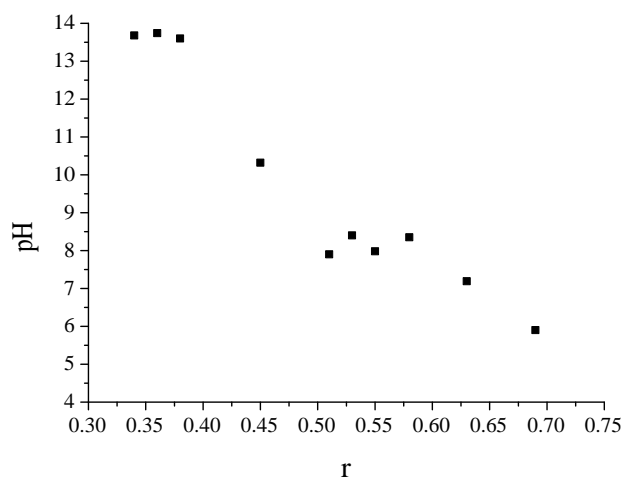
# Etude électrocinétique

Après une étude générale du système ternaire, nous allons nous intéresser à l'état de surface des agrégats formés. Au cours de ce chapitre, nous chercherons la relation entre la charge effective des agrégats et la charge structurale (équivalente au rapport molaire  $r$ ). Nous relierons ensuite cette étude électrocinétique à la structure locale de la membrane.

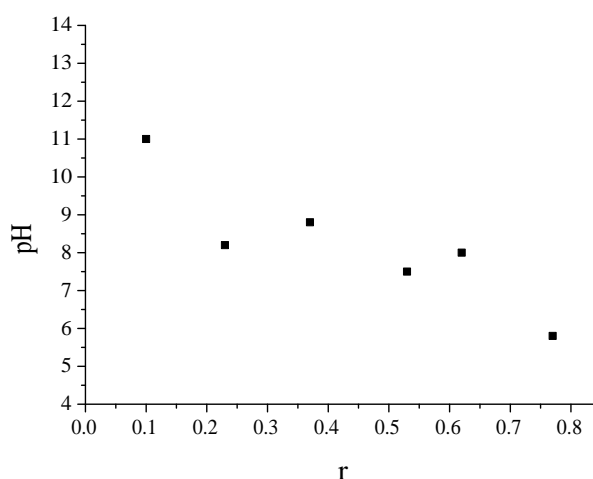
### 2.1 De la charge structurale à la charge effective

#### 2.1.1 Evolution de la charge avec le rapport molaire

Sachant que les contre ions présents en solution sont uniquement  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$ , il est possible de suivre l'évolution de la charge de surface en mesurant le pH de la solution. Nous supposons ici que le pH est homogène dans l'échantillon. Cette hypothèse est correcte dans la mesure où les vésicules sont suffisamment grandes pour exclure toute inhomogénéité de composition entre les monocouches interne et externe des vésicules. [53]. Sur la figure 2.1 on peut suivre l'évolution du pH de solutions concentrées ( $C = 12$  à  $19\%$ ) en fonction du rapport molaire  $r$ . Par cette étude très simple, on peut voir que le pH de solutions contenant un large excès d'acide myristique n'est pas très acide. Par exemple, pour un rapport molaire  $r$  de 0.7, le pH de la solution atteint à peine 5. Nous pouvons en déduire que l'acide myristique est un acide faible qui reste largement protoné lorsqu'il est en excès.


 FIG. 2.1: Evolution du pH d'échantillons concentrés ( $C = 12$  à  $19\%$ ) en fonction du rapport molaire  $r$ 

Il faut cependant émettre quelques réserves sur cette analyse. D'une part, la mesure du pH ne permet pas une connaissance immédiate de l'état de surface des agrégats : la concentration en ion  $H^+$  n'est pas uniforme dans la solution et la mesure de la concentration de  $[H^+]$  ne donne qu'une idée de sa valeur à proximité de la membrane. Par ailleurs, les électrodes de pH relarguent des ions sodium dans la solution analysée. Comme l'intérêt de ce système est son absence de contre ions, il paraît dommage de polluer les échantillons lors d'une analyse. Enfin, des mesures sur des échantillons concentrés posent également un problème d'homogénéité. Ces solutions sont très visqueuses et ne permettent pas une bonne homogénéisation lors de la mesure du pH.


 FIG. 2.2: Evolution du pH d'échantillons dilués ( $C = 0.05\%$ ) en fonction du rapport molaire  $r$ 

Dans le cas de l'étude de solutions diluées (voir figure 2.2), les sauts de pH sont moins marqués et illustrent de façon moins évidente le fait que l'acide est faible. Tout ceci nous amène donc à envisager une autre technique, plus convainquante, pour déterminer l'état d'ionisation des têtes polaires : la zétramétrie. Cette technique nécessite l'emploi d'échantillons dilués, et de ce fait, nous limiterons notre étude au domaine des vésicules facettées.

### 2.1.2 Cas particulier des vésicules facettées

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, les vésicules facettées présentent une répartition inhomogène des deux tensioactifs. Les arêtes et les pointes des polyèdres formés sont plus riches en acide myristique que les faces. Cependant, de par le faible nombre de molécules concernées par cette ségrégation, nous considérerons que la composition des vésicules est homogène.

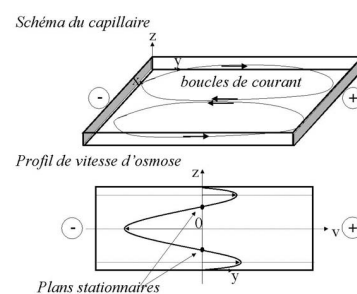
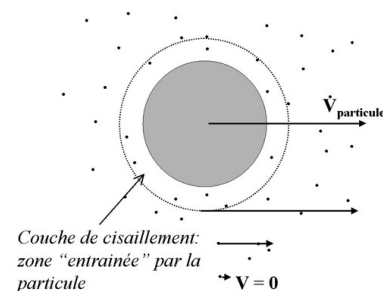
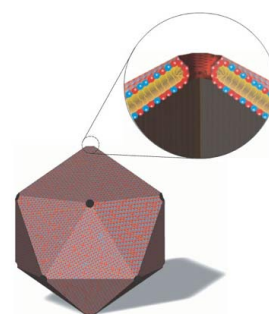
#### Similitudes avec un colloïde plein

Afin d'avoir une idée sur le degré d'ionisation des vésicules, nous avons cherché à mesurer la charge de surface de ces objets. Il est en fait impossible d'avoir une mesure directe de la charge de surface. Par contre, nous pouvons déterminer le potentiel  $\zeta$  d'une particule, qui est défini comme étant le potentiel électrostatique mesuré au niveau du plan de cisaillement de la particule. En effet, une particule chargée se met en mouvement sous l'action d'un champ électrostatique et entraîne avec elle les ions et le solvant situés à proximité. Le plan de cisaillement correspond au plan à partir duquel les ions présents en solution ont une vitesse égale à la vitesse de la particule.

Pour ce faire, nous avons employé un zétamètre (Coulter Delsa 440SX) qui mesure la mobilité électrophorétique de particules chargées en suspension dans un capillaire par effet Doppler. Par mesure de la vitesse  $v$  et connaissance du champ électrique  $E$  appliqué, nous déduisons la mobilité électrophorétique  $u=v/E$ . Toute la difficulté de cette technique est de savoir relier la mobilité électrophorétique, le potentiel  $\zeta$  et le potentiel (ou la charge) de surface.

Tout d'abord, reprenons les points essentiels nécessaires à la compréhension de la technique de la zétamétrie. On applique un champ électrique aux extrémités d'un capillaire. D'une part les particules chargées se mettent en mouvement du fait de ce champ (mouvement d'électrophorèse), mais de surcroît, le solvant circule de par le mouvement des ions (mouvement d'électro-osmose). Sachant que la géométrie du montage employé impose des conditions aux limites fermées, il y a apparition de boucles de courant et il existe deux plans stationnaires (plans de Kamagata) dans la cellule pour lesquels le mouvement d'électro-osmose est nul (voir schéma dans la marge). Le profil des vitesses d'électro-osmose est représenté sur la figure dans la marge : ce profil est parabolique à l'extérieur des double couches au niveau des surfaces du capillaire (reflétant une condition de non glissement). On voit que si on mesure la vitesse de particules situées sur ces plans stationnaires, celle-ci ne reflète que le mouvement d'électrophorèse et nous donnera accès au potentiel  $\zeta$  de la particule. Par ailleurs, la position de ces plans de Kamagata ne dépend que de la géométrie du capillaire.

Maintenant que nous savons où se mesure la mobilité et le potentiel  $\zeta$ , il nous faut les relier. Selon les conditions expérimentales (force ionique et taille des particules), la relation liant la mobilité électrophorétique au potentiel  $\zeta$  est plus ou moins simple [77, 125]. Le paramètre principal est le produit  $\kappa a$ , où  $\kappa$  est la constante d'écrantage et  $a$  le rayon de la particule. Nous pouvons nous baser sur les travaux de Hunter pour déterminer quelle relation nous pourrions utiliser par la suite. Pour cela, nous avons repris deux figures du livre de Hunter "Zeta potential in colloid science". Avant de les commenter, il nous faut définir les deux paramètres sans dimension apparaissant sur ces courbes : le potentiel



réduit  $\bar{\zeta}$  et la mobilité réduite  $E$

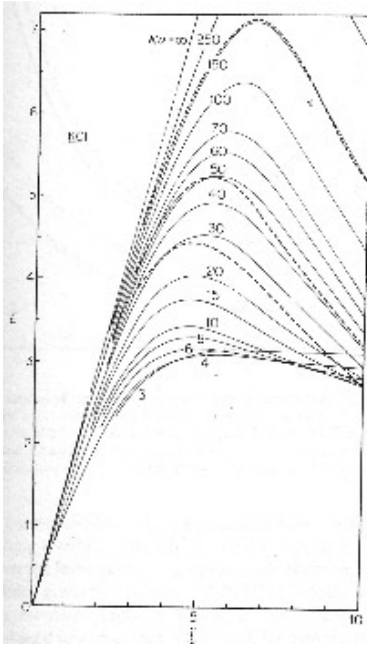


FIG. 2.3: Lien entre le potentiel réduit  $E$  et la mobilité réduite  $u$  selon la valeur du produit  $\kappa a$  de l'échantillon (courbes issues de [125])

$$\bar{\zeta} = \frac{e\zeta}{k_B T}$$

$$E = \frac{3\eta e}{2\epsilon k_B T} u$$

Ce qui donne dans le cas de solution aqueuse à 25°C :

$$\bar{\zeta} = 0.04\zeta \text{ (mV)}$$

$$E = 0.77u \text{ (\mu m.cm/V.s)}$$

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.3, selon la valeur du produit  $\kappa a$ , et selon l'ordre de grandeur de  $E$  et  $\bar{\zeta}$ , la relation entre  $E$  et  $\bar{\zeta}$  est linéaire ou non.

Dans notre cas, les particules sont grandes,  $2\mu\text{m}$  de rayon en moyenne, et la force ionique est faible du fait de la faible CMC ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ce qui nous donne une valeur de  $500 \text{ \AA}$  pour  $\kappa^{-1}$ . Ainsi, le produit  $\kappa a$  sera de l'ordre de 40. Par la suite nous serons amené à étudier les vésicules facettées en milieu acide, c'est à dire dans un milieu où la force ionique augmente. Le produit  $\kappa a$  n'en sera que plus élevé. Ainsi, dans la mesure où  $\bar{\zeta}$  reste inférieur à 5, ce qui correspond à un potentiel  $\zeta$  inférieur à 125mV, nous pouvons considérer que la mobilité  $u$  peut être reliée au potentiel  $\zeta$  par la relation de Smoluchowski [77] :

$$\zeta = \frac{\eta u}{\epsilon_0 \epsilon}$$

où  $\eta$  est la viscosité et  $\epsilon$  la constante diélectrique du solvant. Cette relation correspond au cas limite  $\kappa a \rightarrow \infty$  sur la figure reprise en marge. Dans le cas de solution aqueuse à 25°C, cette relation s'écrit :

$$\zeta \text{ (mV)} = 12.8u \text{ (\mu m.cm/V.s)}$$

## Mesures

La figure 2.4 donne les résultats bruts exploités pour la détermination de la mobilité des particules d'une solution de vésicules facettées ( $r=0.593$  ;  $C=0.5\%$ ). Pour chaque échantillon, nous relevons la valeur de la mobilité en différents points du capillaire. Il nous faut ensuite déterminer l'équation de la parabole (qui correspond au profil de vitesse d'électrophorèse et d'osmose) passant par ces points. Nous en déduisons la position réelle du centre du capillaire et sachant que pour cette cellule les plans de Kamagata sont situés à  $\pm 0.34\text{mm}$  du centre, nous pouvons déduire la position des plans. Nous calculons enfin la valeur de la mobilité en ce point à l'aide de l'équation de la parabole.

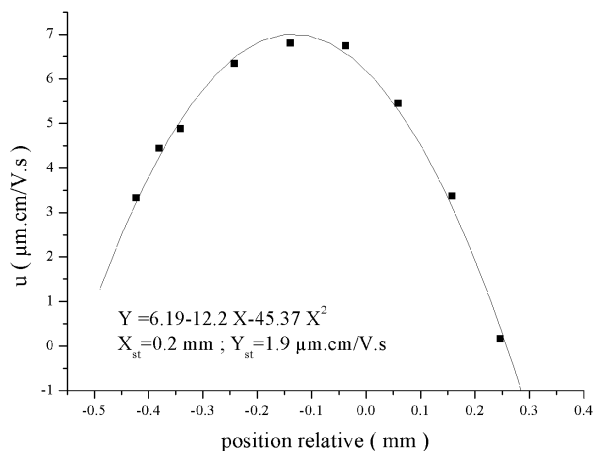


FIG. 2.4: Mesure de la mobilité des vésicules ( $r=0.5593$  ;  $C=0.5\%$ ). La parabole passant par les points expérimentaux ■ permet la détermination de la position des plans stationnaires et de la valeur de la mobilité des particules sur ces plans. Sur cet exemple, le centre du capillaire est repéré par l'abscisse  $X=-0.134\text{mm}$ . L'abscisse correspondant au plan de Kamagata supérieur est  $X_{st}=0.32-0.134=0.2\text{mm}$ . La mobilité en ce plan est de  $1.9 \text{ μm.cm/V.s}$ .

Dans le tableau 2.1, nous avons reporté les différentes mesures de mobilité électrophorétique que nous avons effectuées sur des vésicules facettées. Chaque valeur a été déterminée en mesurant la mobilité des particules en neuf points de la cellule et en ajustant les résultats par une parabole.

solution	C (mol.L <sup>-1</sup> )	u (μm.cm/V.s)	potentiel (mV)	κ (μS/cm)
icos 25	$1.28 \cdot 10^{-2}$	1.5	19.2	690
	$8.5 \cdot 10^{-3}$	3.0	38.4	138
	$2 \cdot 10^{-3}$	3.0	38.4	133
	$1.78 \cdot 10^{-3}$	5	64	7.4
	$4 \cdot 10^{-4}$	2.9	37.1	150
	$4 \cdot 10^{-5}$	2.9	37.1	
icos 24	$9 \cdot 10^{-4}$	3.0	38.4	10.9
icos 23	$6.2 \cdot 10^{-3}$	5.3	67.8	19
icos 34	$3.3 \cdot 10^{-3}$	3.7	47.4	190
	$1.65 \cdot 10^{-3}$	4.1	52.5	205
	$8.2 \cdot 10^{-4}$	4.4	56.3	70

TAB. 2.1: Récapitulatif des mesures de mobilité électrophorétique effectuées sur des solutions de vésicules facettées ( $r=0.60$  pour toutes les solutions) à  $25^\circ\text{C}$

Dans ce tableau, nous reportons également la valeur de la conductivité mesurée par le zétamètre. Celle-ci fluctue énormément et est fortement dépendante de l'ajustement du montage de la cellule en quartz entre les deux électrodes. La véritable conductivité de ces échantillons est proche de quelques  $\mu\text{S/cm}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{S/cm}$ . Ainsi, pour de nombreux échantillons, la mesure de la conductivité est fautive. Cependant, il semblerait que cela influe peu sur la valeur de la mobilité mesurée, bien que nous nous basions sur la mesure de la conductivité pour déterminer l'amplitude du champ électrique à appliquer dans le capillaire.



Parmi toutes ces mesures, nous pouvons éliminer la première qui a été réalisée sur un échantillon beaucoup trop concentré. En effet, à  $1.28 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , les vésicules sont trop rapprochées les unes des autres et il n'est pas réaliste d'imaginer mesurer dans ces conditions la mobilité d'une particule isolée. Par ailleurs nous pouvons vérifier que la mobilité ne dépend pas de la concentration de l'échantillon comme cela a été suggéré dans la littérature [25]. La mobilité électrophorétique moyenne que nous déterminons donc est de  $3.7 \pm 0.3 \mu\text{m.cm/V.s}$ . D'après les commentaires précédents, cette mobilité peut être reliée au potentiel  $\zeta$  via la relation de Smoluchowski, et nous trouvons alors un potentiel de  $47 \pm 4 \text{ mV}$ .

### 2.1.3 Spéciation de surface

De cette valeur de potentiel  $\zeta$ , nous pouvons faire un premier commentaire : bien que les vésicules facettées comportent un excès d'acide myristique, le tensioactif anionique, la charge globale des vésicules est positive. Cela implique donc qu'une partie de l'acide myristique reste protonée. Nous nous proposons d'apporter dans ce paragraphe quelques éléments de réponse pour expliquer que l'acide myristique puisse rester protoné en présence d'hydroxyde de cetyltriméthylammonium.

En approfondissant la littérature concernant les acides carboxyliques, il est apparu qu'il existait un bon nombre de références traitant des "acid soap". Ce terme a été introduit en premier lieu par Piper en 1929 [128] pour décrire la formation de dimères d'acide carboxylique et de l'ion carboxylate associé. Ces deux molécules se lient l'une à l'autre par interaction hydrophobe entre les chaînes mais également par interaction hydrogène entre les têtes polaires. Ces dimères ont été depuis largement décrits dans la littérature [103, 154]. Par ailleurs, l'existence de cette liaison hydrogène a été démontrée par spectroscopie infra-rouge [19, 143, 106, 104] puisque les groupes  $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$  possèdent une vibration caractéristique à  $1700\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$  et  $1550 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, tandis qu'un groupe  $\text{COOH}$  lié par liaison hydrogène à un groupe  $\text{COO}^-$  possède une vibration caractéristique vers  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . Malheureusement, dans notre cas, nous n'avons pas pu caractériser cette liaison hydrogène. D'une part, la suspension de vésicules facettées est trop diluée et du coup le nombre de liaisons hydrogène à caractériser est trop faible. D'autre part, les mesures effectuées sur un échantillon plus concentré n'ont pas permis de mettre en évidence de vibration intermédiaire entre  $\nu_{\text{COOH}}$  et  $\nu_{\text{COO}^-}$  valant respectivement  $1707$  et  $1565 \text{ cm}^{-1}$  comme on peut le voir sur la figure 2.5 en marge.

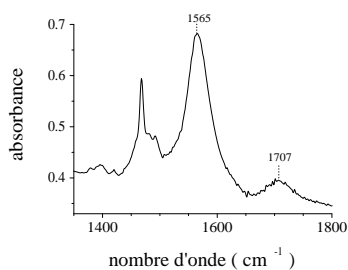


FIG. 2.5: Spectre infra-rouge d'une phase lamellaire ( $C=16\%$  ;  $r=0.60$ ) : vibrations caractéristiques des groupes  $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$  à  $1707$  et  $1565 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

L'explication que nous venons de présenter est purement descriptive. Une autre explication, plus quantitative, peut être avancée : une diminution de la constante d'acidité de l'acide myristique du fait de l'environnement des groupes acide dans la bicouche de tensioactifs. Un tel phénomène a été décrit dans la littérature : Kanicky et col.[88, 89, 90] ont montré que plus les chaînes aliphatiques d'un acide carboxylique sont longues, plus les interactions hydrophobes seront favorables, et plus le  $\text{pK}_a$  apparent du système est élevé, et de façon analogue, en présence de ramification, la surface polaire d'un acide est augmentée et le  $\text{pK}_a$  diminue. Une autre étude intéressante mérite d'être citée. Silva et col.[31] ont mesuré par titration la constante d'acidité d'un acide carboxylique incorporé dans une micelle de tensioactifs non ionique, anionique ou cationique.

Dans les trois cas, ils ont observé une augmentation de une à deux unités du  $pK_a$  de l'acide. Ces deux études nous soulignent l'importance de l'environnement de l'acide sur la valeur de la constante apparente d'acidité, et c'est pourquoi nous avons cherché à modéliser notre système afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur la charge globale des agrégats.

## 2.2 Etude électrocinétique

Ayant mesuré une charge de surface positive alors que les vésicules facettées contiennent un excès d'acide myristique, nous avons cherché à quantifier cette mesure.

### 2.2.1 Modélisation : régulation de charge à deux sites

Dans ce paragraphe, nous allons présenter le modèle proposé pour expliquer la charge de surface des vésicules facettées. Initialement, ce modèle est semblable au modèle de Gouy-Chapman.

Les hypothèses de départ dans ce modèle sont les suivantes. Nous considérons les vésicules suffisamment grandes et rigides pour pouvoir modéliser la membrane d'une vésicule par une surface plane comportant deux types de sites en proportion  $r$  et  $1-r$  : des sites acides  $AH/A^-$  et des sites basiques  $B^+/BOH$  respectivement caractérisés par leur constante d'acidité  $K_A$  et  $K_B$ . Dans le milieu, le potentiel électrostatique sans dimension

$$\varphi(x) = \frac{\psi(x)\mathcal{F}}{RT}$$

suit l'équation de Poisson-Boltzmann non linéarisée :

$$\Delta\varphi(x) = \kappa^2 \sinh(\varphi(x))$$

où  $\varphi(x)$  est le potentiel sans dimension,  $\kappa$  la constante d'écrantage et  $x$  la distance par rapport au plan de la bicouche.

Par ailleurs, nous supposons que les vésicules sont suffisamment diluées pour pouvoir imposer comme condition :

$$\varphi(\infty) = 0$$

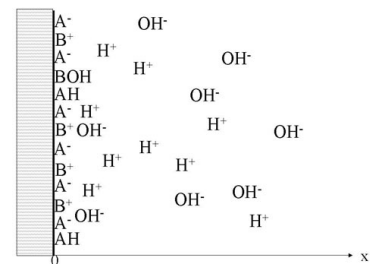
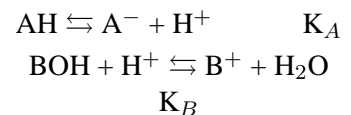
Nous déduisons le potentiel de surface  $\varphi_s = \varphi(0)$  via la relation de Graham (obtenue par intégration de l'équation de Poisson-Boltzmann) :

$$2 \sinh(\varphi_s/2) = \frac{4\pi L_B}{\kappa} \Sigma \tag{2.1}$$

Chacun des sites est régi par une loi d'action de masse locale faisant intervenir le pH local :

$$K_A = \frac{(A^-)(H^+)_S}{(AH)} = \frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} (H^+) e^{-\varphi_s} \tag{2.2}$$

$$K_B = \frac{(BOH)(H^+)_S}{(B^+)} = \frac{1 - \alpha_B}{\alpha_B} (H^+) e^{-\varphi_s} \tag{2.3}$$



$\alpha_A$  et  $\alpha_B$  sont les constantes de dissociation des sites acides et des sites basiques respectivement. Dans ces relations, les concentrations de sites ne sont pas des concentrations volumiques mais plutôt surfaciques, sachant que leur dimension ne perturbe pas l'homogénéité des relations puisque ces termes s'éliminent deux à deux.

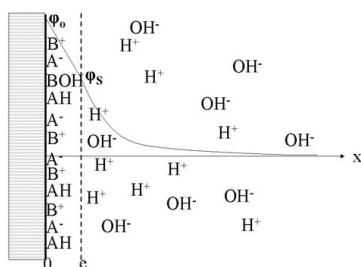
Dans ce programme, les paramètres que nous rentrons sont les constantes d'acidité  $K_A$  et  $K_B$ , le pH du milieu (c'est à dire ( $H^+$ )) et la force ionique. Ainsi, par hypothèse initiale sur  $\varphi_S$  et d'après la donnée de  $K_A$  et  $K_B$ , nous pouvons déterminer  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  via les équations 2.2 et 2.3. Nous déterminons ensuite la densité de charge par site  $\Sigma$  à partir des valeurs de  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  et de la proportion de chaque site ( $r$ ) :

$$\Sigma = \frac{(1-r)\alpha_B - r\alpha_A}{s} \quad (2.4)$$

ou  $s$  est la surface par site, égale à  $20\text{\AA}^2$ . Nous comparons le résultat obtenu avec celui tiré de l'équation 2.1 et on itère de façon intelligente (Newton Raphson) jusqu'à convergence.

### Première modification

Il est possible d'envisager une première amélioration du modèle précédent en considérant une couche vide d'épaisseur  $e$  qui joue le rôle de capacité (modèle de Stern). Les ions n'ont pas la possibilité de rester dans cette couche. Ils sont soit absorbés à la surface  $x=0$ , soit libres en solution. Ce modèle revient à dissocier le plan des charges de surface (où les  $H^+$  et  $OH^-$  s'associent aux sites) du plan qui marque le début de la couche diffuse. Le potentiel électrostatique dans cette couche est linéaire (solution de l'équation de Laplace) tandis que pour  $x>e$  le potentiel vérifie l'équation de Poisson-Boltzmann. Ainsi, si on note  $\varphi_0$  et  $\varphi_S$  les potentiels à la surface du plan et à la limite de la couche, nous pouvons les relier par la relation suivante :



$$\varphi_0 = \varphi_S + 4\pi L_B e \Sigma$$

Par ailleurs, le potentiel intervenant dans les expressions des constantes d'acidité n'est plus  $\varphi_S$  mais  $\varphi_0$ .

Cette première modification permet de relativiser la valeur numérique de l'amplitude du potentiel mesuré en zétamétrie mais ne permet en aucun cas de modifier son signe.

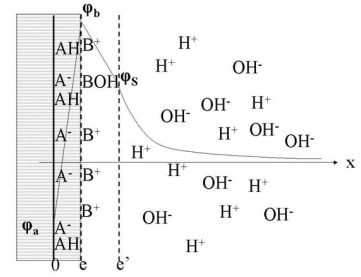
### Deuxième modification

Nous avons envisagé une deuxième modification qui nous permettrait de modifier le signe du potentiel vis-à-vis de celui de la charge. Pour cela, nous considérons que les sites sont repartis sur deux plans distants de  $e$  : les sites acides sont en retrait, à l'abscisse  $x=0$ , et les sites basiques sont en avant, à l'abscisse  $x=e$ . L'espace  $0<x<e$  est une double couche dans laquelle aucun ion ne peut rester libre. Par ailleurs, nous supposons toujours l'existence d'une double couche à proximité du plan ( $e<x<e'$ ) qui définit la limite d'approche des ions. Le potentiel électrostatique évolue donc linéairement dans chacune de ces double couches. Si on note  $\varphi_a$ ,  $\varphi_b$  et  $\varphi_S$  les potentiels à la surface des

plans acide, basique et au delà de la couche diffuse, et si on pose  $\Sigma^-$ ,  $\Sigma^+$  les densité de charges à la surface des deux plans, nous avons les relations suivantes :

$$\varphi_a = \varphi_b - 4\pi L_B e |\Sigma^-| \tag{2.5}$$

$$\varphi_b = \varphi_S + 4\pi L_B e \Sigma \tag{2.6}$$



Les lois d’action de masse sont également modifiées par l’introduction d’un potentiel supplémentaire, et on a :

$$K_A = \frac{(A^-)(H^+)_S}{(AH)} = \frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} (H^+) e^{-\varphi_a} \tag{2.7}$$

$$K_B = \frac{(BOH)(H^+)_S}{(B^+)} = \frac{1 - \alpha_B}{\alpha_B} (H^+) e^{-\varphi_b} \tag{2.8}$$

Ce système d’équations se résout par itérations successives. Connaissant  $K_A$ ,  $K_B$ , le pH du milieu, la force ionique, et choisissant  $e$  et  $e'$ , la résolution s’effectue en choisissant une valeur initiale de  $\varphi_a$ . Celle-ci nous impose la valeur de  $\alpha_A$  via l’équation 2.7. Nous effectuons alors une boucle sur le choix du couple  $\alpha_B, \varphi_b$  ce qui nous permet de déterminer la charge globale  $\Sigma$  via l’équation 2.4. De là nous déduisons les valeurs de  $\varphi_S$  par l’équation 2.6 puis de  $\varphi_a$  par l’équation 2.5. Il reste à comparer les valeurs initiale et finale de  $\varphi_a$  et en prenant la moyenne des deux de recommencer le processus jusqu’à convergence des valeurs.

**Paramètres ajustables**

D’après la description du modèle, nous avons la possibilité de jouer sur les paramètres suivants sachant que le pH, la force ionique de la solution et la proportion de chacun des sites sont fixés par l’expérience :

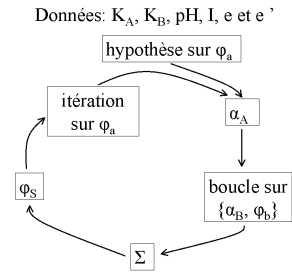
- les valeurs des constantes d’acidité des sites acide et basique
- l’espace entre les deux plans acide et basique : pour être réaliste, cette valeur est comprise entre 0 et 3 Å
- l’épaisseur de la double couche, qui correspond également à la position du plan de cisaillement où s’effectue la mesure du potentiel  $\zeta$ . Selon Hunter[77], cette valeur est inférieure à 10Å, voire nulle, dans le cas d’une surface de tensioactifs.

**2.2.2 Charge de surface**

Nous avons tout d’abord exploité ce modèle dans le cadre de la charge de surface des vésicules facettées. Dans la partie précédente, nous avons vu que ces vésicules sont positivement chargées et que la mobilité moyenne mesurée vaut 3.7µm.cm/V.s (i.e. le potentiel  $\zeta$  moyen vaut 47mV).

Nous avons reporté quelques combinaisons caractéristiques testées sur ce modèle dans le tableau 2.2.

En ne conservant que la valeur de la mobilité comme condition imposée, et en s’autorisant des variations sur les valeurs des  $pK_a$  et des épaisseurs des différentes couches, nous aboutissons toujours à une charge de surface de 5



$pK_A$	$pK_B$	$e$ (Å)	$e'$ (Å)	$\Sigma$ (* $20\text{Å}^2$ )	$u_{calcul}$ ( $\mu\text{m.cm/V.s}$ )
4	10	0	1	-0.0028	-10
5	10	0	1	-0.00086	-5.5
6	10	0	1	-0.00011	-1
7	10	0	1	0.00049	3.6
4	10	1	1	-0.0011	-6.5
5	10	1	1	-0.00023	-2
6	10	1	1	0.00033	2.6
4	10	2.5	1	-0.00013	-1.2
5	10	2.5	1	0.00044	3.4

TAB. 2.2: Paramètres testés pour obtenir une mobilité de  $3.5\mu\text{m.cm/V.s}$  à  $\text{pH}=6.5$  sur un échantillon de rapport molaire  $r=0.60$ .  $\Sigma$  est la charge relative par site, exprimée ici pour  $20\text{Å}^2$ .

$10^{-4}$  par site, ce qui correspond à une charge de  $0.04 \mu\text{C.cm}^{-2}$  en prenant une surface par site de  $20\text{Å}^2$ .

Nous pouvons voir que pour les combinaisons acceptables, nous devons :

- soit imposer un  $pK_A$  bien supérieur au  $pK_a$  d'un acide carboxylique,
- soit supposer que les groupes acide et basique ne sont pas sur le même plan.

Nous pouvons également exprimer cette charge en nombre de tensioactifs ionisés. Une charge de  $5 \cdot 10^{-4}$  par site est équivalente à 1 charge positive pour 2000 tensioactifs. Dans le cas d'un mélange de rapport molaire  $r=0.6$ , cela correspond donc pour 2000 tensioactifs, à 799  $\text{CTA}^+$  associés à autant de  $\text{C13COO}^-$ , à 401  $\text{C13COOH}$  non ionisés et à 1  $\text{CTA}^+$  qui fournit la charge positive. Ainsi, la bicouche est composée de 33% d'acide myristique sous forme acide, et de 66% d'acide myristique sous forme basique.

### 2.2.3 Influence du pH sur la mobilité

Dans ce paragraphe, nous reportons des mesures de charge de surface en fonction du pH de la solution pour des suspensions de vésicules facettées. Cette étude a été menée initialement dans le cadre de l'étude thermodynamique du système (voir chapitre 3) afin de relier la stabilité thermodynamique de la bicouche à sa charge de surface. Nous avons ici décidé de regrouper les études de charges de surface dans une même partie car les conclusions auxquelles nous aboutirons ici complètent l'étude précédente.

#### Mesures

Afin de pouvoir étudier l'influence du pH sur la charge de surface des vésicules facettées, nous avons toujours travaillé à concentration en tensioactifs constante pour une même série de mesures (i.e. sur toute la gamme de pH étudiée). Nous reportons sur la figure 2.6 deux séries de mesures réalisées sur deux solutions initiales différentes.

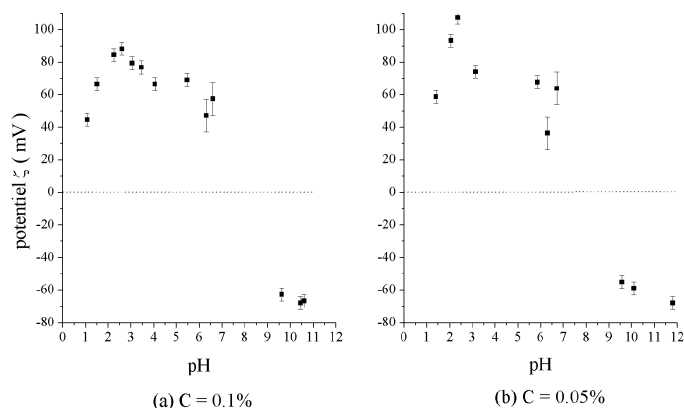


FIG. 2.6: Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH du milieu (a)  $C = 0.1\% = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (b)  $C = 0.05\% = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.6, les valeurs de la mobilité pour des pH voisins de 6-7 sont assez variables. Si, à la place de tracer les évolutions de la mobilité en fonction du pH, nous nous intéressons aux variations en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée, les variations sont beaucoup plus régulières (voir figure 2.7). Cela provient du fait que la charge de surface dépend avant tout de la quantité  $C_{ajout}$  de  $H^+$  ou de  $OH^-$  que l'on a mis dans la solution. Quand celle ci est faible, il y a une forte différence entre la valeur du pH final et la valeur du  $-\log C_{ajout}$  du fait des absorptions des ions  $H^+$  et  $OH^-$  sur la surface des vésicules.

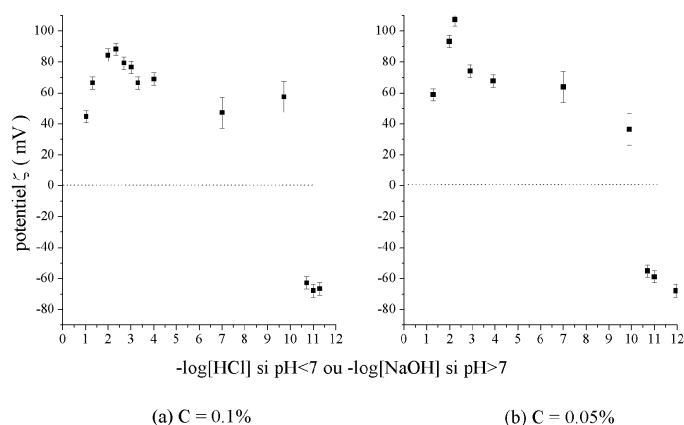


FIG. 2.7: Evolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la quantité d'acide mise en solution (a)  $C = 0.1\% = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (b)  $C = 0.05\% = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Ainsi, on remarque une différence notable tout particulièrement pour des ajouts inférieurs à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui correspond à des valeurs de pH compris entre 5 et 10.

Concernant les évolutions de la mobilité nous pouvons faire plusieurs remarques :

1. Le point de charge nulle apparaît vers  $\text{pH} \sim 8$ . Pour un pH supérieur à 8, le potentiel  $\zeta$  est négatif et constant autour de  $-65 \text{ mV}$ . Ceci traduit l'ionisation des groupes acides de la surface. L'ensemble acquiert un excès de charges négatives dues aux  $\text{COO}^-$ .

2. Lorsque que le pH passe de 7 à 2.5, la mobilité augmente et présente un maximum pour des pH voisins de 2.5. Cette augmentation s'interprète aisément en considérant que la proportion des sites protonés augmente au détriment des sites anioniques  $\text{COO}^-$ .
3. La mobilité diminue progressivement pour des pH inférieurs à 2.5, c'est à dire lorsque la force ionique devient importante (supérieure à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Dans ce domaine, la force ionique écrante les interactions électrostatiques[155], les ions chlorure se rapprochent de plus en plus de la surface des agrégats et en définitive, la charge effective mesurée en zétamétrie diminue.

### Exploitation

Après les explications très qualitatives présentées dans le paragraphe précédent, nous allons tenter d'appliquer le modèle décrit précédemment à cette étude en pH. Pour cela, nous avons la possibilité de faire varier les valeurs des  $\text{pK}_a$  et la distance  $e$  entre plans chargés. En effet, le pH et la force ionique sont liés (puisque expérimentalement cela revient à ajouter du HCl ou du NaOH) et la position du plan de cisaillement est connue pour être très proche de la surface de l'agrégat.

Nous avons donc procédé comme suit. Premier point, nous ne nous sommes intéressés qu'aux potentiels  $\zeta$  de vésicules facettées ( $r=0.60$ ) pour des pH acides uniquement puisque pour les pH basiques les objets se réorganisent. Ensuite, nous avons fixé le  $\text{pK}_a$  de l'ammonium quaternaire à 10, sachant que dans le domaine de pH considéré cette valeur intervient très peu. Puis, dans un premier temps, nous ne nous sommes intéressés qu'aux valeurs de potentiels  $\zeta$  obtenues pour des pH compris entre 6 et 7. Pour une valeur de  $\text{pK}_A$  fixée, nous avons déterminé quelle était la valeur minimale à donner à  $e$  pour que le potentiel  $\varphi_S$  soit positif<sup>1</sup>. Les résultats associés sont donnés en marge. Enfin, après avoir déterminé ces conditions restrictives sur  $e$ , nous avons tracé la courbe du potentiel de surface en fonction du pH du milieu, pour différents couples ( $e$  ;  $\text{pK}_A$ ). Les résultats sont regroupés sur les figures 2.8 et 2.9.

$\text{pK}_A$	$e_{\text{minimal}} (\text{Å})$
4	irréaliste
5	2
6	1
7	0

<sup>1</sup>cela complète les tests effectués pour la détermination de la charge de surface du tableau 2.2

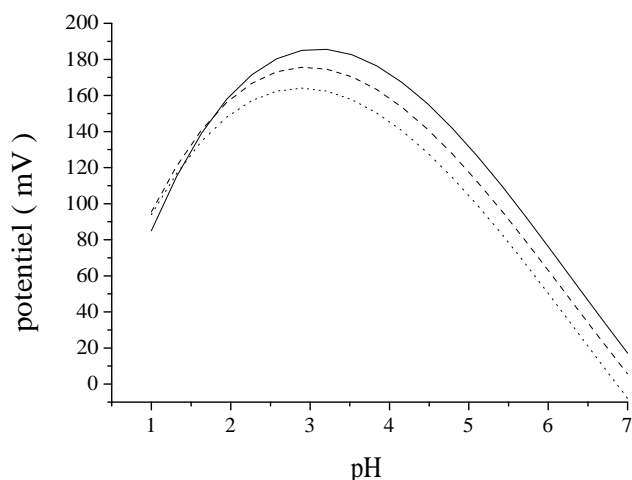


FIG. 2.8: Evolution du potentiel  $\zeta$  (pris à  $e'=1\text{\AA}$ ) prévu par la modélisation en fonction du pH pour une surface de  $r=0.60$ . Influence de la valeur du  $pK_A$  et de la distance entre plans chargés  $e$  : (pointillé)  $pK_A=5$ ,  $e=2\text{\AA}$  ; (tiret)  $pK_A=6$ ,  $e=1\text{\AA}$  ; (trait plein)  $pK_A=7$ ,  $e=0\text{\AA}$

Nous pouvons faire deux commentaires importants sur ces courbes :

- ces trois courbes ont la même évolution et sont compatibles avec les évolutions repérées expérimentalement : maximum du potentiel  $\zeta$  pour un pH voisin de 3, et point de charge nulle pour un pH proche de 8.
- les évolutions mises en évidence par le modèle sont plus exacerbées que dans l'expérience. Nous ne retrouvons pas de "plateau" pour des pH allant de 6 à 7, et la valeur maximale du potentiel est expérimentalement de l'ordre de 100 mV alors que par le modèle cette valeur est près de 2 fois plus forte. Il ne faut pas oublier qu'il est toujours délicat de donner des valeurs absolues de potentiel  $\zeta$  [77]. D'une part, la position du plan de cisaillement est toute relative : si on augmente la valeur de la distance  $e'$  prise dans le modèle, le potentiel diminue. D'autre part, il ne faut pas oublier que le modèle de Smoluchovski ne s'adapte que pour des valeurs de  $\kappa a$  élevées, et peut être sommes nous parfois limités (surtout en absence d'acide où de base ajouté où la constante d'écrantage est petite). C'est pour cela que nous n'avons pas cherché plus avant à ajuster les valeurs de potentiels  $\zeta$  et que nous sommes contents de comparer les évolutions du potentiel.

Si on interprète les résultats en termes de charge de surface (figure 2.9) nous remarquons que lorsque le pH de l'échantillon passe de  $\sim 7$  à 2, la charge de surface est multipliée par un facteur 5 à 10. Il est par ailleurs possible de comparer ces résultats avec des systèmes "réels". Par exemple, l'alumine [35] est constituée de sites amphotères M-OH qui peuvent donner des charges positives ( $M-OH_2^+$ ) ou négative ( $M-O^-$ ) selon le pH. Son point de charge nulle (PCN) est aux environs de  $pH=9.5$  et pour un  $pH\sim 2$  sa charge est de  $0.16\text{C.m}^{-2}$ , donc assez proche de celle mesurée pour les vésicules de catanioniques. Un autre système à deux sites est l'hématite[22] ( $Fe_2O_3$ , sites  $-O^-$  et  $-Fe^{2+}$ ) dont le PCN est de l'ordre de 8.5. Sa charge structurale atteint  $0.1\text{C.m}^{-2}$  pour un pH proche de 4 (fonction de la force ionique).



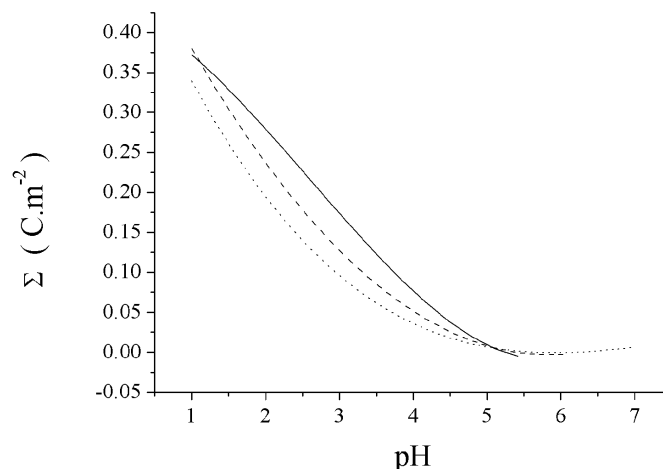


FIG. 2.9: Influence de la valeur du  $pK_A$  et de la distance entre plans chargés  $e$  sur l'évolution de la charge de surface en fonction du pH pour une surface de  $r=0.60$  : (pointillé)  $pK_A=5$ ,  $e=2\text{Å}$  ; (tiret)  $pK_A=6$ ,  $e=1\text{Å}$  ; (trait plein)  $pK_A=7$ ,  $e=0\text{Å}$

Intéressons nous maintenant aux interprétations des valeurs de  $pK_A$  et de  $e$  adaptées pour retrouver les évolutions du potentiel  $\zeta$ . Comme dans le cas de la détermination de la charge de surface, nous voyons que deux axes s'offrent à nous. Soit les deux plans chargés sont décalés dans une direction perpendiculaire à l'axe de la bicouche, soit la valeur du  $pK_A$  est supérieure à la valeur escomptée pour un acide carboxylique. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter d'éliminer une de ces hypothèses.

## 2.2.4 Organisation locale des têtes

### $pK_a$ apparent

Rappelons tout d'abord les différentes notions de  $pK_a$ . Quand on titre un acide faible par une base forte, le point de virage nous donne la valeur du  $pK_a^{apparent}$ , ou autrement dit, l'activité des protons loin des groupes acides. Habituellement, si le milieu est infiniment dilué, c'est à dire si on peut considérer la molécule acide seule et sans interaction avec ses voisins, cette valeur de  $pK_a$  est celle que l'on trouve dans les tables de constantes d'acidité<sup>2</sup> et est égale au  $pK_a^0$  et au  $pK_a^{apparent}$ .

Considérons maintenant le cas où un acide faible est incorporé dans une surface, par exemple dans une monocouche de tensioactifs. Les premières interactions que nous prendrons en compte sont les interactions électrostatiques. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la concentration en proton n'est pas uniforme dans le milieu, et le  $pK_a$  à proximité des groupes acides est différent du  $pK_a^{apparent}$ .

$$K_a^{apparent} = \frac{(A^-)(H^+)_{mesure}}{(AH)}$$

$$K_a^0 = \frac{(A^-)(H^+)_{local}}{(AH)} = \frac{(A^-)(H^+)_{mesure}}{(AH)} e^{-\varphi_{surface}}$$

<sup>2</sup>Pour les acides carboxyliques aliphatiques, la valeur habituellement trouvée est 4.8.

Ainsi, on peut relier le  $pK_a^{apparent}$  et le  $pK_a^0$  par le potentiel à proximité des sites acides :

$$pK_a^0 = pK_a^{apparent} + \frac{\varphi_{surface}}{2.3}$$

Dans le modèle développé précédemment, nous avons bien tenu compte de cette différence de valeur en utilisant les profils de concentration en  $e^{-\varphi x}$ . Un tel modèle permet d'expliquer pourquoi le  $pK_a^{apparent}$  d'un acide est de plus en plus élevé si les molécules acides sont incorporées dans une micelle anionique, neutre ou cationique. Par contre, ce modèle ne prend pas en compte les autres types d'interaction. En effet, si on se penche sur les travaux de da Silva et col.[31] ou de Whiddon et col. [162], il apparaît que le  $pK_a^{apparent}$  est toujours supérieur au  $pK_a^0$  comme on peut le voir sur la figure 2.10 en marge (issue de [162]).

Ainsi, il apparaît nécessaire de tenir compte de la modification du  $pK_a$  du fait de l'incorporation de l'acide dans une surface et de l'influence de l'environnement proche. Autrement dit, le  $pK_a^{intrinseque}$  d'un acide dépend de son environnement local et n'est pas forcément égal au  $pK_a^0$ . L'influence de l'environnement chimique sur la valeur de la constante d'acidité d'un acide est une notion bien connue. Ainsi, en présence de groupes ou d'éléments électro-attracteurs le  $pK_a$  diminue : l'acide chloroéthanoïque est plus fort que l'acide benzoïque, lui même plus fort que l'acide éthanoïque. Dans le cas qui nous intéresse (l'acide myristique), l'acide carboxylique comporte une chaîne alkyl longue, et est incorporé dans une bicouche. Il existe donc des interactions fortes de nature hydrophobes entre les chaînes alkyl. Kanicky et col. [88, 89, 90] ont montré que le  $pK_a$  d'acides carboxyliques aliphatiques  $C_nH_{2n+1}COOH$  (n variant de 8 à 12) organisés en monocouche est fonction de la surface polaire accessible à l'acide : plus la chaîne aliphatique est longue, plus les interactions hydrophobes sont favorisées (que l'on pourrait traduire en terme de réduction de surface polaire) et plus le  $pK_a$  augmente. Et inversement, en présence de chaînes ramifiées, la surface polaire augmente et le  $pK_a$  de l'acide augmente. Or, dans notre système, la surface polaire par chaîne est de l'ordre de  $20 \text{ \AA}^2$  donc très faible. Nous pouvons citer le travail de Gaufre et col.[53] concernant l'influence de l'agrégation sur l'acidité d'un acide aliphatique. Fabienne Gaufre a étudié l'acidité d'acide incorporé dans la membrane de sphérulites de tensioactifs neutres. Elle a négligé toute interaction électrostatique entre les molécules acides et la membrane et a pu montrer à l'aide d'un modèle thermodynamique que les constantes d'acidité était différentes au sein d'un sphérulite et dans le solvant. Cette différence résulte selon elle de l'incorporation de l'acide dans une membrane. Pour un acide aliphatique comportant plus de 9 C, elle a mesuré un  $pK_a$  proche de 7. Bien que ce dernier exemple ne soit pas parfaitement adapté au système de catanionique (pour lequel il nous tenir compte des interactions électrostatiques), nous voyons qu'il existe des arguments forts pour envisager un  $pK_a$  de l'ordre de 7 pour l'acide myristique.

Sur la figure 2.11, nous avons représenté les courbes de titrage d'un mélange CTAOH-C13COOH ( $r = 0.60$  ;  $C = 3.3 \text{ mM}$ ) et d'un mélange  $NH_3-CH_3COOH$  ( $r=0.60$  ;  $C=3.3\text{mM}$ ) par HCl et NaOH : en abscisse nous reportons, en unité pC, l'ajout d'acide ou de base réalisé. Cette convention de représentation nous permet de mettre sur une même courbe la titration du mélange initial par un acide et par une base. Les deux acides (respectivement les deux bases) sont supposés avoir des  $pK_a$  identiques. Nous observons cependant une différence

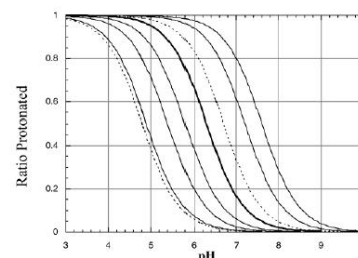


FIG. 2.10: Figure tirée de l'article [162] illustrant que les interactions électrostatiques seules n'expliquent pas la valeur du  $pK_a^{apparent}$  d'un acide incorporé dans une micelle. De gauche à droite : acide acétique dans l'eau en pointillé ; acide myristique incorporé dans une micelle de DoTAC (5, 10 et 15%) en trait fin, de APG en trait épais, de  $C_{12}E_8$  en pointillé, de SDS (15 et 5%) en trait fin.

pour des pH proches de 7.

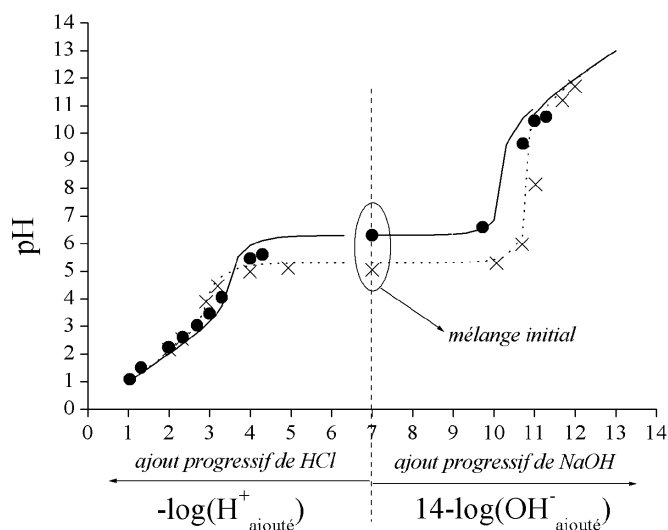


FIG. 2.11: Mise en évidence de l'influence de l'agrégation sur la valeur du  $pK_a$  d'un acide. Sur la partie droite de la figure, nous avons ajouté de la soude au mélange tandis que sur la partie gauche, nous avons ajouté de l'acide chlorhydrique. Les symboles donnent les points expérimentaux du dosage par NaOH ou HCl : ● pour un mélange CTAOH-C13COOH ( $r=0.60$ ;  $C=3.3$  mM) et × pour un mélange  $NH_3-CH_3COOH$  ( $r=0.60$ ;  $C=3.3$  mM). Les courbes associées sont les courbes obtenues avec le modèle décrit dans le texte : (-)  $pK_a = 6$  et  $10$  avec  $C = 1$  mM pour CTAOH-C13COOH et (...)  $pK_a = 5$  et  $10$  avec  $C = 3.3$  mM pour  $NH_3-CH_3COOH$ .

Afin d'expliquer cette différence, nous avons appliqué la théorie des solutions pour déterminer les courbes de dosage théoriques que nous pourrions espérer obtenir dans chacun des deux cas envisagés. Pour cela, il nous faut distinguer 3 domaines dans nos calculs. Nous prenons comme notation  $AH/A^-$  et  $B^+/BOH$  pour les couples acide/base considérés. Par ailleurs, nous avons simplifié le problème dans la mesure où nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs de la présence éventuelle de carbonates dans l'échantillon qui pourraient modifier le pH initial. La concentration totale de tensioactifs est notée  $C$  (paramètre connu) et comme seul le cas d'un mélange de rapport molaire  $r=0.60$  est traité ici, nous avons  $[AH]=0.6C$  et  $[BOH]=0.4C$ . Pour chaque domaine étudié le principe de calcul est similaire : nous déterminons la réaction chimique ayant lieu, puis nous exprimons sa constante de réaction en fonction de l'avancement de la réaction. Le pH est ensuite déterminé en fonction des différents paramètres : constante d'équilibre, concentration d'acide ou de base ajoutée et concentrations initiales des différents composés.

AH	+ BOH	=	$A^-$	+ $B^+$
$0.6C$	$0.4C$		0	0
$0.2C$	$\epsilon C$		$0.4C$	$0.4C$

1. Mélange initial : réaction entre AH et BOH. La constante de réaction est très élevée, de l'ordre de  $10^5$ , la réaction est totale et nous pouvons écrire le bilan de matière donné en marge.

La concentration finale de  $[BOH]$  est très faible et nous la notons  $\epsilon C$ , sachant que  $\epsilon$  est très petit devant 1 et peut se calculer via la constante de réaction. On vérifie ainsi que cette valeur est négligeable par la suite :

$$K = \frac{(0.4C)^2}{0.2\epsilon C^2} \sim 10^5$$

d'où,

$$\epsilon = \frac{0.8}{K} < 10^{-5}$$

Dans ce cas, la valeur du pH initial est déterminée par la réaction de dissociation de l'acide, l'espèce en excès. On trouve alors comme relation, en notant  $h_0$  la concentration initiale de protons :

$$pH_0 = -\log(h_0) = -\log\left(\frac{\sqrt{(0.4C + K_A)^2 + 0.8CK_A}}{2} - \frac{0.4C + K_A}{2}\right)$$

Sachant que les ordres de grandeur considérés ici sont de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $C$  et  $10^{-5}$  ou moins pour  $K_A$ , le calcul nous montre que la concentration initiale de protons sera très faible et négligeable devant  $0.2C$  ou  $0.4C$ . Par la suite nous tiendrons compte de cette approximation.

AH	=	A <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>
$0.2C - h_0$		$0.4C + h_0$		$h_0$

2. Ajout de HCl : protonation de l'acide dissocié. Il s'agit d'un équilibre, il nous faut donc résoudre une équation du second degré pour déterminer l'avancement  $x$  de la réaction donnée en marge et pour laquelle on note  $h$  la concentration d'acide ajoutée à la solution.

A <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>	=	AH
$0.4C - x$		$h_0 + h - x$		$0.2C + x$

L'écriture de la constante d'équilibre de la réaction,  $K = \frac{1}{K_A}$ , nous permet d'obtenir le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \Delta &= (h + 0.4C + h_0 + K_A)^2 - 0.8C(2h + 2h_0 - K_A) \\ x &= \frac{1}{2}(h + 0.4C + h_0 + K_A - \sqrt{\Delta}) \\ pH &= -\log(h + h_0 - x) \end{aligned}$$

3. Ajout de NaOH : il nous faut alors distinguer quatre domaines selon la quantité de base ajoutée. On note  $\omega$  la concentration de  $\text{OH}^-$ .

- (a) Un faible ajout ( $\omega < h_0$ ) de base qui réagit avec les protons libres de la solution selon la réaction  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  de constante d'équilibre  $K = 10^{14}$ . Le pH est ensuite déterminé par la réaction de dissociation de l'acide, espèce en excès. L'avancement de la réaction  $x$  est calculé à partir de la constante d'équilibre  $K_A$ , et nous obtenons les relations suivantes :

AH	=	A <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>
$0.2C$		$0.4C$		$h_0 - \omega$
$0.2C - x$		$0.4C + x$		$h_0 - \omega + x$

$$\begin{aligned} \Delta &= (0.4C + h_0 + K_a - \omega)^2 - 0.8C(2h_0 - K_a - 2\omega) \\ x &= \frac{-(h_0 - \omega + 0.4C + K_a) + \sqrt{\Delta}}{2} \\ pH &= -\log(h_0 + x - \omega) \end{aligned}$$

- (b) Un ajout un peu plus important de base tel que :  $h_0 < \omega < 0.2C$ . Dans ce cas, la réaction à considérer est celle entre l'acide AH et les ions hydroxydes. De la même manière, à partir de l'expression de la constante d'équilibre  $K = K_A \cdot 10^{14}$  on aboutit aux équations :

AH	+	OH <sup>-</sup>	=	A <sup>-</sup>
$0.2C$		$\omega - h_0$		$0.4C$
$0.2C - x$		$\omega - h_0 - x$		$0.4C + x$

$$\begin{aligned} \Delta &= \left(\omega - h_0 + 0.2C + \frac{10^{-14}}{K_A}\right)^2 - 0.8C\left(\omega - h_0 - 2\frac{10^{-14}}{K_A}\right) \\ x &= \frac{1}{2}\left(\omega - h_0 + 0.2C + \frac{10^{-14}}{K_A} - \sqrt{\Delta}\right) \\ pH &= -\log(\omega - h_0 - x) \end{aligned}$$

- (c) Un ajout plus important de base conduit à l'association des hydroxydes avec les ammonium quaternaires tant que ceux-ci restent

disponibles :  $0.2C < \omega < 0.4C$ . L'expression de la constante d'équilibre qui vaut ici  $K_B \cdot 10^{14}$  nous donne le système d'équations :

$$\begin{aligned}\Delta &= \left( \omega + 0.2C + \frac{10^{-14}}{K_B} \right)^2 - 1.6C(\omega - 0.2C) \\ x &= \frac{1}{2} \left( \omega + 0.2C + \frac{10^{-14}}{K_B} - \sqrt{\Delta} \right) \\ pH &= 14 + \log(\omega - 0.2C - x)\end{aligned}$$

B <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>	= BOH
0.4C		$\omega - 0.2C$	0
0.4C-x		$\omega - 0.2C - x$	x

(d) Pour finir, lorsqu'il ne reste ni AH, ni B<sup>+</sup> à faire réagir avec OH<sup>-</sup>, le pH de la solution est donné directement par la quantité restante de base,

$$pH = 14 + \log(\omega - 0.4C)$$

Ces calculs nous permettent d'aboutir à deux remarques.

1. La première concerne la valeur des  $pK_a$  que nous avons du introduire pour faire correspondre la courbe calculée avec les points expérimentaux du mélange CTAOH/C13COOH. Cette valeur est supérieure d'une unité à la valeur du  $pK_A$  d'un acide carboxylique. Or, par ailleurs, nous avons vérifié que pour un mélange non associatif (NH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH), le  $pK_a$  nécessaire dans les calculs est de 5. Ceci va dans le sens d'une augmentation du  $pK_a$  de l'acide du fait de l'agrégation des tensioactifs.
2. La deuxième remarque concerne la concentration de tensioactifs C que nous avons introduite dans les calculs pour faire correspondre la courbe aux points expérimentaux. Celle-ci est largement inférieure, d'un facteur 2 environ, à la concentration réelle de l'échantillon. Nous pouvons avancer l'idée que seuls les sites extérieurs des vésicules ont été dosés dans notre expérience ou que nous étions dans ce cas en présence de nombreuses vésicules multi-lamellaires. Pour compléter cette remarque, nous avons, sur la figure 2.12 reporté les évolutions du pH mesuré en fonction de la quantité d'acide et de base ajouté. L'abscisse choisie est la quantité d'acide fort (resp. de base forte) ajouté divisé par la quantité de tensioactif total). Ceci nous permet de zoomer sur la zone de virage. Nous voyons que lors de l'ajout d'acide fort, le virage n'apparaît pas pour une abscisse de 0.4 (si l'excès d'acide reste protoné) ni 0.6 (si tout l'acide était déprotoné), mais plutôt pour 0.2. De la même manière concernant l'ajout de base forte (courbe de droite de la figure 2.12), le virage n'apparaît pas pour une abscisse de 0.4 mais bien avant. Ceci souligne bien le fait que la totalité des tensioactifs ne participent pas à ce dosage, aussi bien par un acide que par une base.

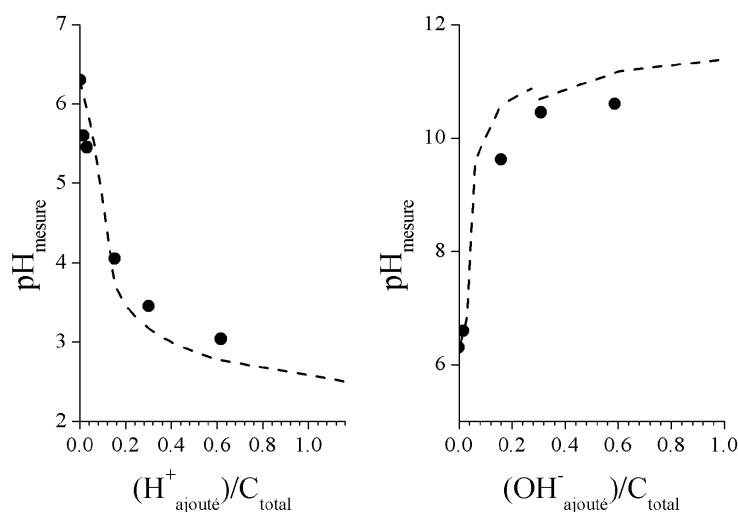


FIG. 2.12: Titration par HCl (figure de gauche) et par NaOH (figure de droite) d'une solution de vésicules facettées ( $r=0.60$ ;  $C=3.3\text{mM}$ ). L'abscisse de ces deux figures donne la quantité de titrant ajouté sur la quantité initiale de tensioactifs, nous permettant de relier les points de virage au rapport molaire.

### Modélisation

Dans ce paragraphe, nous regroupons les arguments en faveur de l'existence de deux plans chargés distincts. Pour cela, il est intéressant de se souvenir que les deux tensioactifs utilisés ici ont des longueurs de chaînes légèrement différentes : l'acide myristique possède une chaîne en C13 alors que le cétyltriméthylammonium possède une chaîne en C16.



FIG. 2.13: Modèle moléculaire de l'association de cetyltriméthylammonium et d'acide myristique dans une bicouche. Le C du groupe COOH est à  $1.5\text{\AA}$  en retrait du N du groupe  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ .

Ces trois carbones de différences peuvent expliquer que pour réduire l'espace inoccupé entre deux monocouches, l'acide se positionne légèrement en retrait du  $\text{CTA}^+$ . Ainsi, Annette Meister a pu montrer que sur un modèle minimisant le plus l'énergie du système, l'acide est en retrait de  $1.5\text{\AA}$  par rapport à l'ammonium (voir schéma associé sur la figure 2.13).

Il serait très intéressant d'étudier plus en détail l'impact de la longueur des deux chaînes sur les propriétés électrocinétiques. En effet, si nous émettons l'hypothèse d'une dissociation des plans acide et basique du fait de la différence de longueur des chaînes alkyl du CTAOH et de  $\text{C}_{13}\text{COOH}$ , un mélange avec un acide à chaîne plus longue devrait diminuer cet écart.

### 2.2.5 Evolution de la charge en fonction du rapport molaire

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le caractère acide faible de l'acide myristique. Ainsi, les groupes carboxyliques n'étant pas ionisés à 100%, il semble important de pouvoir relier ce que nous appelons la charge effective  $\Sigma$  (charge tenant compte des taux d'ionisation  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  des têtes hydrophiles des deux molécules) et la charge structurale, directement liée au rapport molaire  $r$  et que l'on peut définir comme  $\Sigma_{structurale} = 1 - 2r$  (charge par site). Sur la figure 2.14, nous avons tracé l'évolution de la charge effective en fonction du rapport molaire dans le cas envisagé précédemment par le traitement Poisson Boltzman. Pour cela, nous avons considéré que les conditions de pH et force ionique du "réservoir" étaient, pH=7 et force ionique de  $10^{-7}$  mol.L $^{-1}$ . Ces conditions correspondent à un système dilué sans sel et restent crédibles dans la mesure où le produit  $\kappa L_{GC}$  reste petit devant 1. Les paramètres employés sont :

- un espacement de 1 Å entre les plans acide et basique,
- des valeurs de  $pK_A$  de 6 et 11 respectivement pour l'acide et la base.

Dans ces conditions, le point de charge nulle apparaît pour un rapport molaire proche de 0.6, et s'adapte donc à nos observations expérimentales sur le potentiel  $\zeta$  de vésicules facettées.

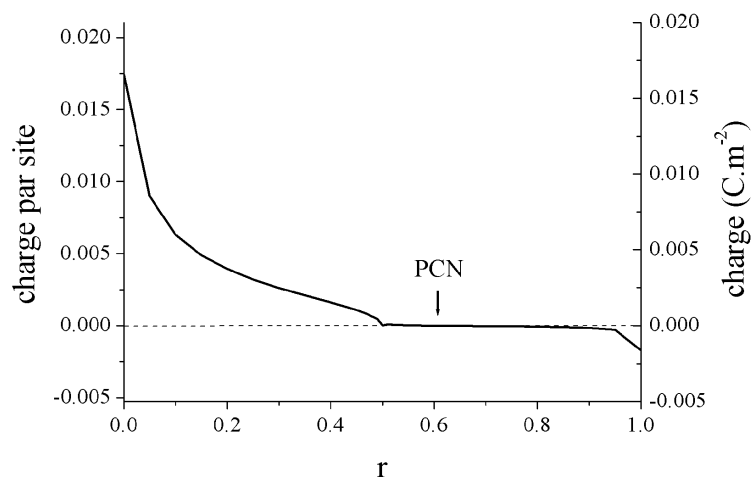


FIG. 2.14: Evolution de la charge de la membrane de catanionique en fonction du rapport molaire dans le cas où les plans acide et basique sont dissociés et écartés de 1Å, et pour des valeurs de  $pK_A$  de 6 et 11 respectivement pour l'acide myristique et le CTAOH.

D'un point de vue général, la charge par site (axe de gauche de la figure 2.14) reste faible en valeur absolue pour toute valeur du rapport molaire  $r$ , mais particulièrement du côté en excès de C13COOH pour lequel la charge par site est inférieure à  $10^{-3}$  (soit 1 charge en excès pour 1000 molécules). L'allure de la courbe reflète bien le phénomène de régulation de charge : la surface tend à minimiser sa charge.

Sur la figure 2.15, nous mettons en évidence l'influence de la présence d'impuretés dans le milieu sur la charge surfacique de la membrane. En effet, pour nous rapprocher au mieux du système expérimental, il nous faut tenir compte des 2% de  $Br^-$  qui restent dans la poudre de CTAOH préparée par échange

ionique. Pour tracer l'évolution de la charge effective en fonction de  $r$ , nous avons mené le petit calcul suivant.

1<sup>er</sup> cas :  $\Sigma < 0$

Les contre ions sont uniquement  $H^+$ . On peut considérer que le volume offert aux coions est infini et donc que  $OH^-$  et  $Br^-$  se dispersent à l'infini. Dans ce cas, nous considérons les trois équations suivantes :

$$K_A = \frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} (H^+)_0$$

$$K_B = \frac{1 - \alpha_B}{\alpha_B} (H^+)_0$$

$$(H^+)_0 = 2\pi L_B \Sigma^2$$

où  $\Sigma$  est la charge de surface définie par l'équation 2.4.

Nous avons alors trois équations à trois inconnues à résoudre, et cela nous donne une partie de la courbe.

2<sup>eme</sup> cas :  $\Sigma > 0$

Les contre ions sont alors  $OH^-$  et  $Br^-$ . Nous définissons  $y$  comme étant la proportion de  $Br^-$  vis à vis de  $OH^-$  ( $(Br^-) = (1 - r)y$ ). Les deux constantes d'acidité s'écrivent alors :

$$K_A = \frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \frac{10^{-14}}{(OH^-)_0}$$

$$K_B = \frac{1 - \alpha_B}{\alpha_B} \frac{10^{-14}}{(OH^-)_0}$$

La concentration d'ions  $OH^-$  à la surface est prise comme étant la fraction associée de contre ions. Nous avons donc :

$$(OH^-)_0 = 2\pi L_B \Sigma^2 \frac{(1 - r)(\alpha_B - y) - r\alpha_A}{(1 - r)\alpha_B - r\alpha_A}$$

Nous avons également trois équations à trois inconnues, ce qui nous permet de tracer la courbe associée à une surface positive.

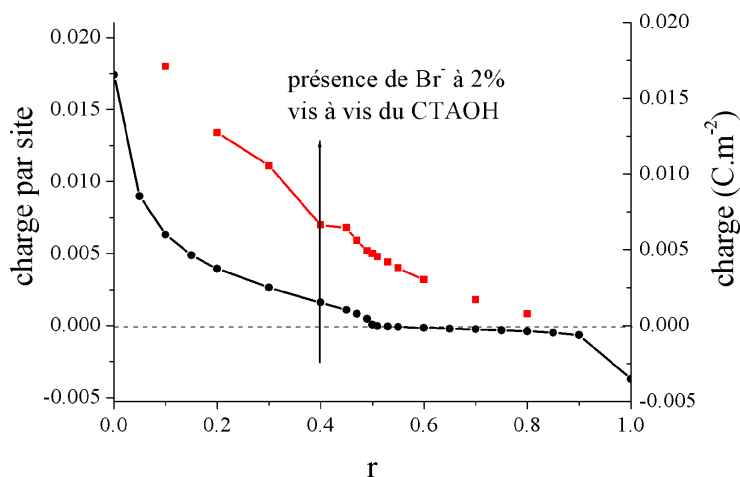




FIG. 2.15: Mise en évidence de l'influence des bromures sur la charge de surface de catanionique. Les bromures proviennent du CTAOH et représentent expérimentalement environ 2%. En noir, nous donnons la courbe dans le cas d'un CTAOH pur à 100% obtenu pour deux plans acide et basique situés sur le même plan, avec comme valeur de  $pK_A$  5 et 11 respectivement. En rouge, dans les mêmes conditions mais si le CTAOH présente 2% d'impureté.

Afin de bien mettre en évidence l'influence des bromures, nous avons choisi de donner l'évolution de la charge effective en fonction du rapport molaire dans le cas d'un acide de  $pK_A$  égal à 5, et de comparer les résultats avec le cas sans impuretés (courbes rouge et noir respectivement de la figure 2.15). Avec ces conditions, le point de charge nulle apparaît à l'équimolarité s'il n'y a pas d'impuretés. Par contre, en présence de 2% de  $Br^-$ , la charge de surface augmente fortement pour toute valeur de  $r$ , et le point de charge nulle disparaît. La présence d'ions  $Br^-$  peut s'interpréter également en terme d'ajout de HBr sur une solution initialement "propre". Un ajout de HBr tend à protoner l'acide et à augmenter la charge de surface.

Dans le modèle très simple présenté ici, nous n'avons pas tenu compte d'une éventuelle association des bromures sur les têtes ammonium quaternaire.

## 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que bien que les vésicules facettées soient composées d'un excès de tensioactif anionique (rapport molaire  $r=0.60$ ), l'acide myristique, leur charge de surface est positive. De façon très schématique, nous avons vu que la quantité de groupes acides ionisés correspond à peu près à la quantité de tensioactifs cationiques présents ; il y a alors formation de "paires catanioniques". L'excès de  $C13COOH$ , vis à vis du mélange équimolaire, reste protoné et nous avons bien retrouvé par spectroscopie IR les vibrations caractéristiques de groupes  $COO^-$  et  $COOH$  (voir figure 2.5). Les vésicules contiennent des groupes acides protonés alors que le pH du milieu est bien supérieur au  $pK_a$  habituellement attribué à un acide carboxylique ( $\sim 5$ ). Ceci s'explique par un fort décalage du  $pK_a^{apparent}$  de l'acide. Nous avons pu mettre en évidence deux origines physiques a priori possibles pour expliquer ce décalage : la position des sites acides vis à vis des sites basiques et une influence de l'environnement. En termes d'énergie, un décalage du  $pK_A^{intrinseque}$  de l'acide myristique de 5 à 7 est équivalent à une variation de :

$$\Delta(\Delta G) = 2.3k_B T (pK_A^{intrinseque} - pK_A^0) = 4.6k_B T$$

Il est toutefois apparu que l'influence des impuretés issues de la préparation du CTAOH n'était pas négligeable : nous voyons une augmentation de la charge de surface allant jusqu'à faire disparaître le point de charge nulle.

Nous finirons ce chapitre sur la description d'une expérience qui permettrait sûrement de conclure quant à l'organisation précise des deux tensioactifs. Par RMN du solide sur une phase lamellaire  $L_{\beta}^-$  constituée de molécules marquées au  $^{13}C$  sur le carbone le plus proche des groupes  $COOH$  et  $N(CH_3)_3$  respectivement, nous pourrions estimer la distance entre ces deux carbones marqués (transfert d'aimantation) et ainsi remonter à la distance entre l'acide et l'ammonium.

## Chapitre 3

# Etude thermodynamique

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'étude thermodynamique de la bicouche de tensioactifs, ce qui nous permettra de mieux cerner sa stabilité thermodynamique, et de mener des comparaisons utiles avec des systèmes décrits dans la littérature tels que les phospholipides. L'idée directrice que nous suivrons au cours de ce chapitre, est de comprendre quelle est la part des interactions électrostatiques entre les têtes hydrophiles et la part des interactions hydrophobes sur la stabilité thermodynamique de la bicouche de tensioactifs.

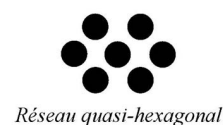
Dans un premier temps, nous présenterons les expériences de calorimétrie et insisterons sur les différentes données auxquelles nous avons accès. Les deuxième et troisième parties cherchent à mettre en avant respectivement l'influence des interactions entre les chaînes hydrophobes et entre les têtes polaires. La dernière partie s'attache à expliquer quel est le mécanisme que nous étudions via des mesures complémentaires de la calorimétrie.

### 3.1 La calorimétrie

La calorimétrie est l'étude des changements d'états et des transition de phase [100]. Il nous faut donc dans un premier temps expliquer quelles sont les transitions de phase que nous attendons.

#### 3.1.1 Transition de phase dans une bicouche de tensioactifs

Les deux tensioactifs  $C_{13}COO^-$  et  $CTA^+$ , chargés de signe opposé, sont en forte interaction électrostatique. De ce fait, les têtes ioniques s'attirent<sup>1</sup> et facilitent les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyl. Celles-ci, de par leur proximité, ont peu de degrés de liberté de mouvement. Elles sont dites "gelées". De ce fait, il est possible de caractériser cet état cristallin par diffraction de rayons X. Les travaux de Tardieu et Luzzati [151] à ce sujet ont permis de caractériser l'empilement des chaînes alkyl selon l'allure du pic de diffraction observé vers  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur la figure 3.1 nous avons repris une des figures issue de l'article [151] mettant bien en évidence cette correspondance. Sur la figure de gauche (a) le pic est d'autant plus intense que l'on est loin de la



<sup>1</sup>Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, la surface polaire par chaîne est de l'ordre de  $20 \text{ \AA}^2$ , valeur à peine plus grande que la surface par chaîne dans un cristal de paraffine.

température de fusion des chaînes. La figure (b) est caractéristique d'un empilement hexagonal. Les figures (c) et (d) sont caractéristiques d'un empilement quasi-hexagonal : plus le réseau est "déformé" et plus la bosse diffuse centrée sur  $s_2$  est marquée.

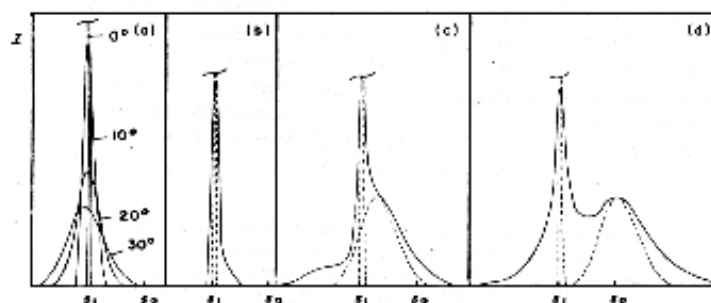


FIG. 3.1: Intensités mesurées (trait plein) et calculées (trait pointillé) d'une bicouche de lecithin (figure issue de [151]) (a) évolution de l'intensité et de la position du pic en fonction de la température (b) cas d'une phase lamellaire  $L_\beta$  (c) et (d) cas d'une phase lamellaire  $L'_\beta$  d'empilement quasi-hexagonal ; la bosse centrée sur  $s_2$  est d'autant plus marquée que le réseau est déformé par rapport à un réseau hexagonal.

L'empilement des chaînes dans une bicouche de phospholipides ou de tensio-actifs ne se limite pas à un réseau hexagonal ou quasi-hexagonal. Il est possible de définir toute sorte de réseau de base (orthorhombic, monoclinic et triclinic) comme dans le cas de cristaux ioniques ou moléculaires. A titre d'exemple, on peut se reporter aux travaux de A. Meister et col [112].

Dans le cas de notre système de catanioniques à température ambiante, les spectres de diffraction des rayons X sont caractérisés par un pic fin autour de  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  comme on peut le voir sur la figure 3.2. Les chaînes gelées s'organisent dans un empilement hexagonal. Cet état "gelé" (notation  $\beta$ ) se distingue de l'état "fluide" (notation  $\alpha$ ) pour lequel les chaînes ont possibilité de bouger les unes par rapport aux autres. Dans ce cas, elles ne sont pas organisées sur un réseau aussi bien défini et le spectre de diffraction caractéristique est une bosse assez large autour de  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ . La transition de fusion des chaînes caractérise ce passage réversible d'un état à l'autre sous l'action de la température [132].

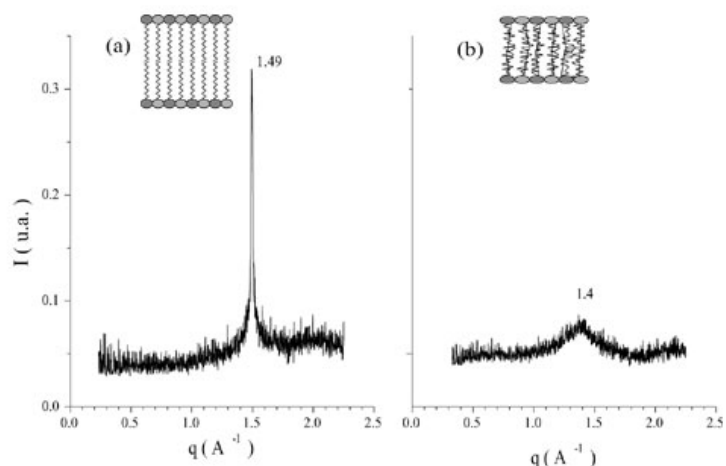


FIG. 3.2: Caractérisation de l'état des chaînes alkyl via la diffusion de rayon X aux grands angles (a)  $T=25^\circ\text{C}$  : chaînes "gelées", partie intégrante d'un réseau cristallin (b)  $T=50^\circ\text{C}$  : chaînes "fluides" possédant des degrés de liberté sous l'action de l'agitation thermique

### 3.1.2 Mesure de calorimétrie

#### Description de l'appareillage

Les mesures de calorimétrie présentées ici ont été effectuées sur un calorimètre différentiel. Le principe en lui-même est très simple. Le système de mesure comporte deux cellules de volume fixe. L'une de ces cellules est remplie avec l'échantillon à analyser tandis que l'autre cellule contient le solvant. L'ensemble est thermostaté, et pour chaque variation de température, un système de mesure permet de suivre la quantité d'énergie à apporter à la cellule échantillon pour garder la même température pour les deux cellules. L'appareil nous donne au final une courbe  $C_p(T)$  (voir par exemple la figure 3.3).

Les mesures présentées ici ont été effectuées sur deux types d'appareil, l'un étant plus sensible que l'autre et nous permettant d'analyser des échantillons bien plus dilués.

- calorimètre Micro-DSC de Setaram (Lyon, France) (Universität Bayreuth) employé pour tous les échantillons concentrés (étude des phases lamellaires)
- calorimètre MC2 de Microcal (Northampton, MA) : résolution de  $0.15 \mu\text{W}$  avec une déviation de  $0.025 \mu\text{W}$  [129] (Universität München), employé pour les phases diluées (vésicules facettées)

#### Description d'une mesure

Dans tout ce qui suit, nous ne nous sommes intéressés qu'aux variations de la courbe  $C_p(T)$  au niveau de la transition de phase de la bicouche de tensioactifs<sup>2</sup>. Les courbes  $C_p(T)$  représentées sont alors corrigées par la soustraction d'une ligne de base pour ne conserver que les variations au cours de la transition et faciliter les comparaisons et les calculs qui suivent.

La transition est caractérisée par trois données principales que nous allons analyser successivement :

- l'enthalpie de la transition obtenue par intégration de la courbe  $C_p(T)$  sur la largeur de la transition,
- la température de la transition, souvent prise au maximum de la courbe  $C_p(T)$  lorsque la transition s'étale sur plusieurs degrés,
- l'allure de la courbe  $C_p(T)$  qui nous renseigne sur le mécanisme de fusion des chaînes, avec en particulier la largeur  $\Delta T$  de la transition et l'existence éventuellement de plusieurs maxima.

#### Validité des mesures

Une mesure de calorimétrie est délicate dans le sens qu'il faut avoir une idée assez précise de ce que l'on mesure. Il est indispensable de travailler avec des échantillons monophasiques et stables. Ainsi, pour assurer la validité de nos résultats, les mesures sont effectuées de la manière suivante : l'échantillon suit au minimum deux fois le même cycle de température, à une vitesse de l'ordre de  $15^\circ\text{C}$  par heure. Si lors du deuxième cycle, la réponse reste inchangée, l'échantillon était bien à l'équilibre et nous pouvons exploiter le résultat. Dans le cas contraire, l'échantillon n'était pas à l'équilibre thermodynamique (lors du premier ou du deuxième cycle) et il est délicat d'exploiter l'une ou

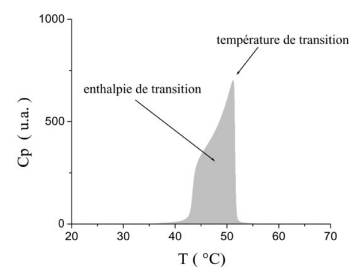


FIG. 3.3: Exemple d'une courbe  $C_p(T)$  obtenue pour un échantillon ( $r=0.6$ ;  $C=1\%$ ) : la température de transition est prise au maximum de la courbe  $C_p(T)$ ; l'enthalpie de transition est calculée à partir de l'aire de la courbe.

<sup>2</sup> autrement dit à "l'excès" de capacité calorifique apparaissant lors de la transition

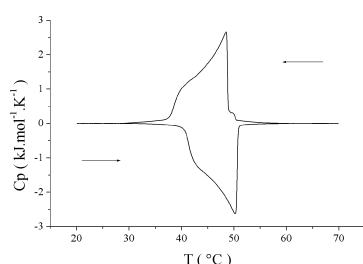


FIG. 3.4: Illustration de l'hystérésis sur les courbes  $C_p(T)$  apparaissant entre les cycles obtenu à température croissante et à température décroissante. Cas d'un échantillon ( $r=0.60$ ;  $C=1.7\%$ ) présentant une hystérésis de  $1.5^\circ\text{C}$ .

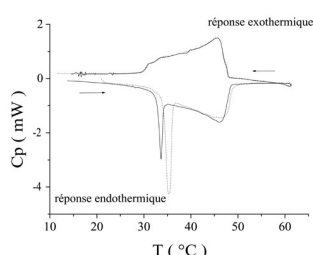


FIG. 3.5: Comparaison des courbes  $C_p(T)$  obtenues pour deux cycles successifs sur un échantillon ( $r=0.56$ ;  $C=13.1\%$ ). Pour des températures croissantes, les courbes sont légèrement différentes mais comparables en forme. Il apparaît une faible hystérésis lorsque la température décroît ( $1^\circ\text{C}$ ). Les enthalpies associées sont respectivement de  $18.9$  et  $17.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le premier cycle (courbe en pointillés) et le deuxième cycle (courbe en trait plein).

l'autre des réponses. Il faut également comparer la réponse obtenue lors de la montée en température à celle obtenue pour la descente en température. Ces deux réponses sont en général différentes : la courbe  $C_p(T)$  pour des températures décroissantes est le plus souvent identique en allure à la courbe  $C_p(T)$  pour des températures croissantes mais est décalée vers des températures plus basses (hystérésis de la réponse, voir par exemple la figure 3.4).

Il peut arriver que les courbes obtenues à température croissante et décroissante présentent plus de différence (voir par exemple la figure 3.5). Cela signifie souvent que le cycle de température est effectué trop rapidement, et que l'échantillon n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre. Cette comparaison est un bon point de repère pour savoir si les mesures sont valables.

### Remarque : convention

Par commodité, nous avons adopté par la suite comme convention de prendre une ordonnée positive pour le sens endothermique et une ordonnée négative pour le sens exothermique. Ceci n'est pas dans le sens de la définition d'une réaction endo ou exothermique, mais comme nous ne nous intéresserons qu'au sens endothermique, toutes nos ordonnées seront positives.

## 3.2 Enthalpie de transition

L'enthalpie de transition correspond à l'aire de la courbe  $C_p(T)$  entre les deux températures limites déterminant la transition. L'intégration nécessite de choisir une ligne de base, souvent choisie manuellement par rapport à la forme de la transition. ce choix introduit des erreurs non négligeables dans la détermination de  $\Delta H$ .

La première question à laquelle nous avons cherché à répondre est la dépendance de l'enthalpie de fusion de chaînes en fonction du rapport molaire  $r$  de l'échantillon, à la fois dans un régime concentré et dilué.

### 3.2.1 Influence de la charge de surface

Dans ce paragraphe, nous reportons les résultats issus d'une série de mesures de DSC sur des échantillons à concentration  $C$  constante et rapport molaire  $r$  variable. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.6 les valeurs obtenues restent dans la fourchette  $10\text{-}20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

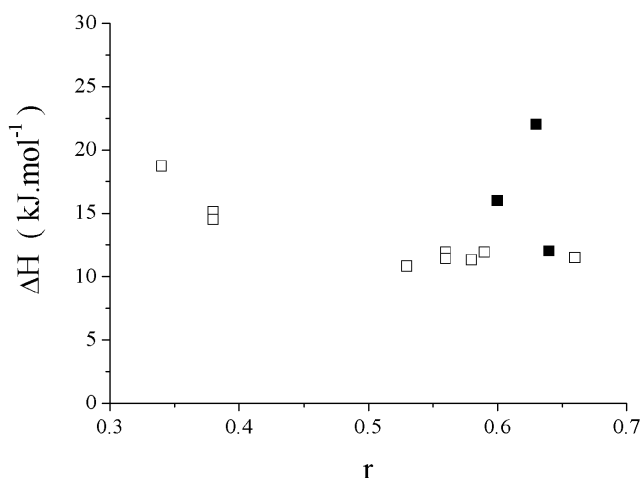


FIG. 3.6: Evolution de l'enthalpie de transition de phase en fonction du rapport molaire  $r$  pour les phases lamellaires  $L_{\beta}^{+}$ ,  $L_{\beta}^{-}$  (symbole vide) et les vésicules facettées (symbole plein). Les enthalpies sont déterminées par intégration de la courbe  $C_p(T)$  sur la largeur de la transition.

Si on se limite aux échantillons concentrés (symbole vide), les valeurs de  $\Delta H$  semblent variables : l'enthalpie de transition serait alors un peu plus élevée en excès de CTAOH qu'en excès de C13COOH. Cependant, si on étudie les valeurs obtenues pour les échantillons dilués (symbole plein), on se rend compte de la dispersion des résultats que l'on peut obtenir,  $\Delta H$  variant entre 12 et 22  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Pour conclure quant à une franche évolution de l'enthalpie en fonction de la composition de l'échantillon, il serait nécessaire de faire plus de mesures et de réduire ainsi la dispersion des résultats. Il existe dans la littérature des exemples pour lesquels la composition influence sur l'enthalpie de transition. On peut citer par exemple le cas de l'addition de SDS à des vésicules de dialkyldiméthylammonium [85] : non seulement la bicouche cationique est stabilisée par l'ajout d'un tensioactif anionique (augmentation de la température de transition), mais on observe également une augmentation de l'enthalpie de transition.

Ce qu'il nous faut retenir de ces mesures est la valeur moyenne de l'enthalpie mesurée, de l'ordre de  $16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### 3.2.2 Comparaison

S'il nous est impossible de déduire une influence de la composition de l'échantillon sur la valeur de l'enthalpie de transition, il nous est tout de même possible de comparer la valeur moyenne avec des valeurs de la littérature.

Dans le tableau 3.7, nous avons reporté des valeurs d'enthalpie de fusion pour des systèmes comparables au notre. Les valeurs indiquées sont données pour deux chaînes alkyl, car dans la plupart des cas, la comparaison se fait avec un phospholipide. Nous pouvons comparer notre valeur de  $16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour une chaîne alkyl, c'est à dire  $32 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour une mole équivalente de deux chaînes alkyl avec :

- un phospholipide symétrique comportant deux chaînes en C16 (DPPC) :  $\Delta H$  mesurée est plus petite
- un phospholipide symétrique comportant deux chaînes en C14 (DMPC) :  $\Delta H$  mesurée est plus grande

- un phospholipide asymétrique comportant une chaîne en C16 et une en C14 :  $\Delta H$  mesurée est du même ordre de grandeur

système	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	ref.
DPPC	36.5	[27]
DMPC	26	[27]
C14 :C16-PC	34	[27]
CTAOH/C13COOH	16*2=32	exp.
di-(C14 :0)PE/C15COOH	25*3/2=34.5	[37]

FIG. 3.7: Enthalpies de transition dans différents systèmes. Afin de pouvoir comparer les différentes valeurs, les enthalpies indiquées sont données pour le nombre de chaînes alkyl du "complexe" formé, c'est à dire, pour un phospholipide, une paire de tensioactifs monocaténaïres ou un mélange d'un tensioactif et d'un phospholipide.

Cette comparaison confirme l'influence de la longueur des chaînes alkyl sur  $\Delta H$ . En effet, celle-ci augmente linéairement avec le nombre de groupes CH<sub>2</sub> présents dans la chaîne alkyl. Dans le cas des phospholipides, l'augmentation d'enthalpie est d'environ 2.5 kJ.mol<sup>-1</sup> [47].

### 3.2.3 Conclusion

Dans cette première partie sur la calorimétrie, nous avons pu mettre en évidence plusieurs points importants concernant l'enthalpie de transition de fusion des chaînes alkyl. Tout d'abord, l'enthalpie de transition semble rester constante et proche de 16 kJ.mol<sup>-1</sup>. Au chapitre précédent, nous avons démontré la formation de paires d'ions et nous nous attendions dans cette étude thermodynamique à voir l'influence du rapport molaire sur l'enthalpie de transition. Cela n'a pas été le cas. L'enthalpie est par ailleurs très proche des valeurs de systèmes équivalents tels que les phospholipides. Ces comparaisons nous permettent de dire que la valeur de l'enthalpie dépend plus des interactions entre chaînes alkyl que des interactions entre têtes polaires.

## 3.3 Température de transition

Nous venons de montrer que l'enthalpie de transition était peu dépendante des interactions entre têtes polaires. Quant est-il de la température de transition? Quelle est sa dépendance vis à vis de la composition de l'échantillon? Deux paramètres peuvent influencer sur la transition de fusion des chaînes : la concentration et le rapport molaire  $r$ . Chacun de ces deux paramètres sera analysé successivement.

### 3.3.1 Influence de la concentration

Dans un même domaine monophasique, la transition de phase reste inchangée tant que les échantillons ont le même rapport molaire. Nous n'avons pas observé d'effet de coopérativité [28] sur la transition, celle-ci ne changeant pas de "largeur". Le diagramme de phase est tel qu'il n'est pas possible d'étudier l'influence de la concentration pour toutes les valeurs de  $r$ . En effet, dans le domaine riche en CTAOH, la solution monophasique de disques n'existe que pour des concentrations inférieures à 0.01% [41]. Il n'est donc pas possible

de comparer directement cette phase avec la phase lamellaire équivalente existante pour des concentrations supérieures à 5%. En ce qui concerne le domaine riche en C13COOH, l'acide myristique est peu soluble en milieu aqueux et de ce fait, les échantillons deviennent aisément biphasiques. Finalement, nous nous sommes contentés d'étudier l'effet de la concentration sur un échantillon de rapport molaire 0.6. Cette étude nous permet de suivre l'influence de la concentration en monomères (proportion de chacun des deux tensioactifs) sur la transition de phase.

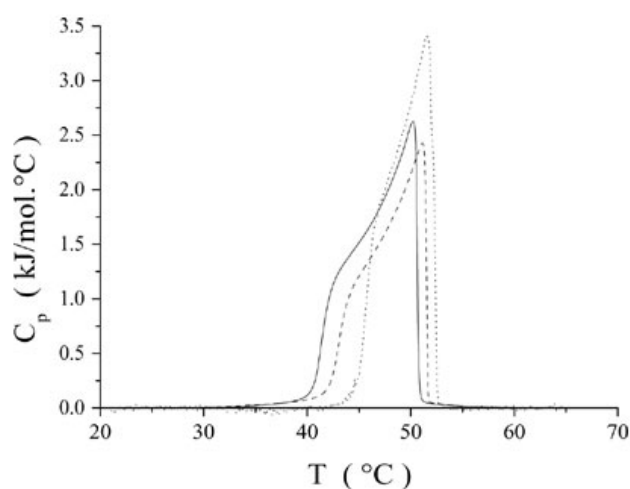


FIG. 3.8: Comparaison des courbes de DSC pour différentes concentrations (... 0.5w% — 1.7w% - -5.0w%

Comme il est possible de le voir sur la figure 3.8, la concentration n'influence ni l'allure de la transition, ni la température de fusion des chaînes, que l'échantillon soit composé de vésicules facettées bien séparées ( $C=0.5\%$ , ligne en pointillé) ou d'une phase lamellaire ( $C=5\%$ , ligne en tiret). Les légers décalages que nous pouvons observer ne sont pas quantitatifs et entrent dans les imprécisions expérimentales (homogénéité des solutions, stabilité des échantillons).

Reste maintenant à étudier l'effet du rapport molaire, et plus généralement, l'effet de la charge de surface sur la température de fusion des chaînes.

### 3.3.2 Influence de la charge de surface

#### En modifiant le rapport molaire $r$

Dans un premier temps, pour étudier l'influence de la charge de surface des agrégats sur la transition de fusion des chaînes, nous avons étudié l'influence du rapport molaire  $r$  dans le cas des phases lamellaires [159]. Si on se reporte au diagramme de phase du système, le domaine des phases lamellaires s'étale entre  $r=0.3$  et  $0.7$ .



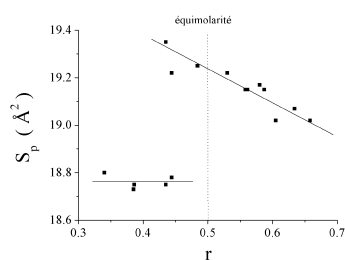


FIG. 3.10: Evolution de la surface polaire par chaîne en fonction du rapport molaire  $r$  : mesures effectuées à  $25^\circ\text{C}$  sur des phases lamellaires concentrées ( $C \sim 10\%$ )

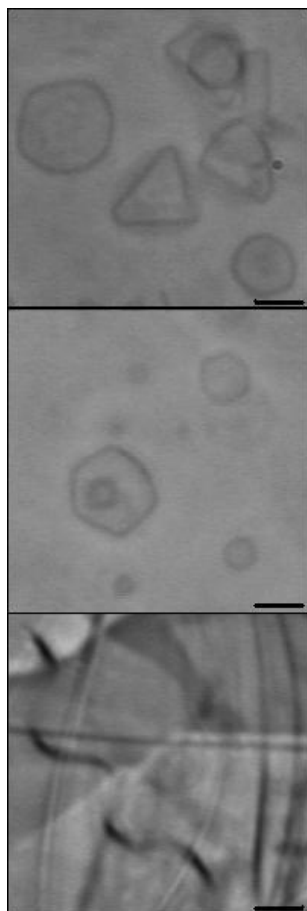


FIG. 3.11: Stabilité des vésicules facettées ( $r=0.60$ ) vis à vis du pH : (haut) pH acide (50mM HCl) (milieu) pH neutre (bas) pH basique (5mM NaOH). La barre représente  $2\mu\text{m}$ .

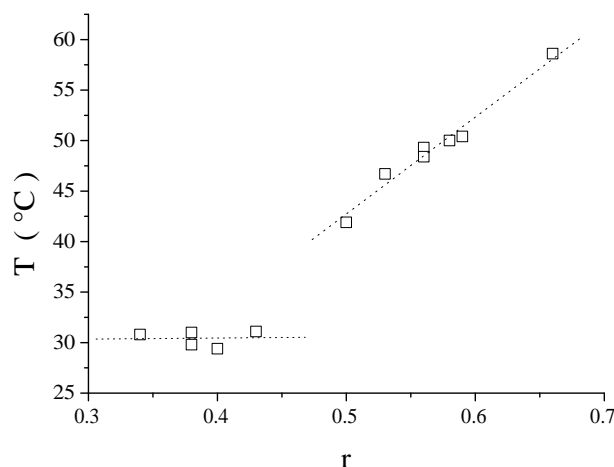


FIG. 3.9: Evolution de la température de transition de phase en fonction du rapport molaire  $r$  pour les phases lamellaires  $L_{\beta}^+$  ( $r < 0.5$ ) et  $L_{\beta}^-$  ( $r > 0.5$ )

Sur la figure 3.9, nous avons reporté les températures de fusion en fonction de  $r$  pour des phases concentrées ( $C \sim 10\%$ ).

Nous distinguons principalement deux domaines, qu'il est intéressant de rapprocher de l'évolution de la surface polaire par chaîne (voir figure 3.10 rappelée en marge). En effet, pour  $r$  inférieur à 0.45, la température de fusion des chaînes reste constante, proche de  $35^\circ\text{C}$ , tout comme la surface polaire restait constante. Pour  $r$  supérieur à 0.45, la température de transition augmente linéairement avec  $r$ , tout comme la surface polaire. D'après ces comparaisons, nous pouvons affirmer que la température de transition est directement liée aux interactions existant entre les têtes polaires.

### En modifiant le pH

Dans le domaine dilué, nous ne pouvons pas faire varier le rapport molaire sur de telles amplitudes. Par contre, il est possible de jouer sur le pH du milieu, ce qui modifie la constante de dissociation de l'acide myristique et en conséquence la charge de surface.

Nous avons tout d'abord étudié par microscopie à contraste de phase dans quelle mesure le pH modifiait la forme et la taille des agrégats. A titre d'exemple, voir les photos de la figure 3.11. Une augmentation de pH modifie fortement l'aspect des agrégats (voir photo du bas) : les vésicules sont moins stables, elles ont tendance à disparaître au bout de quelques heures au profit d'une phase cristallisée sous forme de fibres de plusieurs dizaines de micron. Il est donc délicat d'étudier l'effet du pH en calorimétrie dans ce domaine puisque cela modifie la microstructure de l'échantillon suivant une cinétique lente. Par contre, lors d'une acidification du milieu, les vésicules gardent leur aspect facetté (voir photo du haut) et cela nous autorise donc à étudier l'effet des pH acides (et donc la variation de charge associée) sur la température de fusion des chaînes.

Sur la figure 3.12 sont reportés les courbes  $C_p(T)$  obtenues par acidification progressive d'un échantillon ( $r=0.6$ ;  $C=0.5\%$ ). Pour chacun de ces échantillons, deux cycles thermiques ont été effectués afin de s'assurer de la bonne

stabilité de l'échantillon. La courbe  $C_p(T)$  n'est reportée que si les deux cycles ont donné des résultats similaires.

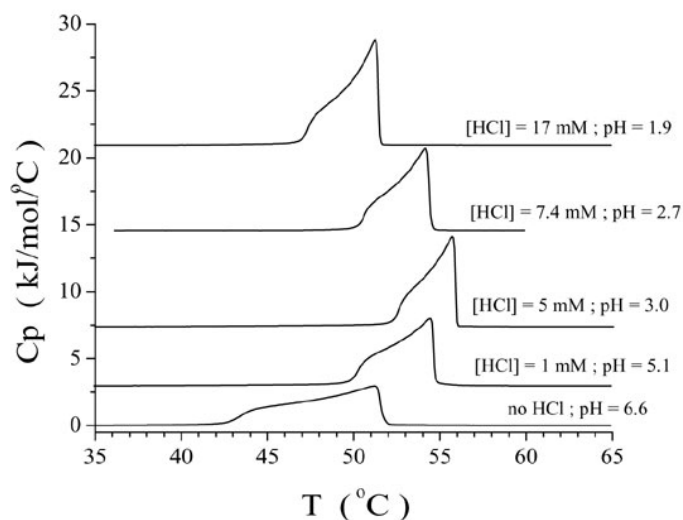


FIG. 3.12: Influence du pH sur la transition de fusion des chaînes.

Cette figure amène plusieurs commentaires. En effet, nous voyons que la transition est doublement influencée par le pH du milieu. Non seulement la température de transition est sensible au pH, mais on peut également se rendre compte que la largeur de la transition est modifiée selon le pH. Dans un premier temps, nous ne nous intéresserons qu'à la dépendance de la température de transition avec le pH du milieu. L'étude de la largeur de la transition sera menée dans la dernière partie de ce chapitre puisque cela concerne plus la nature de la transition.

La température de fusion  $T_f$  ne varie pas de façon monotone avec le pH du milieu : pour une "faible" acidification du milieu,  $T_f$  augmente progressivement, mais pour un pH inférieur à 3,  $T_f$  diminue. Pour comprendre cette évolution, il faut rappeler de quelle manière les échantillons sont préparés. Nous mélangeons deux tensioactifs dont les contre ions ont été choisis de telle sorte qu'ils s'associent entre eux pour former  $H_2O$  et non un sel. Ainsi, la quantité d'ions présent dans l'échantillon est très faible<sup>3</sup>. La force ionique initiale de la solution est très faible, au maximum de l'ordre de  $10^{-5}$  M<sup>4</sup>. Par la suite, nous acidifions le milieu en ajoutant un certain volume d'une solution concentrée de HCl. L'acidification a ainsi deux effets : la variation du pH et la variation de la force ionique. Cette dernière passe de  $10^{-5}$  M à plus de  $10^{-3}$  M pour des pH inférieurs à 3. Dans cette gamme de pH, il n'est plus possible de négliger l'effet de la force ionique sur les agrégats.

Afin de bien comprendre l'importance de ces deux paramètres sur  $T_f$ , il est judicieux ici de se remémorer la courbe du potentiel de surface des vésicules en fonction du pH décrite au chapitre précédent et reprise un peu plus loin.

<sup>3</sup>La conductivité d'un échantillon de  $r=0.6$  est de l'ordre de quelques  $\mu S/cm$

<sup>4</sup>d'après les mesures de CMC décrites au premier chapitre

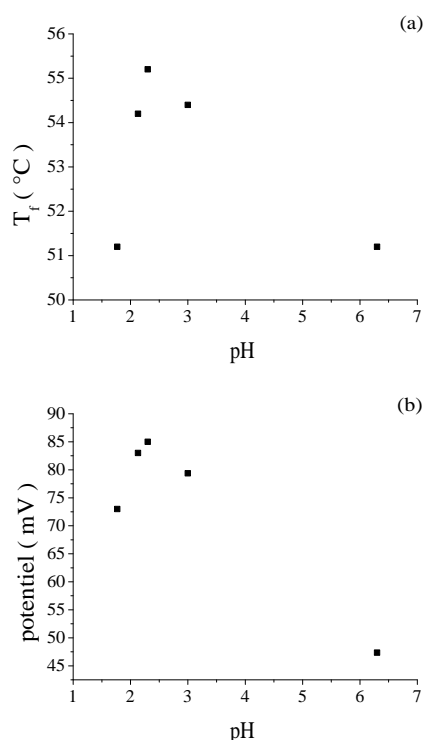
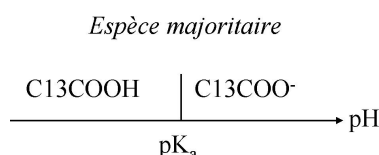


FIG. 3.13: Comparaison de la température de transition avec le pH et la charge de surface de vésicules facettées ( $r=0.60$ ;  $C=0.1w\%$ ) (a) Correspondance entre le pH de l'échantillon et la température de transition (b) Evolution de la charge de surface avec le pH

Analysons dans un premier temps l'influence du pH. Lorsqu'on diminue le pH, la constante d'ionisation de l'acide myristique  $\frac{[C13COO^-]}{[C13COOH]}$  diminue. De ce fait, nous créons des liaisons hydrogène entre les têtes carboxylique au détriment des paires ioniques  $CTA^+C13COO^-$ . De ce fait, la charge globale des vésicules augmente mais la bicouche est globalement stabilisée. Les interactions hydrogène sont donc énergétiquement plus favorables que la formation de paires ioniques  $CTA^+C13COO^-$ . Dans un deuxième temps, lorsque le pH devient inférieur à 3, la quantité de chlorure présent dans le milieu devient élément perturbateur. Les ions  $Cl^-$  se rapprochent de la surface des vésicules et ont tendance à s'associer avec les têtes ammonium quaternaire du  $CTA^+$ . Globalement, la charge de surface diminue (voir figure 3.13 (b)). Par ailleurs, ces ions étant assez volumineux, ils vont avoir tendance à déstabiliser leur environnement, ce qui se traduit par une diminution de la température de transition.

### 3.3.3 Conclusion sur l'influence de la charge de surface

Le point important qu'il nous a été permis de souligner dans cette étude est l'importance de la charge de surface sur la température de transition [26] et la capacité que des liaisons hydrogène ont de stabiliser une membrane. En effet, reprenons successivement les trois principales phases étudiées dans cette partie afin de mettre en avant les conclusions qui ressortent de leur étude.

### Cas de la phase lamellaire $L_{\beta}^{+}$

Dans le cas de la phase lamellaire  $L_{\beta}^{+}$ , les chaînes alkyl étant interdigitées, la distance moyenne entre tête polaire est relativement importante et constante quelque soit la quantité d'acide myristique. De ce fait, la température de transition est indépendante de  $r$ . (On peut certainement ajouter que les groupements acide carboxylique sont trop éloignés les uns des autres pour établir des liaisons hydrogène.)

### Cas de la phase lamellaire $L_{\beta}^{-}$

Dans le cas de la phase lamellaire  $L_{\beta}^{-}$ , la température de transition augmente linéairement avec le rapport molaire  $r$  du fait du rapprochement des têtes polaires. Comme on peut le voir sur la figure 3.14, la température de fusion des chaînes diminue lorsque la surface polaire par chaîne augmente. Son évolution semble linéaire (vu le nombre de points expérimentaux, une conclusion définitive semble précoce) avec une pente de l'ordre de  $-85^{\circ}\text{C}\cdot\text{\AA}^{-2}$ . Une telle dépendance a été observée dans le cas de glycosphingolipides [105]. Cependant, dans ce cas, l'enthalpie de fusion évoluait également linéairement avec la surface polaire.

D'après l'ordre de grandeur de la contraction des têtes polaires pour  $r$  supérieur à 0.5 (évolution de  $S_p$  de 19.5 à 20  $\text{\AA}^2$ ), il nous faut suggérer un deuxième argument pour justifier une telle augmentation de la température de transition. L'argument le plus vraisemblable serait une stabilisation de la bicouche par la création de liaisons hydrogène entre les  $\text{COOH}$  et les  $\text{COO}^{-}$ .

### Cas des vésicules facettées

L'étude de ce domaine dilué s'est avéré très instructif car il nous a permis de valider de façon complète l'influence de la charge de surface sur la stabilité de la bicouche [160]. Par ailleurs, cette étude a permis d'enrichir la littérature sur la calorimétrie des vésicules de catanioniques, une seule autre étude ayant été publiée [109]. Il s'agit d'une étude sur un mélange SDS-DDAB et pour laquelle l'influence du sel relargué lors de la formation du catanionique est analysée.

En effet, reprenons les principaux résultats (résumés sur la figure 3.13). Lorsque le pH diminue de 7 à 3, la charge de surface augmente car la proportion de fonctions  $\text{COOH}$  protonées augmente. Parallèlement, le nombre de liaisons hydrogène entre  $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^{-}$  s'accroît. L'influence de ces liaisons hydrogène sur la stabilité de la bicouche a été largement décrite dans les travaux de G. Cevc et col. aussi bien dans le cas de groupes carboxyliques [29] que dans le cas de groupes phosphates [26]. Des modèles ont été décrits pour expliquer la création de ces liaisons et leur influence sur la stabilisation des bicouches de phospholipides [127]. Comme par ailleurs ces liaisons sont favorisées vis à vis des paires ioniques  $\text{CTA}^{+}\text{C13COO}^{-}$ , la bicouche est plus stable. Par contre, pour des pH inférieurs à 3, la force ionique du milieu étant supérieure à  $10^{-3}\text{M}$ , la longueur d'écrantage est faible et les chlorure sont majoritairement condensés à la surface des objets, ce qui a pour conséquence immédiate de déstabiliser la bicouche [67, 108].

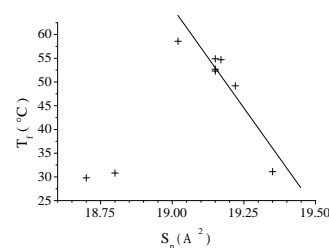


FIG. 3.14: Evolution de la température de transition en fonction de la surface polaire par chaîne. La pente que l'on peut déterminer est de  $-85^{\circ}\text{C}\cdot\text{\AA}^{-2}$ .

### 3.4 Nature de la transition

#### 3.4.1 Point de vue général

Dans un premier temps, comparons les différentes courbes  $C_p(T)$  obtenues. Quatre courbes ont été reprises sur la figure 3.15 montrant ainsi l'évolution de la nature de la transition selon la valeur de  $r$ . Nous pouvons distinguer trois comportements distincts :

- une transition franche et bien définie lorsque  $r$  est très différent de 0.5,
- une transition irrégulière comportant deux domaines bien distincts et s'étalant sur plusieurs degrés pour  $r$  voisin de 0.5,
- une transition plus régulière qui s'étale sur plusieurs degrés pour  $r$  plus proche de 0.6.

Le premier type de transition peut être comparé aux transitions observées dans les solides parfaits. En absence de défauts structurels et constitutionnels, la fusion est rapide (ref fusion solide) . Dans notre cas, cette transition est observée pour des valeurs de  $r$  très éloignées de l'équimolarité, supérieure ou inférieure à 0.5. Elle ne dépend donc pas uniquement de l'organisation des chaînes en début de fusion puisque pour  $r$  inférieur à 0.5, les chaînes sont interdigitées et la transition s'effectue vers des micelles géantes  $L_1$ , alors que pour  $r$  supérieur à 0.5, les chaînes sont droites et la transition s'effectue vers une phase lamellaire  $L_\alpha$ .

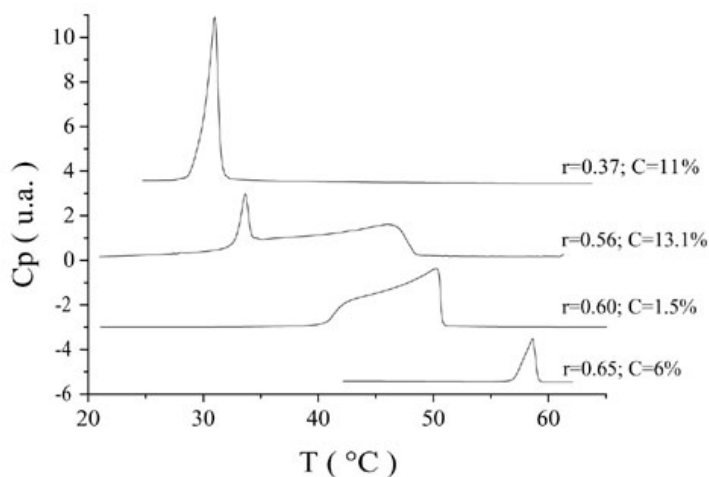


FIG. 3.15: Comparaison de différentes transitions : influence de  $r$  sur l'allure de la transition. Les courbes ont été décalées les unes par rapport aux autres pour permettre une meilleure lisibilité.

Dans la suite, nous allons porter toute notre attention à l'étude des transitions larges en essayant de regrouper les analogies et les différences que nous observons selon la nature de l'échantillon (concentration, composition, salinité). Une première hypothèse expliquant la largeur de la transition peut dès à présent être écartée : l'effet de la taille finie des agrégats. En effet, selon les travaux de Biltonen à ce sujet, il suffit d'être en présence de réseaux suffisamment grands pour ne pas avoir à tenir compte de leur taille. Dans le cas, par exemple, d'un mélange de DMPC/DSPC [147], le réseau minimal à considérer est de  $300 \times 300$ . Dans notre étude, nous travaillons soit avec des phases lamellaires,

soit avec des vésicules de  $2\mu\text{m}$  de rayon moyen, donc le nombre de molécules intervenant dans chaque objet est bien suffisant.

### 3.4.2 Transition double : r proche de 0.5

#### Influence de r sur la transition

Comme on peut le voir sur la figure 3.16, cette "double" transition se retrouve pour des échantillons dont la valeur du rapport molaire r reste voisine de 0.5 par valeur positive. Pour chacun des échantillons analysés ( $r= 0.51 ; 0.53$  et  $0.56$ ), on retrouve une transition fine à  $34^\circ\text{C}$  suivie d'une transition plus large s'étalant de  $34^\circ\text{C}$  à  $46^\circ\text{C}$  pour  $r=0.56$ . Plus r est proche de 0.5, plus l'enthalpie associée à la "première" transition est importante, tandis que pour r voisin de 0.56, la "deuxième" transition possède une enthalpie bien plus importante. On remarquera que la largeur de la "deuxième" transition s'accroît considérablement lorsque r augmente : large de  $4^\circ\text{C}$  pour  $r=0.51$ , de  $8^\circ\text{C}$  pour  $r=0.53$  et de  $12^\circ\text{C}$  pour  $r=0.56$ .

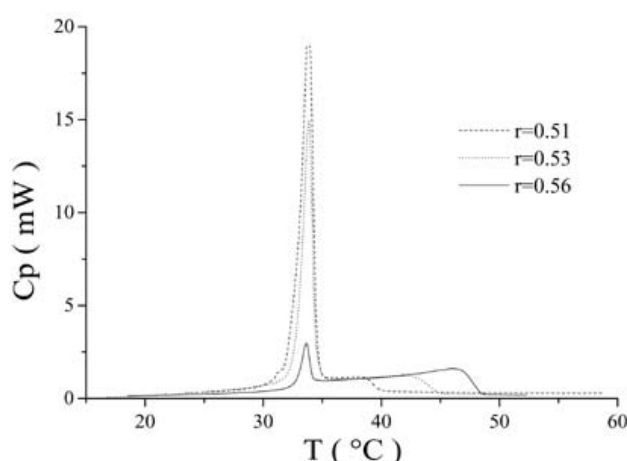


FIG. 3.16: Allure de la transition de fusion des chaînes dans le cas de la phase  $L_{\beta}^{-}$ .

Il est important avant d'aller plus loin dans notre étude de s'assurer que nos échantillons sont bien monophasiques et que nous ne sommes pas tout simplement en train de suivre les transitions de deux phases distinctes. Pour cela, nous avons déterminé les périodes  $D^*$  de chacune des phases lamellaires d'après les spectres de diffusion de neutron aux petits angles et comparé ces valeurs avec les valeurs attendues en considérant une épaisseur de bicouche de  $45 \text{ \AA}$  ( $d=C.D^*$ ). Les résultats sont résumés dans le tableau à droite dans la marge et confirme bien l'absence d'une deuxième phase dans ces échantillons.

r	0.51	0.53	0.56
$D_{exp}^*$ (Å)	310	300	349
C (%)	13.0	15.1	13.1
$D_{cal}^*$ (Å)	346	298	343

#### Phase intermédiaire : coexistence de chaînes gelées et fluides

Il est important de savoir à quoi correspondent ces deux domaines dans la transition et pour quelles températures apparaît la phase  $L_{\alpha}$  et disparaît la phase  $L_{\beta}$ . Pour ce faire il suffit de suivre l'évolution de la signature caractéristique de chaînes gelées et fluides, à savoir le pic de diffraction caractéristique de l'organisation des chaînes. Nous avons reporté sur la figure 3.17 les spectres

WAXS obtenus sur le même échantillon ( $r=0.56$ ;  $C=13.1\%$ ) à différentes températures<sup>5</sup>, sachant que la transition s'étale entre 34 et 46°C.

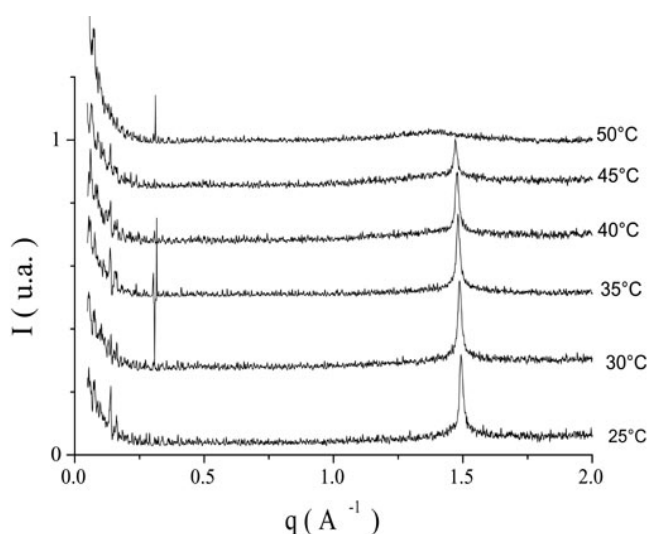
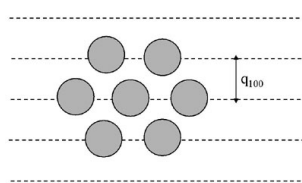


FIG. 3.17: Suivi de l'état gelé ou fluide des chaînes alkyl au cours de la transition de phase par analyse des spectres de diffusion de rayons X aux grands angles. La transition de cet échantillon ( $r=0.56$ ;  $C=13.1\%$ ) s'étale entre 34 et 46°C.) Le pic observé vers  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  correspond au vecteur  $q_{100}$  du réseau hexagonal formé par les chaînes.



Bien que les intensités données sur la figure soient en unité arbitraire, les mesures ayant effectuées dans les mêmes conditions (même capillaire, même alignement faisceau-détecteur, même appareillage) il est possible de comparer les intensités de chacune des courbes. On se rend alors compte de façon évidente que les chaînes commencent à fondre dès le début de la transition ( $T \geq 34^\circ\text{C}$ ) et ce tout au long de la transition, jusqu'à la fin de la partie large de celle-ci.

La phase  $L_\alpha$  n'est donc observée que pour des températures supérieures à la température de fin de transition globale (à savoir, 38, 43 et 46 °C pour les échantillons de  $r = 0.51, 0.53$  et  $0.56$  respectivement).

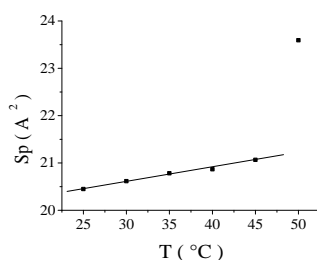


FIG. 3.18: Evolution de la surface polaire par chaîne en fonction de la température : évaluation du coefficient de dilatation thermique latéral.

Cette étude de la position du pic  $q_{100}$  en fonction de la température nous permet d'accéder au coefficient de dilatation thermique latéral. Pour cela il suffit de tracer l'évolution de la surface polaire  $S_p$  avec la température (figure 3.18). Celle dernière augmente linéairement avec la température. Le coefficient de dilatation thermique se déduit de la pente en renormalisant cette valeur par la surface polaire, ici prise égale à  $20 \text{ \AA}^2$ . Nous trouvons une valeur de  $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ <sup>6</sup>, comparable à celles de la littérature.

système	$\beta \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$S_p \text{ (\AA}^2\text{)}$	ref.
CTAOH/ C13COOH	$2.2 \cdot 10^{-3}$	20	exp.
DDAB	$9.4 \cdot 10^{-4}$	33	[42]
DPPC	$< 1.3 \cdot 10^{-3}$	20	[148]

<sup>5</sup>L'échantillon est dans un capillaire scellé et placé sur un support thermostaté. La mesure de la température s'effectue directement au niveau du support pour s'affranchir des pertes thermiques entre le bain et l'échantillon.

<sup>6</sup>Nous n'avons reporté ici qu'une seule courbe  $S_p(T)$  mais cette étude a été menée pour différents échantillons, et à chaque fois nous avons déterminé la même valeur pour  $\beta$ .

FIG. 3.19: Comparaison du coefficient de dilatation thermique latéral avec la littérature. La surface polaire  $S_p$  indiquée est donnée pour une chaîne alkyl. Dans le cas de la DPPC,  $\beta$  diminue si on tient compte de l'angle de tilt des chaînes vis à vis de la surface (jusqu'à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ).

Dans le cas d'une bicouche de catanionique, il n'est pas surprenant de trouver un coefficient de dilatation thermique plus important que pour des bicouches de tensioactifs bicationiques : les têtes ioniques sont liées par des interactions électrostatiques et non des liaisons covalentes, de ce fait les chaînes alkyl ont la possibilité de s'écartier plus facilement les unes des autres.

### Commentaires

Face à une telle transition, plusieurs explications sont a priori envisageables. La "première" transition pourrait être une pré-transition comme dans le cas de la transition  $L_\beta - P'_\beta - L_\alpha$  [47]. Cependant, il est plutôt habituel de trouver une pré-transition d'enthalpie associée bien plus faible que l'enthalpie de la transition principale puisque les modifications structurelles accompagnant la phase  $P'_\beta$  sont peu importantes [111].

On peut également imaginer que l'échantillon est en réalité un mélange de deux compositions différentes dont la température de transition est différente. La première idée qui vient à l'esprit serait alors de dire que les enthalpies relatives à chacune de ces deux transitions varient proportionnellement avec la valeur de  $r$  [80]. Malheureusement, il n'est pas possible d'arriver à une telle conclusion. La dépendance énergétique avec  $r$  est soit plus complexe, soit nous n'avons pas assez de mesures pour effectuer une moyenne correcte et exploitable des enthalpies.

Enfin, la transition peut être comparée à celle d'un système binaire. A titre d'illustration prenons le cas de la fusion d'un solide binaire. Si on représente l'évolution de la température en fonction de la composition du mélange, on a le diagramme tracé dans la marge. Les compositions des deux phases en coexistence évoluent en fonction de la température du milieu.

Dans le cas de mélange de tensioactifs, on peut retrouver exactement le même type de comportement et selon que le mélange se rapproche plus ou moins d'un cas idéal, on parle de systèmes binaire ou pseudo-binaire [37, 80]. Pour tracer de tels diagrammes, il faut pouvoir repérer pour une composition donnée (rapport molaire  $r$  connu), les points  $(T, r)$  des courbes Liquidus et Solidus. Ces points correspondent aux températures de début et de fin de fusion des chaînes et ils peuvent être repérés à l'aide de différentes techniques. La calorimétrie est un outil idéal pour repérer le début et la fin du pic endothermique. La spectroscopie permet elle de suivre les vibrations associées aux  $\text{CH}_2$  libres ou figés ( $\Delta\nu$  de l'ordre de  $4\text{cm}^{-1}$  [52]). Les vibrations des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CD}_2$  étant distinctes, il est possible de suivre l'évolution de la composition du système binaire au cours de la transition si l'on deutère l'un des composés.

### 3.4.3 Transition large mais régulière : $r$ voisin de 0.6

Dans cette partie, nous allons décrire plus en détail la transition observée pour  $r$  voisin de 0.6. L'allure de cette transition semble dans la continuité de celle présentée dans le paragraphe précédent : le pic endothermique est large, étendu sur plus de  $10^\circ\text{C}$  et la courbe  $C_p(T)$  présente un maximum en fin de transition. La seule différence majeure en comparaison de la transition précédente réside

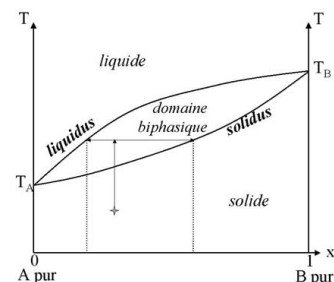


FIG. 3.20: Diagramme binaire : évolution de la composition au cours de la fusion d'un solide AB



en l'absence de pic à 34°C. Comme ce pic semblait tendre à disparaître, il semble naturel de considérer la transition pour  $r=0.6$  comme la continuité "naturelle" de la transition pour  $r=0.56$ .

Les résultats que nous présentons ici sont issus de mesures effectuées sur des échantillons dilués<sup>7</sup>. Comme nous l'avons déjà précisé en début de chapitre, cette transition ne dépend pas de la concentration de l'échantillon (voir figure 3.16). Cela ne remet pas en cause l'analogie avec la transition décrite précédemment tout en nous permettant d'avoir accès à d'autres techniques de caractérisation et d'aboutir à des conclusions plus générales.

### Analogie avec l'étude précédente

Dans un premier temps, nous avons cherché à vérifier que la fusion progressive des chaînes était toujours une caractéristique de cette transition. Pour ce faire, nous n'avons pas employé la diffusion de rayon X aux grands angles mais la diffusion de neutron aux petits angles qui nous offre un meilleur contraste. Nous avons mesuré l'épaisseur de la bicouche de tensioactifs pour trois températures : avant, pendant et après la transition de fusion des chaînes pour un échantillon de concentration  $C=1\%$ . Les résultats sont regroupés sur la figure 3.21.

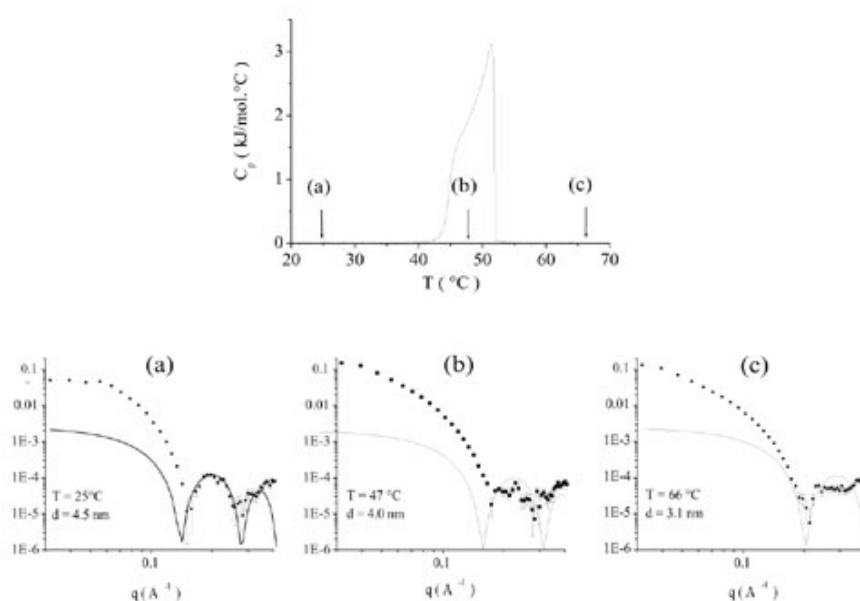


FIG. 3.21: Suivi de l'épaisseur de la bicouche ( $r=0.60$  ;  $C=1\%$ ) au cours de la transition de phase par analyse des spectres de diffusion de neutron (PAXE, LLB Saclay).

Pour évaluer l'épaisseur de la bicouche, nous avons considéré que les vésicules étaient de taille suffisante ( $2\mu\text{m}$  de rayon en moyenne) pour comparer la courbe obtenue avec le facteur de forme d'un plan infini d'épaisseur  $d$  suivant :

$$P(q) = K \left( \frac{\sin(qd/2)}{q} \right)^2$$

<sup>7</sup>suspension de vésicules facettées

L'ajustement de cette fonction avec la courbe expérimentale nous permet de déterminer l'épaisseur de la bicouche pour les trois températures (résultats reportés dans le tableau dans la marge).

Il faut souligner le fait que l'épaisseur déterminée pour  $T=47^\circ\text{C}$  n'est pas une valeur très représentative. En effet, comme on peut le remarquer sur la figure 3.21, la correspondance entre la courbe théorique et la courbe expérimentale est loin d'être satisfaisante. Les minima expérimentaux sont très mal définis et ne permettent pas un ajustement très précis de la valeur de  $d$  à cette température. C'est cependant suffisant pour mener une comparaison rapide. A  $47^\circ\text{C}$ , l'épaisseur  $d$  de la bicouche n'est réduite que de 10% alors qu'en fin de transition ( $T=66^\circ\text{C}$ ), la décroissance est de 30%. Cette dernière valeur est tout à fait raisonnable pour des chaînes alkyl fondues. Ainsi, la fusion des chaînes reste bien un processus progressif tout au long de la transition.

Si nous admettons une fusion progressive des chaînes, il serait plus judicieux, pour le spectre SANS obtenu à  $47^\circ\text{C}$  de comparer les résultats expérimentaux avec une courbe théorique obtenue pour deux épaisseurs de membrane. C'est ce que nous avons représenté sur la figure 3.22. La courbe théorique représentée correspond à deux épaisseurs de membrane  $d_1=40 \text{ \AA}$  et  $d_2=31 \text{ \AA}$ , en proportion égale.

### Caractéristiques supplémentaires

Dans ce paragraphe, nous présentons deux caractéristiques supplémentaires de la transition de fusion des chaînes. La première est issue de mesures de densité tandis que la deuxième concerne des mesures de viscosité.

#### Densité

En guise d'introduction sur ces mesures de densité, intéressons nous aux variations de densité des tensioactifs en fonction de la température. Rappelons que la masse volumique des tensioactifs  $\rho$  s'exprime en fonction des masses volumiques du solvant  $\rho_{H_2O}$  et de l'échantillon  $\rho_{ech}$  via la fraction massique  $C$  :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{H_2O}} - \frac{\rho_{ech} - \rho_{H_2O}}{\rho_{ech}\rho_{H_2O}C}$$

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.23 en marge, la densité des tensioactifs (cas particulier d'un échantillon de rapport molaire  $r=0.6$  et de concentration  $C=0.6\%$ ) change brusquement lors de la transition de fusion des chaînes. Par ailleurs, si nous effectuons un cycle complet  $60^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}-60^\circ\text{C}$  (descente et montée en température à  $3^\circ\text{C/h}$ ), nous pouvons observer une hystérésis de l'ordre de  $1.5^\circ\text{C}$ .

Ces mesures de densité nous permettent de déterminer la valeur du coefficient de dilatation thermique

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P$$

sachant que nous pouvons exprimer le volume moléculaire  $V$  des tensioactifs en fonction de leur masse volumique  $\rho$ , de leur masse  $m$

T ( $^\circ\text{C}$ )	d ( $\text{\AA}$ )
25	45
47	40
66	31

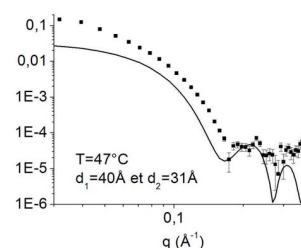


FIG. 3.22: Spectre SANS d'un échantillon ( $r=0.60$ ;  $C=1\%$ ) à  $47^\circ\text{C}$ . L'ajustement obtenu correspond à un mélange de deux épaisseurs de membrane  $d_1=40 \text{ \AA}$  et  $d_2=21 \text{ \AA}$ .

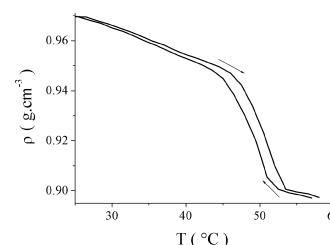


FIG. 3.23: Evolution de la densité des tensioactifs en fonction de la température lors d'un cycle complet  $60^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}-60^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $3^\circ\text{C/h}$ . Cette technique met nettement en évidence la variation de la densité  $\rho$  lors de la transition de fusion des chaînes et permet également d'observer une hystérésis de  $1.5^\circ\text{C}$ .

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$m = N_A(rM_{C_{13}COOH} + (1-r)M_{CTAOH})$$

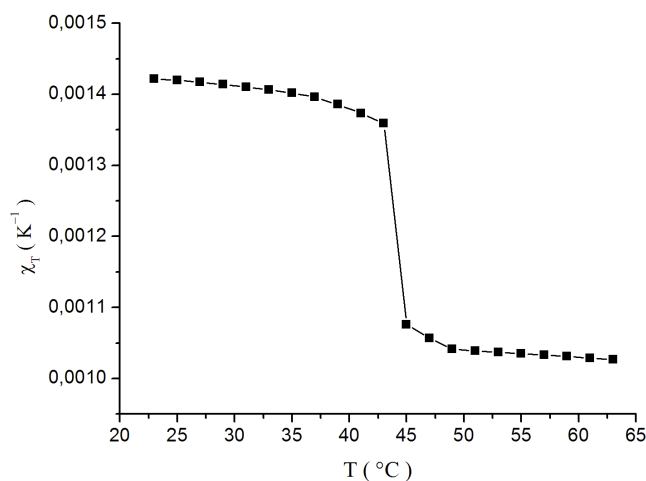


FIG. 3.24: Evaluation du coefficient de dilatation thermique  $\chi_T$  par mesures de densité. Illustration sur une suspension  $r=0.6$ ;  $C=0.4\%$ . A  $25^\circ\text{C}$ , on évalue  $\chi_T$  à  $0.0014\text{ K}^{-1}$ .

Dans un premier temps, nous avons essayé de relier les variations de capacité calorifique aux variations de volume de la membrane. C'est ce que nous reportons sur la figure 3.25. Nous avons tracé l'évolution de la capacité calorifique  $C_p$  et celle de la dérivée du volume des tensioactifs en fonction de la température pour un échantillon ( $r=0.60$ ;  $C=0.5\%$ ).

Ces deux courbes ne se superposent pas parfaitement mais semblent évoluer de la même manière. Si nous nous basons sur les travaux de Heimburg et col. [65, 44], il devrait exister une relation de proportionnalité entre les variations de volume de la membrane et les variations de capacité calorifique au cours de la transition.

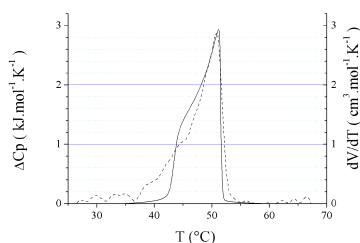


FIG. 3.25: Comparaison des variations de capacité calorifique et de volume molaire.

$$\frac{dV}{dT} = \gamma C_p$$

Le coefficient de proportionnalité  $\gamma$  déterminé expérimentalement est selon eux de  $8.5 \cdot 10^{-10}\text{ Pa}^{-1}$  quelque soit le type de tensioactifs. Dans notre cas, si nous comparons les échelles de droite et de gauche de la figure 3.25 relatives à  $C_p$  et  $dV/dT$  respectivement, nous voyons que le coefficient de proportionnalité est proche de  $10^{-3}\text{ cm}^3.\text{J}^{-1}$  soit  $10^{-9}\text{ Pa}^{-1}$ . Nous retrouvons le même ordre de grandeur<sup>8</sup>.

En guise de conséquence immédiate de cette relation de proportionnalité entre  $C_p$  et  $dV/dT$ , nous avons étudié l'influence d'acide ajouté sur les variations de volume moléculaire (voir figure 3.26). Nous retrouvons bien le même effet

<sup>8</sup>Nous n'avons pas pu approfondir ce point car les mesures de densité ont été effectuées bien après les mesures de calorimétrie (menées à Munich et donc hors laboratoire) mais pour déterminer une valeur plus précise de ce coefficient de proportionnalité, il serait nécessaire de refaire toute une série de mesures de DSC et de densité.

précédemment étudié au paragraphe traitant de l'influence de la charge de surface : la température de transition est liée à la charge des vésicules et la largeur de la transition s'affine lorsque la quantité d'acide augmente.

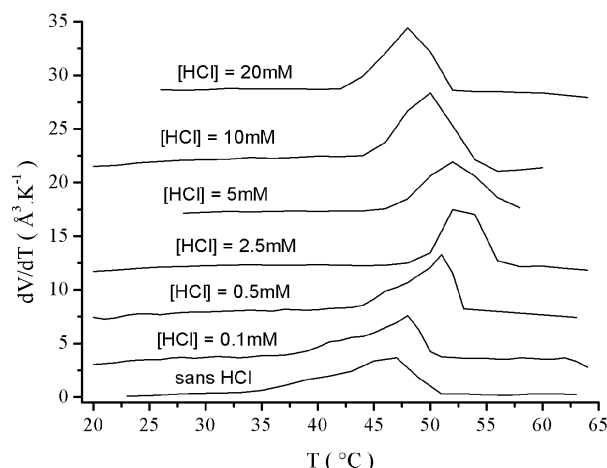
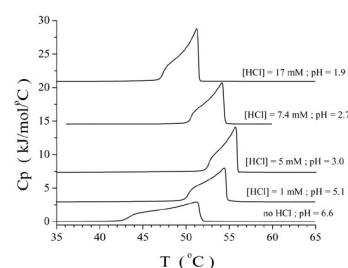


FIG. 3.26: Mesures de densité : influence du pH du milieu (quantité d'acide HCl ajoutée) sur la transition de fusion des chaînes pour des suspensions de vésicules facettées ( $r=0.60$  ;  $C=0.4\%$ ). On remarque la similitude de ces courbes avec celles obtenues en calorimétrie (voir figure 3.12 rappelée en marge). Par soucis de lisibilité, les courbes ont été décalées les unes par rapport aux autres.



Comme le suggère Heimburg et col. [65, 141], il est possible d'aller plus loin dans les comparaisons et de relier les variations de capacité calorifique  $\Delta C_p$  observées au cours de la transition de fusion des chaînes aux variations de compressibilité adiabatique  $\kappa_{s,m}$  de la membrane. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps au cours de cette thèse de mener jusqu'au bout cette étude acoustique, et donc nous n'avons pas eu suffisamment de résultats pour confronter les résultats expérimentaux au modèle proposé par Heimburg et col.

### Viscosité

Le fait de travailler sur des échantillons dilués nous permet d'étudier d'autres caractéristiques macroscopiques de la solution, telle que la viscosité. En effet, il existe des phases lipidiques présentant des changements drastiques de viscosité au moment de la transition de phase [140]. Existe-t-il une analogie avec notre système ?

Sur la figure 3.27 l'évolution de la viscosité d'une suspension de vésicules facettées ( $r=0.60$  ;  $C=0.5\%$ ) en fonction de la température est reportée. Cette figure amène deux commentaires. D'une part, la viscosité de l'échantillon augmente très nettement durant la fusion des chaînes, traduisant l'apparition de "connexions" durant la transition de phase. Par ailleurs, la viscosité en fin de transition est légèrement moins élevée que celle initiale, ce qui s'explique soit par une diminution du rayon moyen des vésicules, soit par la diminution de la rigidité de la bicouche du fait de la fluidification des chaînes [130]. Le deuxième point remarquable de cette figure est la coïncidence que l'on observe entre l'évolution de la viscosité et la courbe  $C_p(T)$  : même températures limites, même allure de courbe. Ceci indique clairement une relation directe entre "l'interconnexion" de la microstructure considérée et la fusion partielle des chaînes.

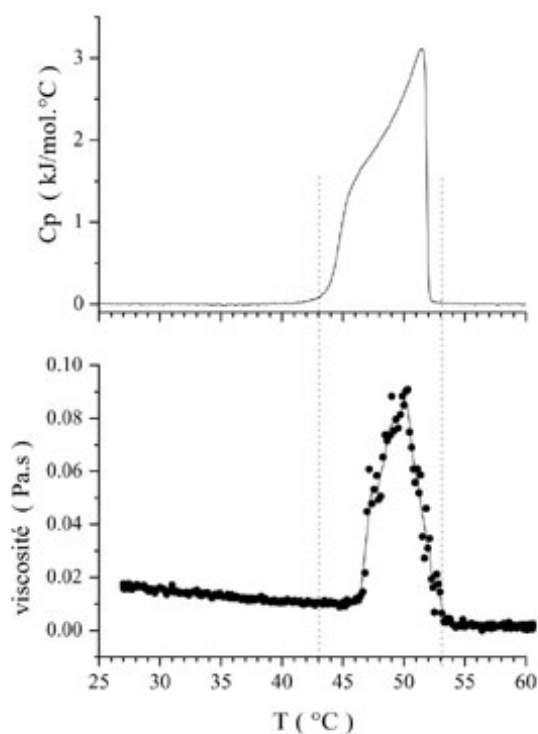


FIG. 3.27: Comparaison de l'évolution de la capacité calorifique et de la viscosité au cours de la transition de phase d'une suspension de vésicules facettées ( $r=0.59$ ;  $C=0.1\%$ ). La courbe sur la figure  $\eta(T)$  est là pour guider la lecture.

Une dernière observation concerne l'évolution de ce maximum de viscosité selon l'environnement ionique du milieu. Nous avons effectué les mêmes mesures pour des solutions de vésicules placées en milieu acide afin de connaître l'influence de la salinité sur la phase intermédiaire. Il s'est avéré impossible de mesurer un maximum de viscosité pour ces solutions acidifiées. Cette observation est à rapprocher du rétrécissement de la largeur de la transition de phase. La salinité influence donc la stabilité de la phase intermédiaire.

### Commentaire

Dans ce paragraphe, nous avançons quelques arguments concernant les caractéristiques de cette phase intermédiaire. Pour cela, imaginons quels peuvent être les différents changements structuraux intervenant au cours de la fusion des chaînes alkyl de vésicules de tensioactifs. Sur la figure 3.28 trois schémas sont proposés.

- (a) L'état intermédiaire est une suspension de vésicules ayant des chaînes alkyl soit toutes fluides, soit toutes gelées. Un tel mécanisme pourrait être envisagé si le paramètre prédominant était la taille des vésicules, et donc si la température de fusion était contrôlée par la courbure de la bicouche [156, 157, 9]. Malheureusement, ce mécanisme ne peut en aucun cas expliquer l'augmentation de viscosité au cours de la transition.

- (b) La fusion des chaînes alkyl s’effectue partiellement sur une même bicouche et celle-ci présente des domaines de chaînes fluides et des domaines de chaînes gelées. Dans ce cas, l’augmentation de la viscosité s’expliquerait par l’attraction mutuelle qui pourrait s’établir entre les zones "fondues" de vésicules voisines.
- (c) Le troisième mécanisme proposé repose également sur l’existence de domaines de chaînes fluides et de domaines de chaînes gelées, mais cette fois ci, pour expliquer le maximum de viscosité, les vésicules se réorganiseraient et établiraient des interconnexions entre elles. Il existe dans la littérature un bon nombre de références sr l’observation de vésicules comportant à la fois des chaînes alkyl gelées et fluides. Celles-ci ont été observées directement par microscopie à contraste de phase

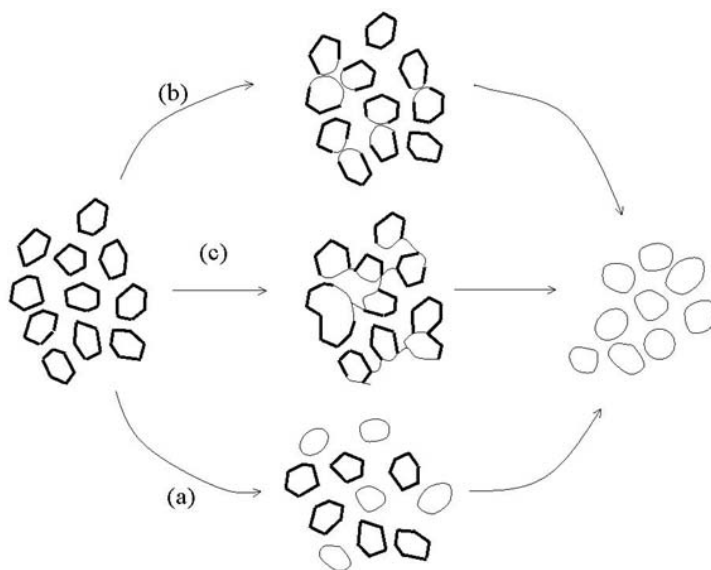
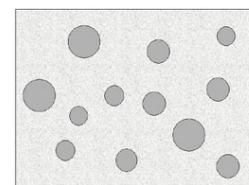


FIG. 3.28: Proposition de phases intermédiaires

Interprétons la nature de cette phase intermédiaire en termes plus généraux, à savoir ici en terme de phase éponge. Du point de vue de la microstructure, un empilement de bouts de membranes peut s’organiser suivant trois "phases" différentes. Celles-ci se caractérisent également en terme de connexions [167, 8]. En absence d’interconnexion, on parle de vésicules. En présence d’interconnexions, on parle alors de phase éponge, symétrique ou asymétrique. Cette phase est isotrope à grande échelle. Il est possible de caractériser ces trois microstructures en définissant le paramètre d’ordre  $\psi$  :  $\psi$  est la rapport des volumes intérieur et extérieur d’une membrane pour une dispersion de vésicules (voir figure 3.29, ou des volumes à gauche et à droite d’une membrane pour une phase éponge).

La transition d’une suspension de vésicules vers une phase éponge se réalise lorsque la limite de percolation est atteinte, à savoir pour un paramètre d’ordre de 0.12. La valeur du paramètre d’ordre dans le cas étudié ici est évalué ci-après :

$$\frac{\psi}{C} \sim \frac{R}{d}$$



$$\psi = \frac{V_{in}}{V_{out}}$$

FIG. 3.29: Définition du paramètre d’ordre  $\psi$  dans le cas d’une suspension de vésicules

avec  $R$  rayon des vésicules,  $d$  épaisseur de la membrane et  $C$  fraction volumique de vésicules. Dans notre cas, cela donne :

$$\psi \sim \frac{1}{410^{-3}} 10^{-3} \sim 0.25$$

Dans la marge, nous avons repris les figures d'un modèle mettant en évidence le passage continu d'une phase éponge à une suspension de vésicules en jouant sur le nombre de connexions [167].

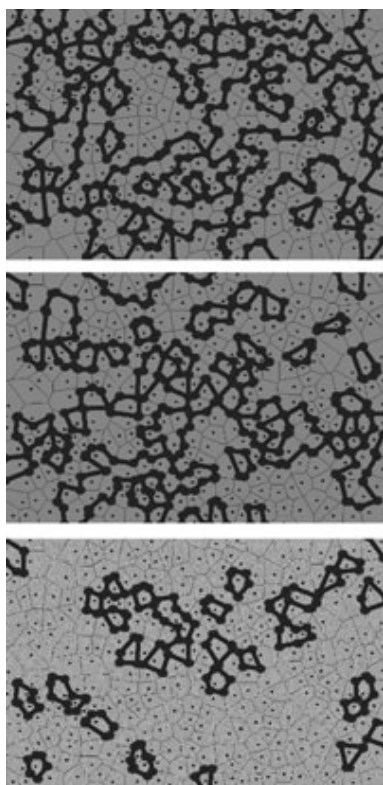


FIG. 3.30: Transition régulière d'une phase éponge (haut) à une suspension de vésicules (bas) en diminuant le nombre de connexions dans le cas d'un modèle à 2 dimensions[167]

Il est difficile de trancher entre les deux derniers mécanismes proposés pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces deux mécanismes ont des exemples dans la littérature. Par exemple, le cas des transitions de la DMPG est intéressant. En présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  polluants, les observations par microscopie à contraste de phase [136, 137] montrent une coexistence de chaînes fluides et de chaînes gelées sur une même vésicule. Ces observations sont rendues possible par le fait que les vésicules de DMPG sont facettées à température ambiante, et au cours de la transition elles se déforment et présentent des zones sur lesquelles la membrane est courbe (chaînes fluides) et des zones pour lesquelles la membrane est plane (rigidité due aux chaînes gelées). Par contre, en absence d'ions résiduels, les conclusions sont différentes. Il a été observé par cryofracture que la phase intermédiaire était une phase continue (connectée) présentant des domaines fluides et gelés [140]. La DMPG n'est pas le seul exemple de la littérature. Dans le cas de phospholipides tels que la DTPC, DMPC et DPPC, la microscopie de fluorescence sur ces systèmes en présence d'un chromophore sensible à l'état des chaînes alkyl a prouvé la coexistence de chaînes gelées et fluides sur les vésicules [6]. Ces vésicules restent fermées mais se déforment et présentent une forme polygonale au cours de la transition de fusion des chaînes. Les mêmes observations ont été menées sur des vésicules contenant un mélange de DLPC et DPPC [95]. Ainsi, ce troisième mécanisme (c) est-il envisageable pour des systèmes comportant un ou plusieurs surfactants.

Les deux mécanismes (b) et (c) introduisent une modification de courbure au cours de la transition. Ce changement structural est attribué à une augmentation de la compressibilité tout au long de la fusion des chaînes. Or, il existe une correspondance entre la compressibilité et la transition de phase [65]<sup>9</sup>, et celle-ci est largement dépendante des interactions entre le solvant et les têtes polaires [66]. Ainsi, par augmentation de la force ionique, ces interactions sont modifiées et l'aspect de la transition également. D'après le modèle développé par Schneider et col [140], une augmentation de la charge de surface tend à accroître l'énergie de courbure des phases avant et après fusion des chaînes, ce qui tend à déstabiliser la phase intermédiaire et donc à diminuer la largeur de la transition.

### 3.4.4 Conclusion sur l'étude thermodynamique

La première observation que nous avons pu faire durant cette étude concerne le type de transition observée dans ce système de catanionique : selon le rapport molaire de l'échantillon, la transition de fusion des chaînes est franche ou étalée sur plusieurs degrés et semble comporter plusieurs étapes.

<sup>9</sup>Cette correspondance sera d'ailleurs largement développée lors de l'étude de la rigidité de la bicouche par suivi de la vitesse de propagation d'ondes ultra sonores dans une suspension de vésicules (chapitre 5)

Concernant les transitions en plusieurs étapes, le rapport molaire s'est avéré avoir une influence importante (présence d'une transition fine à 34°C pour  $r$  proche de 0.5 par valeur supérieure) mais la même transition large semble avoir été observée. L'étude des caractéristiques de cette phase intermédiaire a permis de montrer que les chaînes fondent progressivement et que, à tout moment dans un large domaine de températures, l'état intermédiaire est caractérisé par une coexistence en équilibre thermodynamique de chaînes gelées et de chaînes fluides. Par ailleurs, l'étude rhéologique d'échantillons dilués a montré qu'il s'établissait des interconnexions au cours de la transition. Enfin, la salinité est un paramètre important à prendre en compte pour expliquer la stabilité thermodynamique de la bicouche puisque celle-ci réduit la largeur de la transition de phase du fait de la déstabilisation de la phase intermédiaire via les interactions entre le solvant et les têtes polaires.

Pour conclure sur cette étude, il serait intéressant de citer deux références qui ont montré que le mécanisme de fusion des chaînes dépendait à la fois des interactions entre têtes polaires et des interactions entre chaînes. Les études par spectroscopie IR de Mantsch et col sur des mélanges C11COOH/C11COO<sup>-</sup> [106] et par diffusion de neutron aux petits angles de Riske et col sur la DMPG [135], ont montré que le profil de la capacité calorifique pouvait être le résultat de deux étapes successives : la dissociation des têtes polaires qui donnerait un premier maximum dans la courbe Cp(T) suivi d'une fusion des chaînes alkyl qui donnerait la suite de la courbe Cp(T). Les travaux de Mantsch sur un mélange acide carboxylique-carboxylate sont très clairs à ce sujet puisqu'il est possible d'étudier d'une part les différents environnements des têtes polaires via les vibrations entre 1550 et 1700 cm<sup>-1</sup>, et d'autre part l'état des chaînes alkyl via les vibrations à 2849 cm<sup>-1</sup> (chaînes gelées) et à 2855 cm<sup>-1</sup> (chaînes fluides).





## Chapitre 4

# Organisation latérale des deux tensioactifs

Au chapitre 2, nous avons étudié la charge de surface de la membrane de catanionique. Dans ce chapitre, nous allons maintenant nous intéresser à un deuxième point concernant l'état de surface des membranes de catanionique : l'éventuelle présence d'une organisation latérale des tensioactifs. En effet, il est évident que les tensioactif anionique et cationique s'associent pour former des dimères, mais qu'en est-il de l'organisation de ces dimères les uns par rapport aux autres ?

Les spectres de diffusion WAXS (voir page 29) ont permis de montrer que les chaînes alkyl se répartissent sur un réseau hexagonal : le pic fin et intense observé vers  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  pour des structures à chaînes gelées caractérise un empilement hexagonal des chaînes alkyl. Cependant, nous ne savons pas s'il existe une répartition privilégiée des têtes ioniques. Dans ce paragraphe, nous décrivons donc une expérience réalisée dans le but de répondre à cette question.

La coexistence de deux ordres différents a été envisagé par Mouritsen[78]. Il a appelé "lo" les phases de phospholipides pour lesquelles les têtes sont fluides et les chaînes rigides, et "ol" l'inverse. Des indices de la réalité de cette coexistence de deux ordres différents existent en présence de cholestérol[115] mais à notre connaissance, il n'y a aucune donnée structurale directe démontrant par diffraction cette coexistence. Cette étude trouve quelques analogies dans la littérature : les mêmes questions d'organisation 2D sur réseau soumise à certaines contraintes se posent sur des systèmes différents. Citons par exemple les études de répartition de spins "up" ou "down" sur des réseaux triangulaires qui conduisent à des transitions ferromagnétique-antiferromagnétique en fonction de la température [123, 122, 126] ou de la composition des systèmes [55] (l'un des composants imposant un ordre antiferromagnétique à grande distance). Un autre problème intéressant concerne l'adsorption de molécules sur des surfaces possédant des sites d'adsorption de taille différente à celle des molécules et qui conduit à l'apparition de réseaux plus ou moins réguliers [149].

## 4.1 Expérience

### 4.1.1 Principe de l'expérience

#### Principe

L'expérience décrite par la suite est une expérience de diffusion de neutron réalisée sur des échantillons composés d'acide myristique deutéré  $C_{13}D_{27}COOH$  et d'hydroxyde de cétyltriméthylammonium hydrogéné en solvant  $D_2O$ . L'intérêt de tels mélanges est que l'un des tensioactifs possède le même contraste que le solvant. Ainsi, en diffusion de neutron, seules les chaînes hydrogénées (et donc le CTAOH) diffuseront. Il est alors possible de voir, via le spectre de diffusion résultant, s'il existe une organisation particulière du tensioactif cationique. Autrement dit, en changeant le contraste des chaînes alkyl, nous pouvons suivre par diffusion de neutron s'il existe une organisation à grande distance des têtes ioniques.

Prenons à titre d'exemple le cas particulier d'un mélange de rapport molaire de  $1/3$  ou  $2/3$ . Il est alors possible de répartir de façon tout à fait régulière les deux tensioactifs sur un réseau hexagonal de maille  $a$ . Le tensioactif en défaut forme alors un réseau hexagonal de maille supérieure  $b = \sqrt{3}a$ , comme dessiné sur la figure 4.1. La distance caractéristique de notre système est la distance  $d$  entre voisins qui s'exprime en fonction de la maille  $a$  du réseau :  $d_{cc} = \frac{2}{\sqrt{3}a}$ .

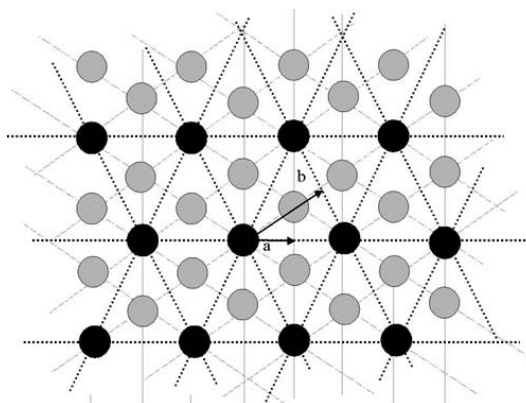
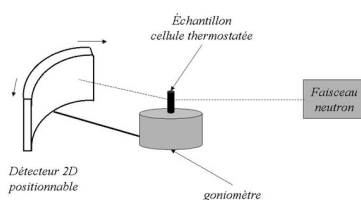


FIG. 4.1: Répartition ordonnée d'un mélange binaire de rapport  $1/3$  (ou  $2/3$ ) sur un réseau hexagonal. Le composé en défaut se répartit sur un réseau de maille  $b = \sqrt{3}a$ .

L'existence d'une organisation à grande distance dépendra de la portée des interactions électrostatiques : si celle-ci est faible, il y a peu de chance d'observer un "super réseau", tandis que si la portée est grande, tous les tensioactifs interagissent et s'organisent en conséquence.

#### Mode opératoire

Les mesures de diffusion de neutron ont été réalisées sur la ligne D16 de l'ILL (Grenoble). Cette ligne est particulièrement adaptée à l'étude des intensités diffusées dans une gamme intermédiaire de vecteurs de diffusion  $q$ . Par intermédiaire, on entend des valeurs qui ne sont ni associées à l'organisation atomique (domaine cristallographique), ni à l'organisation des agrégats (domaine dit "des petits  $q$ "). Typiquement, il s'agit de la gamme  $0.1$  à  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans notre cas, la longueur d'onde choisie est de  $4.54 \text{ \AA}$ , la résolution  $\frac{\delta\lambda}{\lambda}$  étant de  $1\%$ .



D'un point de vue pratique, l'expérience se déroule de la façon suivante. L'échantillon est mis dans une cuve cylindrique en quartz (diamètre intérieur de 5mm, hauteur de 5cm) positionnée sur un goniomètre qui permet de réaliser une surface horizontale. L'ensemble est thermostaté par une circulation d'eau. L'échantillon est ensuite centré sur le faisceau de neutron (largeur 3mm, hauteur 3cm) : un laser simule le faisceau de neutron et par observation des réflexions sur la cuve nous centrons l'échantillon sur le faisceau. L'intensité du faisceau diffus est mesurée à l'aide d'un détecteur à fils. Les mesures sont effectuées entre un angle  $\theta$  (position du détecteur vis à vis du faisceau incident) de  $6^\circ$  et de  $120^\circ$ .

Le traitement des données s'effectue en plusieurs étapes :

- élimination des lignes défectueuses du détecteur (fils endommagés et mesures trop proche du faisceau transmis)
- regroupement du spectre 2D pour obtenir un spectre linéaire (il s'agit principalement de sommer les données verticalement en tenant éventuellement compte d'une déformation géométrique de la tache de diffusion projetée sur le détecteur plan)
- soustraction de l'intensité diffusée par la cuve vide et par le solvant

Les différentes étapes du traitement sont regroupées sur la figure 4.2. La soustraction de l'intensité diffusée brute (courbe supérieure noire) par l'eau lourde (courbe bleue) et par la cuve vide (courbe grise) a été effectuée de façon manuelle, c'est à dire de telle sorte que l'intensité finale (courbe rouge) présente une fin de courbe horizontale (plus de contribution du solvant ni de la cuve).

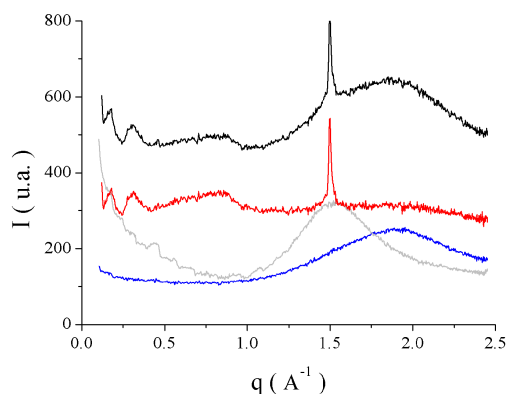


FIG. 4.2: Illustration du traitement des données pour obtenir l'intensité diffusée par un échantillon ( $r=0.55$ ,  $C=13\%$ ) : (noir) intensité brute, (bleu) eau lourde, (gris) cuve vide, (rouge) intensité diffusée par l'échantillon obtenue par soustraction.

## Résultats bruts

Sur la figure 4.3 sont reportés les spectres de diffusion de neutron obtenus sur des échantillons partiellement deutérés (CTAOH-C13D27COOH-D<sub>2</sub>O).

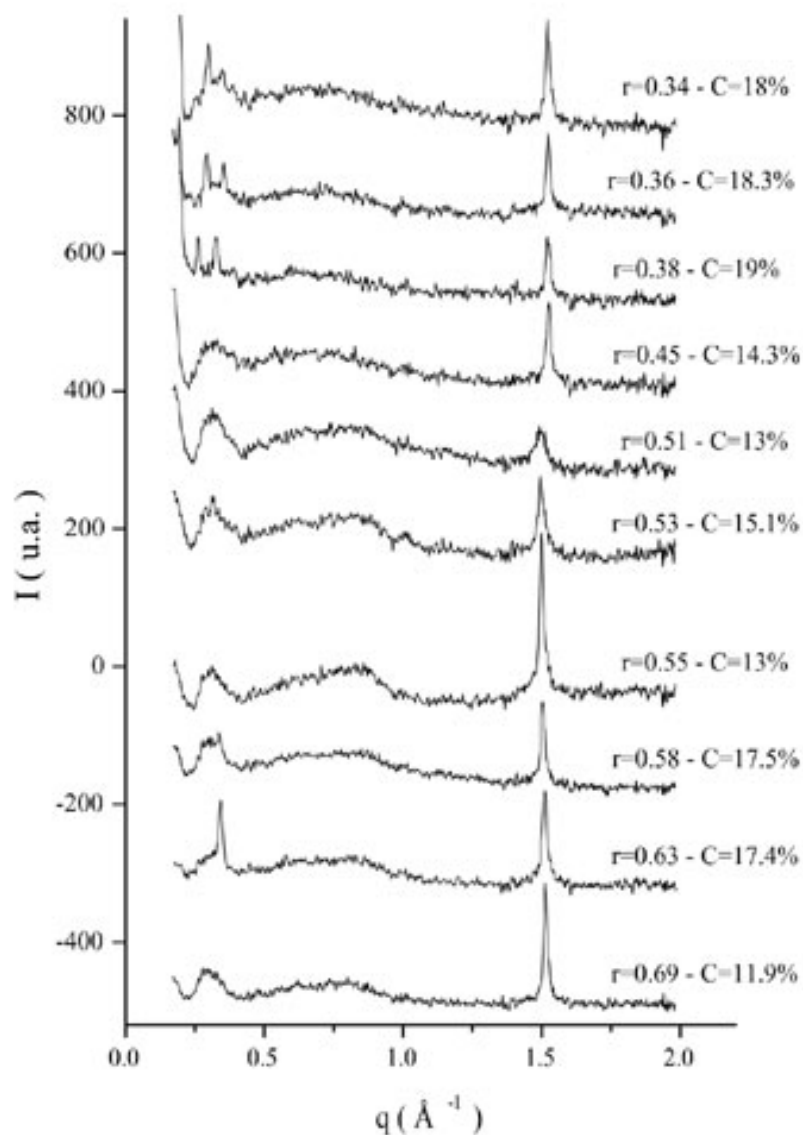


FIG. 4.3: Spectres de diffusion de neutron (ligne D16, ILL, Grenoble) obtenus sur des échantillons CTAOH-C13D27COOH-D<sub>2</sub>O. Le pic à  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  correspond au réseau hexagonal des chaînes alkyl tandis que la bosse large et diffuse vers  $0.85 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\frac{1.5}{\sqrt{3}}$ ) traduit les corrélations à plus longue portée. Les pics que l'on observe aux faibles valeurs de  $q$  correspondent aux ordres supérieurs de la corrélation entre bicouches (période  $D^*$  de répétition). Les oscillations visibles vers  $0.2\text{-}0.5 \text{ \AA}^{-1}$  correspondent au facteur de forme de la bicouche.

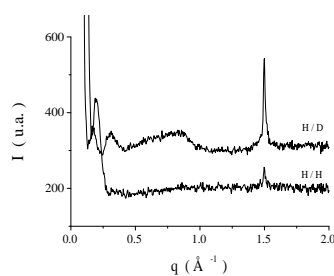


FIG. 4.4: Comparaison des spectres de diffusion de neutron (Ligne D16, ILL, Grenoble) obtenus dans le cas d'un échantillon non deutéré, noté H/H, et pour le même échantillon deutéré, noté H/D ( $r = 0.63$ ;  $C = 17.4\%$ ). On note l'absence de bosse dans le premier cas.

Pour chacun des échantillons, on retrouve le pic de corrélation des premiers voisins à  $q \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  précédemment observé en diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS). Cette valeur confirme la valeur de la surface polaire par chaîne de  $20 \text{ \AA}^2$  rediscutée plus loin. On observe par ailleurs une large bosse diffuse autour de  $0.85 \text{ \AA}^{-1}$ . Celle-ci traduit les interactions à plus longue portée entre les tensioactifs de même signe. En effet, si on compare les spectres obtenus dans le cas d'échantillons non deutéré et deutéré (voir la figure 4.4), on se rend compte que si les deux tensioactifs ne sont pas distincts la bosse n'apparaît pas.

La ligne D16 que nous avons exploitée à l'ILL nous permet d'accéder à une large gamme de vecteurs de diffusion, entre  $0.03$  et  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur la figure 4.5

nous reportons une courbe de diffusion obtenue sur D16 pour un échantillon partiellement deutéré ( $r=0.38$  ;  $C=19\%$ ). La représentation log-log nous permet de mettre en évidence toutes les informations auxquelles nous avons accès.

- Dans le domaine des petits vecteurs de diffusion, nous voyons une série de pics que nous noterons  $q_{00n}$  (avec  $n$  variant de 1 à 9 sur notre exemple et mis en évidence par des flèches mauve). Ils caractérisent le facteur de structure perpendiculaire au plan de la membrane, noté plus loin  $S(q_{\perp})$ .
- Dans le domaine "cristallographique", à grande valeur de vecteur de diffusion, nous observons un pic fin vers  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$  (flèche verte sur la figure) caractéristique de l'empilement des chaînes alkyl. La position de ce pic nous permet de remonter à la distance entre premier voisin de la membrane.
- En rouge sur la figure, nous avons reporté le facteur de forme d'un cylindre, géométrie que nous adopterons par la suite pour modéliser les tensioactifs. Ce facteur de forme ne présente pas de caractéristiques aisées à distinguer sur notre spectre de diffusion.
- Dans le domaine des petits vecteurs de diffusion, nous observons des oscillations (vers  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) qui traduisent l'empilement des tensioactifs sous forme d'une membrane d'épaisseur donnée. La courbe en bleu est une modélisation du facteur de forme d'un plan infini d'épaisseur fixe (ici  $28 \text{ \AA}$ ).

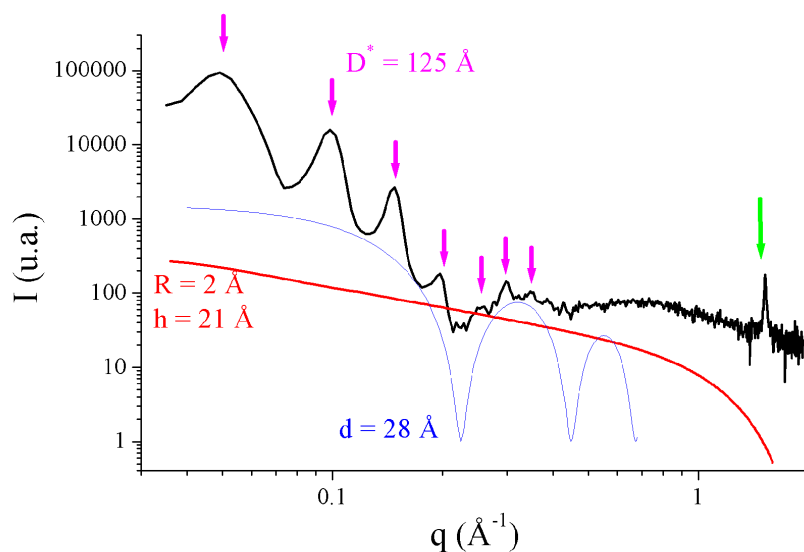


FIG. 4.5: Spectres de diffusion de neutron (ligne D16, ILL, Grenoble) obtenus pour un échantillon CTAOH-C13D27COOH-D<sub>2</sub>O ( $r=0.38$  ;  $C=19\%$ ) en échelle log-log. Les pics que l'on observe aux faibles valeurs de  $q$  correspondent au facteur de structure perpendiculaire à la membrane (associés à une période  $D^*$  de répétition de  $125 \text{ \AA}$ ). Les oscillations visibles vers  $0.2-0.5 \text{ \AA}^{-1}$  correspondent au facteur de forme de la membrane. Le facteur de structure dans le plan de la membrane présente deux caractéristiques : un pic fin (flèche verte) et une bosse diffuse vers  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le domaine de vecteurs de diffusion que nous allons nous efforcer d'analyser est la gamme  $0.5$  à  $2 \text{ \AA}^{-1}$  caractéristique du facteur de structure dans le plan de la membrane et que nous noterons par la suite  $S(q_{//})$ .

### Analyse des échantillons

Du point de vue pratique, nous avons essayé de travailler avec des échantillons les plus monophasiques possible, afin d'éviter toute erreur d'interprétation par

la suite du fait de la présence d'une phase "parasite". Comme tous ces échantillons se situent dans les domaines de phase lamellaire, il est possible de contrôler que la phase est pure en comparant la période de répétition  $D^*$  (mesurée à l'aide de la répartition des différents ordres de diffusion sur les spectres de diffusion obtenus sur la ligne D22 de l'ILL) de la lamelle à celle attendue par la théorie. Sur la figure 4.6, nous avons reporté deux spectres de diffusion caractéristiques des phases lamellaires étudiées. Nous pouvons remarquer que la finesse des pics de diffusion est différente dans le cas d'une phase  $L_{\beta}^+$  ou  $L_{\beta}^-$ .

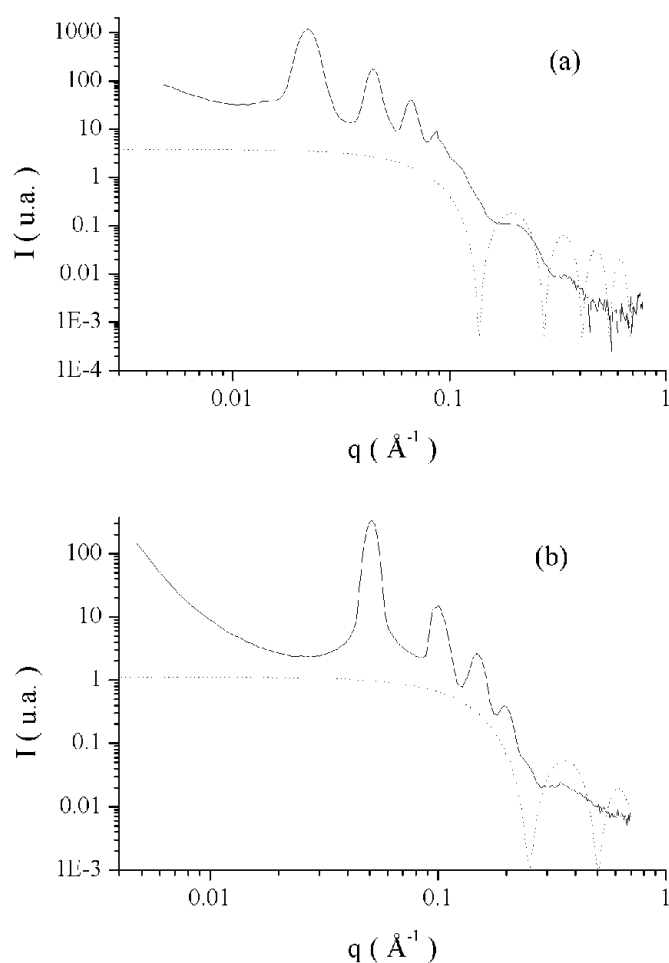


FIG. 4.6: Spectres de diffusion de neutron (ligne D22, ILL, Grenoble) obtenus pour deux échantillons CTAOH-C13H27COOH-D<sub>2</sub>O. Les courbes en pointillé correspondent au facteur de forme calculé pour un plan infini d'épaisseur  $d$ . (a)  $r=0.53$ ;  $C=15.1\%$ ;  $d=46\text{\AA}$  (b)  $r=0.38$ ;  $C=19.1\%$ ;  $d=25\text{\AA}$

Dans les tableaux suivants 4.1 et 4.2 sont reportées les caractéristiques des échantillons deutérés et non deutérés employés. La difficulté d'une telle préparation est que les échantillons sont très visqueux et que l'acide myristique est très lent à se solubiliser dans l'eau.

Comme nous pouvons le constater, ces échantillons ne sont pas totalement monophasiques ( $D_{attendue}^* > D_{exp}^*$ ). Cela a pour conséquence immédiate que la valeur du rapport molaire dans la phase lamellaire est différente de celle de

r	C (%)	$D_{exp}^*$ (Å)	d (Å)	$D_{attendue}^*$ (Å)	$q_{100}$ (Å <sup>-1</sup> )
0.34	18.0	90	29	161	1.523
0.36	18.3	105	28	153	1.523
0.38	19.0	125	28	147	1.521
0.45	14.3	216	28	196	1.520
0.51	13.0	232	51	356	1.495
0.53	15.1	315	50	331	1.495
0.55	13.0	370	52	400	1.499
0.58	17.5	273	-	-	1.503
0.63	17.4	-	48	-	1.510
0.69	11.9	385	52	437	1.510

TAB. 4.1: Données expérimentales concernant les échantillons deutérés employés pour l'expérience de diffusion de neutron. La composition (rapport molaire r et concentration C) des échantillons est connue. L'épaisseur d de la membrane est déterminée par ajustement des minima de l'intensité diffusée (mesurée sur la ligne D22) avec les minima du facteur de forme d'un plan rigide. La période  $D^*$  de répétition est mesurée expérimentalement à partir de la répartition des différents ordres de diffraction mesurés sur la ligne D22. La position du pic de diffusion des premiers voisins  $q_{100}$  est mesurée expérimentalement sur les spectres de diffusion obtenus sur la ligne D16.

r	C (%)	$D_{exp}^*$ (Å)	d (Å)	$D_{attendue}^*$ (Å)	$q_{100}$ (Å <sup>-1</sup> )
0.36	18.4	105	25	136	1.520
0.38	19.1	125	25	131	1.521
0.45	14.8	215	25	169	1.525
0.51	13.0	310	46	354	1.495
0.53	15.1	300	46	305	1.498
0.55	13.1	349	45	344	1.498

TAB. 4.2: Données expérimentales concernant les échantillons non deutérés employés pour l'expérience de diffusion de neutron.



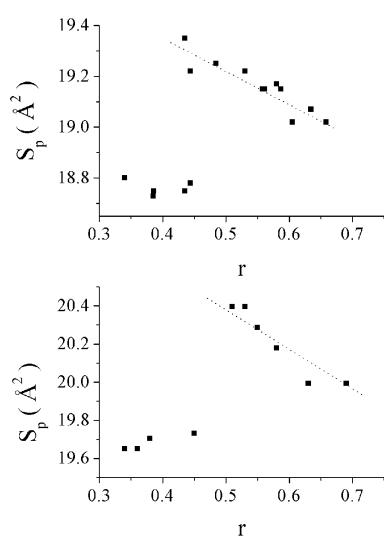


FIG. 4.7: Evolution de la surface par chaîne  $S_p$  en fonction du rapport molaire  $r$ . Graphe supérieure, données de diffusion de rayons X à  $20^\circ\text{C}$  - graphe inférieur, données de diffusion de neutron à  $25^\circ\text{C}$ . Les mêmes évolutions en fonction du rapport molaire sont observées. Les deux séries de valeurs ne se superposent pas en partie à cause de la différence de température.

l'échantillon global<sup>1</sup>. Il nous faudra en tenir compte. Par ailleurs, pour chaque échantillon nous n'avons trouvé qu'une seule valeur de période  $D^*$ . Nous pouvons en déduire que la phase en coexistence est diluée et donc perturbera peu le spectre de diffusion. A partir de ces données, nous pouvons tracer l'évolution de la surface par chaîne en fonction du rapport molaire  $r$ , comme nous l'avons déjà vu au chapitre 1.

En marge la figure 4.7 reprend les mesures du tableau 4.1 ainsi que les valeurs de surface polaire obtenues par diffusion de rayons X. Nous retrouvons bien une surface polaire quasi constante pour des échantillons en excès de CTAOH ( $r < 0.5$ ) pour lesquels les chaînes sont interdigitées, et une surface polaire qui diminue avec le rapport molaire lorsque l'échantillon contient un excès d'acide myristique ( $r > 0.5$ ).

Par contre nous pouvons noter une différence quant à la valeur de la surface polaire : les deux expériences (neutron, rayons X) donnent des surfaces polaires décalées de  $1\text{Å}^2$ . Cette différence peut en partie s'expliquer par la différence de température des deux séries de mesures :  $20^\circ\text{C}$  pour les rayons X contre  $25^\circ\text{C}$  pour les neutrons. Or nous avons que le coefficient de dilatation thermique latéral de la bicouche est de  $0.044\text{Å}^2\cdot\text{K}^{-1}$ . Ainsi, une différence de  $5^\circ\text{C}$  induit une expansion de  $0.2\text{Å}^2$  de la surface polaire.

Nous retrouvons également deux ordres de grandeur pour les épaisseurs des bicouches (valeurs  $d$  des tableaux 4.1 et 4.2). En excès de CTAOH, les chaînes sont interdigitées et nous mesurons une épaisseur de l'ordre de  $25\text{-}28\text{Å}$ , tandis qu'en excès de  $\text{C13COOH}$ , les chaînes sont droites et l'épaisseur est plutôt de l'ordre de  $45\text{-}50\text{Å}$ . La raison principale expliquant l'étalement de ces mesures est la nature de l'échantillon : pour un échantillon deutéré l'épaisseur de la bicouche est supérieure à celle du même échantillon mais sans molécule deutérée.

#### 4.1.2 Etude en température

L'expérience que nous menons est de caractériser l'organisation des deux tensioactifs dans le plan de la bicouche. Ainsi, en absence d'ordre, nous ne devrions pas pouvoir observer de pic intermédiaire vers  $0.85\text{Å}^{-1}$ . A titre de vérification, nous avons donc étudié les spectres de diffraction d'échantillons à des températures supérieures à leur température de fusion de chaînes. Sur la figure 4.8 nous avons sélectionné les intensités diffusées par un échantillon pour deux températures :  $25^\circ\text{C}$  (courbe inférieure) et  $40^\circ\text{C}$  (courbe supérieure).

<sup>1</sup>Les lignes de coexistence dans un diagramme ternaire sont des spinodales et non des binodales.

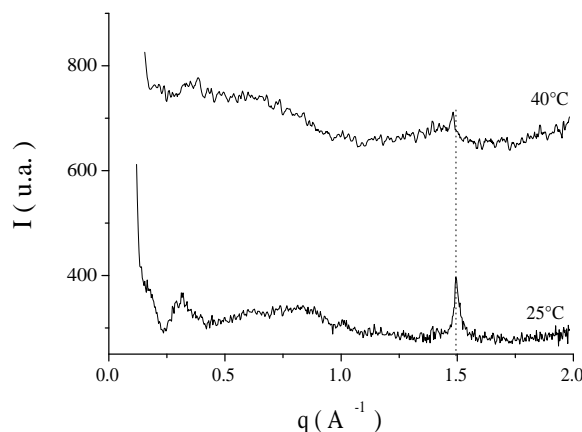


FIG. 4.8: Spectres de diffusion de neutron obtenus sur un échantillon ( $r=0.53$ ;  $C=15.1\%$ ) à deux températures :  $25^{\circ}\text{C}$  (courbe inférieure) et en fin de transition  $40^{\circ}\text{C}$  (courbe supérieure). La bosse diffuse caractéristique de l'ordre des chaînes deutérées centrée à  $0.85\text{\AA}^{-1}$  est estompée.

A  $40^{\circ}\text{C}$  cet échantillon est en fin de transition de fusion des chaînes. Nous voyons que le pic de corrélation des premiers voisins a presque disparu et que la bosse diffuse associée à la corrélation des chaînes deutérées est très estompée<sup>2</sup>.

### 4.1.3 Etude aux temps longs

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre d'introduction décrivant le diagramme de phase de ce système, la plupart des phases lamellaires sont métastables. La phase  $L_{\beta}^{+}$  ( $r < 0.5$ ) évolue rapidement (en quelques heures) vers une phase cristallisée  $L_c$  dont la structure ne semble pas dépendre du rapport molaire  $r$  puisque les pics de diffraction apparaissent aux mêmes positions. Sur la figure 4.9 nous comparons l'intensité diffusée obtenue par diffusion de neutron (courbe inférieure) et par diffusion de rayons X (courbe supérieure). Cette phase  $L_c$  est un cristal hydraté ; les lamelles voisines sont donc corrélées ce qui se traduit par des pics multiples de diffraction.

<sup>2</sup>Nous pourrions observer un ordre liquide même si les chaînes sont fondues et en absence d'organisation sur un réseau hexagonal.

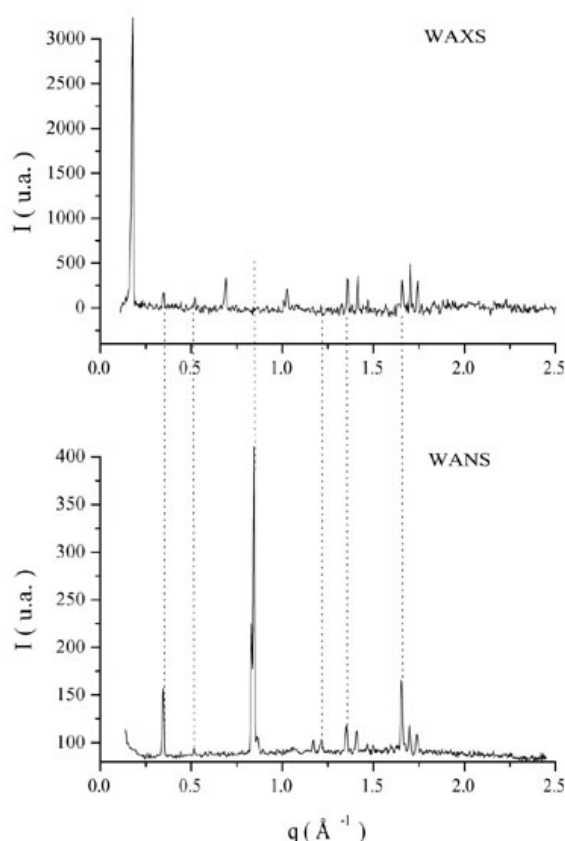


FIG. 4.9: Spectres de diffusion de rayons X (haut) et de diffusion de neutron (bas) obtenus sur une phase cristallisée  $L_c$ . Les positions successives (en  $\text{\AA}^{-1}$ ) des pics de diffraction observés sont : 0.35, 0.52, 0.69, 0.85, 1.03, 1.17, 1.21, 1.35, 1.41, 1.65, 1.70 et 1.74

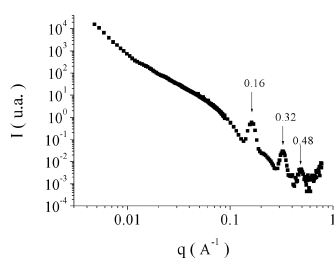


FIG. 4.10: Spectre de diffusion de la phase  $L_c$  obtenu sur D22. Les pics de diffusion sont dans un rapport 1 : 2 : 3 permettant la détermination de la période  $D^* = 38 \text{\AA}$ .

Cette phase  $L_c$  est également observée pour des échantillons initialement issus du domaine de phase lamellaire  $L_\beta^-$ . Ces échantillons sont cependant plus stables et la cristallisation n'apparaît qu'au bout de plusieurs semaines ou plusieurs mois.

En guise d'analyse, je me contenterais de dire que le fait de trouver deux groupes de pics autour de 1.4 et 1.7  $\text{\AA}^{-1}$  peut nous laisser imaginer que les molécules s'organisent suivant une maille orthorhombique de mailles  $\frac{2\pi}{1.4} = 4.5 \text{\AA}$  et  $\frac{2\pi}{1.7} = 3.7 \text{\AA}$ . Par ailleurs, par analyse de spectres aux petits  $q$  obtenus sur la ligne D22 de l'ILL (voir figure 4.10 en marge), nous avons déterminé la période de cette phase cristallisée  $L_c$  : elle est de 38  $\text{\AA}$ .

Nous donnons dans le paragraphe suivant quelques références illustrant l'ampleur du travail que nécessiterait une étude cristallographique complète.

Notre système est assez complexe car il comporte deux molécules et que le mélange ne donne pas forcément une structure cristallographique bien caractérisée. Si on se penche sur la littérature traitant des acides carboxyliques, on se rend compte que déjà là, le nombre de structures formées est important. En particulier, lorsqu'un acide carboxylique est mis en présence d'ions hydroxyde, les molécules peuvent s'organiser sous forme de complexes acide carboxylique-carboxylate. C'est ce qu'on a appelé les "acids soaps" [128]. En présence de NaOH (ou KOH), les acides carboxyliques aliphatiques AH peuvent former des complexes bien définis du point de vue de la stoechiométrie :  $\text{NaHA}_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{A}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{A}_5$  fonction de la longueur de la chaîne

alkyl et du contre ions associé aux ions hydroxyde [104, 103]. Ces structures ont été mises en évidence par diffraction de rayons X et caractérisées également par spectroscopie IR. Dans le cas de l'acide myristique, trois complexes sont connus dans la littérature [161, 106]. Mais les acides carboxyliques peuvent également former des complexes de stoechiométrie indéfinie donnant des structures cristallines orthorhombique ou hexagonale [68]. Pour ce qui est ensuite des structures cristallines associées à des systèmes catanioniques, on trouve par exemple dans la littérature des complexes 3 :1 et 1 :1 pour les systèmes acide carboxylique-alkylamine [91, 92, 146] et des complexes 1 :1 et 1 :2 pour le système acide dodecanephosphonique - hydroxyde de dodecyltriméthylammonium [117].

## 4.2 Etude d'un cas particulier : modélisation à deux sites

En guise de toute première analyse, intéressons nous au cas particulier d'un mélange  $r \sim 0.66$ . Pour ce mélange, nous savons qu'il existe une organisation à grande échelle possible (voir figure 4.1). Si on se base sur le dessin présenté dans le paragraphe précédent, on se rend compte que le pic fin caractérise la maille de taille  $a$  et que la bosse est associée au réseau de maille supérieure  $b = \sqrt{3}a$ , avec  $a = 4.2 \text{ \AA}$ . Nous nous proposons donc ici d'envisager deux cas limites pour ce mélange et d'effectuer pour chacun le calcul exact de son intensité diffusée :

- soit les deux tensioactifs sont répartis de façon totalement aléatoire, ce qui revient à considérer qu'il n'y a aucune raison de favoriser les interactions entre tensioactifs de charges opposées vis à vis des interactions entre tensioactifs de même charge,
- soit le tensioactif en défaut se répartit sur un "super réseau" (pour quelques valeurs discrètes de  $r$  seulement) afin de minimiser l'énergie totale du système, ce qui revient à considérer que les interactions entre tensioactifs de charges opposées sont très favorables vis à vis des interactions entre tensioactifs de même charge.

### 4.2.1 Principe du calcul

Le calcul que nous nous proposons de mener est basé sur un système très simple. Tout d'abord, les tensioactifs sont modélisés par des cylindres homogènes de rayon  $R$  et de hauteur  $h$ . Chaque membrane (épaisseur  $d = 2h$ ) sera considérée comme un empilement ordonné de ces cylindres : sachant que les chaînes alkyl forment un réseau hexagonal, nous imposons une répartition des cylindres sur un réseau hexagonal. Les deux monocouches sont considérées comme totalement décorrélatées : pas de corrélation entre un tensioactif de la monocouche supérieure et le tensioactif juste en dessous.

Enfin, nous pouvons exprimer l'intensité diffusée par une infinité de membranes comme étant la moyenne sur l'orientation du vecteur d'onde  $\vec{q}$  vis à vis de la lamelle du produit de trois termes (pour un spectre de poudre) :

$$I(q) = \langle P(\vec{q}) S(\vec{q}_{\parallel}) S(q_{\perp}) \rangle_{\vec{q}}$$

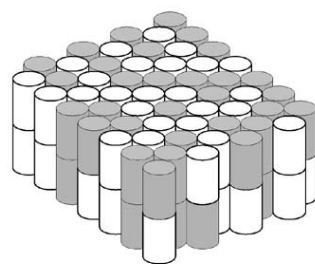


FIG. 4.11: Modélisation de la membrane catanionique : chaque tensioactif est modélisé par un cylindre (hauteur  $h$ , rayon  $R$ ), transparent en terme de rayonnement neutronique pour l'acide myristique, et visible pour le CTAOH.

- $P(\vec{q})$  est le facteur de forme d'un cylindre homogène (contraste  $b_i$ ) de rayon  $R$  et hauteur  $h$ .

$$P(\vec{q}) = (p(\vec{q}))^2$$

$$p(\vec{q}) = \pi R^2 h (b_i - b_{solv}) \frac{\sin(q_{\perp} \cdot h/2)}{q_{\perp} \cdot h/2} \cdot \frac{J_1(q_{\parallel} \cdot R)}{q_{\parallel} \cdot R/2}$$

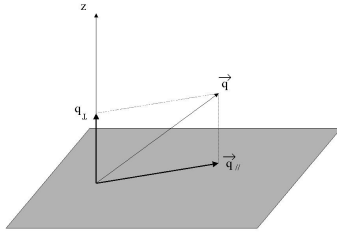
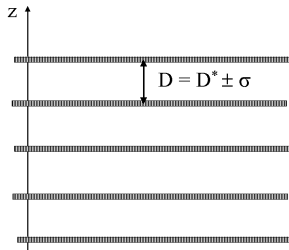


FIG. 4.12: Décomposition du vecteur de diffusion en un terme normal et un terme parallèle à la bicouche.



- $S(q_{\perp})$  est le facteur de structure inter-lamellaire. Nous prendrons comme modèle l'hypothèse para-cristallin : seules les fluctuations en  $z$  sont considérées et elles se propagent de façon corrélée ; on néglige par ailleurs toute fluctuation parallèle à la bicouche (pas de courbure à envisager).

$$S(q_{\perp}) = \frac{1 - \exp(-q_{\perp}^2 \sigma^2)}{1 - 2 \exp(\frac{-q_{\perp}^2 \sigma^2}{2}) \cos(q_{\perp}) + \exp(-q_{\perp}^2 \sigma^2)}$$

$\sigma$  caractérise les fluctuations de position des lamelles. Nous avons ajusté la valeur de telle manière que le nombre d'ordres observés aux petits  $q$  soit de l'ordre de 4 et que les ordres supérieurs ne perturbent pas le signal aux plus grandes valeurs de  $q$  :  $\sigma \sim 60 \text{ \AA}$ .

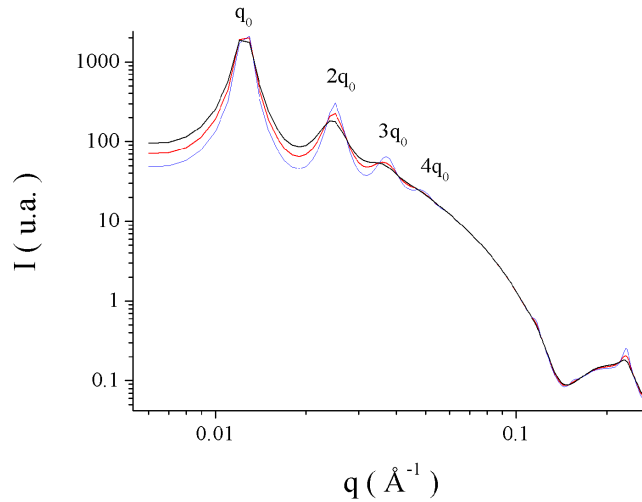


FIG. 4.13: Influence de la valeur de  $\sigma$  sur le nombre d'ordre de diffraction visible aux petits  $q$ . Les trois courbes représentées sont données pour  $\sigma$  valant 50, 60 et 70  $\text{\AA}$ .

En effet, dans les nombreuses expériences de mesure de période  $D^*$  réalisées sur les phases lamellaires, nous observons régulièrement de 3 à 5 ordres de diffraction (voir par exemple la figure 1.15).

- $S(\vec{q}_{\parallel})$  est le facteur de structure dans le plan de la bicouche.

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = \langle s(q) \rangle$$

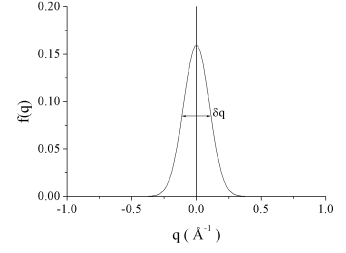
$$= \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_j b_i b_j \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle$$

Nous effectuons la somme sur tous les sites d'un réseau hexagonal. Il faudra ensuite convoluer l'intensité par une fonction d'appareil afin de tenir compte de la résolution du montage. Nous prendrons comme fonction de

convolution une gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\frac{\delta q}{q}=1\%$  :

$$f(q) = \exp\left(-\frac{q^2}{2\delta q^2}\right)$$

$$I(q) = \int I(q')f(q - q')dq'$$



### 4.2.2 Premier cas : désordre total

Décomposons la double somme en un terme  $i=j$  et un terme  $i \neq j$  :

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{1}{N} \left( N \langle b^2 \rangle + \langle b \rangle^2 \sum_{i \neq j} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \right)$$

$$= (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) + \frac{1}{N} \langle b \rangle^2 \sum_i \sum_j \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij})$$

Puis calculons  $\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$  en fonction de  $b_+$  et  $b_-$  les contrastes des tensioactifs cationique et anionique respectivement. Nous aboutissons à :

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = r(1 - r)(b_- - b_+)^2 + (rb_- + (1 - r)b_+)^2 S_{hex}(\vec{q}_{\parallel})$$

où  $S_{hex}$  est le facteur de structure d'un réseau hexagonal 2D, à savoir une somme de Dirac. En effet, le réseau réciproque d'un réseau hexagonal est un réseau hexagonal. Les valeurs des contrastes  $b_+$  et  $b_-$  sont prises égales à 1 et 0 respectivement. En effet, nous travaillons en solvant  $D_2O$ , et donc nous considérons que le contraste de l'eau lourde (essentiellement constituée de deuteron) est identique à celui du tensioactif deutéré. Comme tous les calculs sont basés sur une différence de contraste par rapport au milieu continu qu'est le solvant, le contraste de la chaîne deutérée est nul vis à vis du solvant. Le facteur de structure dans le plan comporte donc deux termes : une constante et une somme de Dirac. Le premier terme donnera, après moyenne sur  $\vec{q}$  et convolution par la fonction d'appareil, un terme diffus, tandis que le second donnera des pics élargis et asymétriques autour des valeurs  $q_i$  sachant que  $q_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}d_{cc}}$ ,  $q_2 = \sqrt{3}q_1$ ,  $q_3 = 2q_1 \dots$ . Sur la figure 4.15, nous avons comparé les figures de diffusion obtenues expérimentalement (figure de gauche) et avec le modèle précédemment décrit (figure de droite) pour lequel nous avons pris  $d=2h=43\text{Å}$ ,  $R=2\text{Å}$  et une distance entre voisins  $d_{cc}=4.8\text{Å}$ . Nous retrouvons bien le pic de corrélation des premiers voisins vers  $1.5\text{Å}^{-1}$  et notons l'absence de bosse diffuse vers  $0.85\text{Å}^{-1}$ .

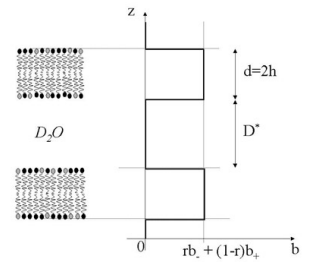


FIG. 4.14: Profil de densité de diffusion

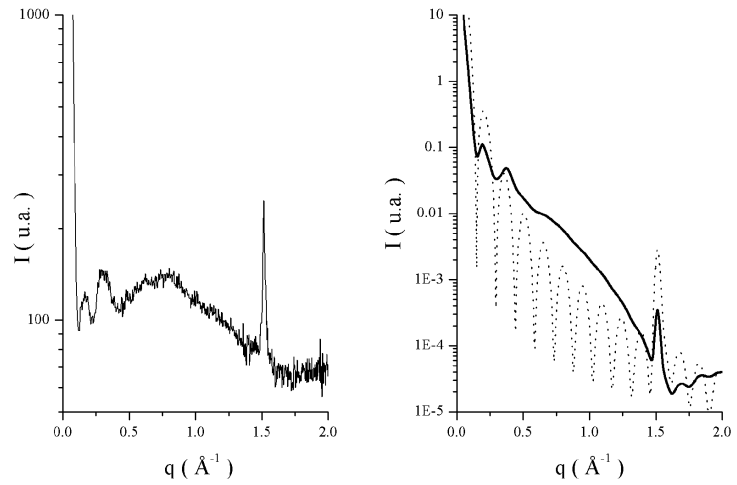


FIG. 4.15: Comparaison de l'organisation latérale des tensioactifs avec une répartition aléatoire. (figure de gauche) spectre de diffusion expérimental d'un échantillon,  $r=0.66$  et  $C=12\%$ . (figure de droite) en trait plein, intensité diffusée obtenue dans le cas d'une répartition aléatoire des deux tensioactifs sur un réseau hexagonal. La courbe en pointillé a été obtenue en prenant un mélange de rapport  $r=1$ , nous permettant de mettre en évidence la contribution du facteur de forme des cylindres. Nous n'avons pas tenu compte d'éventuel bruit de fond qui réduirait l'échelle des intensités.

Nous pouvons donc conclure que ce modèle de répartition totalement aléatoire des deux tensioactifs n'est pas réaliste. Ceci n'est guère surprenant puisque ce modèle prenait comme hypothèse que les interactions entre tensioactifs de même signe ou de signe opposés étaient de même énergie, ce qui n'est évidemment pas le cas.

### 4.2.3 Deuxième cas : ordre à grande distance

Nous supposons ici que le tensioactif en défaut est réparti sur un réseau de maille  $b=\sqrt{3}a$  où  $a$  est la maille du réseau initial. Dans ce cas, nous décomposons l'ensemble des positions en deux sous ensembles  $R_+$  et  $R_-$  : celui des tensioactifs cationiques et celui des tensioactifs anioniques. Par ailleurs, nous supposons que le tensioactif en défaut est le CTAOH.

Calculons alors le facteur de structure dans le plan de la bicouche.

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}_{\parallel}) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \in R} \sum_{j \in R} b_i b_j \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} b_+^2 \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R_+} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) + b_-^2 \sum_{i \in R_-} \sum_{j \in R_-} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \\
 &\quad + b_+ b_- \left( \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R_-} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) + \sum_{i \in R_-} \sum_{j \in R_+} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \right)
 \end{aligned}$$

Sachant que l'on considère un système de dimension infini, on reconnaît dans le premier terme le facteur de structure du réseau hexagonal de maille  $b$  :

$$b_+^2 \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R_+} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) = N_+ b_+^2 S_+$$

De la même manière, on décompose l'ensemble  $R_-$  comme soustraction de  $R$  et  $R_+$ . On utilise des notations simplifiées, i.e. sans écrire le facteur  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij})$ . On obtient alors pour les deuxième et troisième facteurs :

$$b_-^2 \sum_{i \in R_-} \sum_{j \in R_-} = b_-^2 \left( \sum_{i \in R} \sum_{j \in R} + \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R_+} - \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R} - \sum_{i \in R} \sum_{j \in R_+} \right)$$

$$b_+ b_- \left( \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R_-} + \sum_{i \in R_-} \sum_{j \in R_+} \right) = b_+ b_- \left( \sum_{i \in R} \sum_{j \in R_+} + \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R} - 2 \sum_{i \in R_+} \sum_{j \in R_+} \right)$$

Il faut ensuite faire apparaître le facteur de structure  $S_{hex}$  du réseau hexagonal de maille  $a$ , défini par

$$S_{hex} = \sum_{i \in R} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij})$$

Après factorisation en  $S$  et  $S_+$ , nous obtenons la relation finale :

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = \frac{N_+}{N} (b_+ - b_-)^2 S_+ + b_- (b_- + 2 \frac{N_+}{N} (b_+ - b_-)) S_{hex}$$

Nous avons ainsi fait apparaître la contribution des deux réseaux de maille  $a$  et  $b = \sqrt{3}a$  dans l'expression du facteur de structure  $S(\vec{q}_{\parallel})$ . Une fois le calcul complet mené (moyenne de poudre puis convolution par une fonction d'appareil), nous verrons donc apparaître deux pics de diffraction aux positions  $\frac{2\pi}{a}$  et  $\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$ . Sur la figure 4.16 nous avons reporté les intensités diffusées obtenues expérimentalement (figure de gauche) et pour le modèle précédemment décrit (figure de droite). Afin de bien mettre en évidence l'influence de la convolution par une fonction d'appareil, nous avons représenté sur la figure 4.16 de droite, l'intensité diffusée avant (trait pointillé) et après convolution (trait plein). Nous voyons que la convolution tend bien à élargir les pics de diffraction, mais nous remarquons surtout qu'il nous est impossible d'élargir le pic situé à  $\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$  tout en conservant un pic fin à  $\frac{2\pi}{a}$ . Ainsi, le modèle décrit ici n'est pas adapté au système étudié.

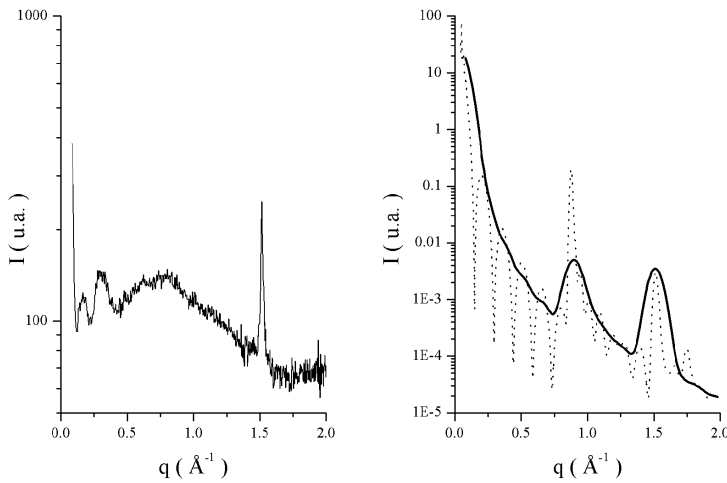
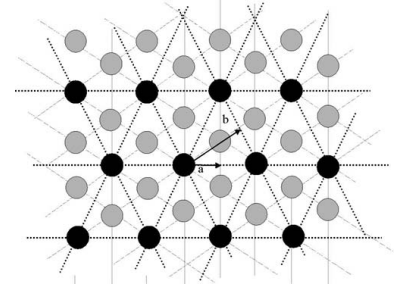


FIG. 4.16: Comparaison du spectre de diffusion expérimental d'un échantillon ( $r=0.66$ ;  $C=12\%$ ), figure de gauche, avec une répartition "idéale" des deux tensioactifs sur un réseau hexagonal, figure de droite.



### 4.3 Etude du cas intermédiaire : l'ordre liquide

Nous venons dans le paragraphe précédent de présenter deux modèles très particuliers dans le cas d'un mélange de rapport molaire  $r=0.66$ . Il est apparu que ni le cas d'une organisation totalement aléatoire, ni le cas d'une organisation à très grande distance ne correspondent au système réel. Nous pouvons dire qu'il existe une sorte d'ordre "liquide" en ce qui concerne la répartition des tensioactifs au sein de la membrane. C'est ce que nous nous proposons de montrer dans la suite.

#### 4.3.1 Modélisation Monté Carlo

Le programme Monte Carlo qui va nous permettre d'étudier l'organisation locale des deux tensioactifs est basé sur les mêmes hypothèses que précédemment à savoir que les tensioactifs sont modélisés par des cylindres de contraste homogène et qu'ils sont répartis sur un réseau hexagonal qui traduit l'empilement des chaînes alkyl. Dans le cas de la phase lamellaire  $L_{\beta}^{-}$ , les chaînes ne sont pas interdigitées. Nous considérerons que chaque monocouche est un empilement de cylindres et que les deux monocouches sont totalement décorrélées. Dans le paragraphe sur l'organisation locale des têtes, nous avons montré que l'acide myristique est en fait un acide faible et que la part des groupes COOH qui restent protonés est non négligeable. Le programme considère ainsi trois types de tensioactifs :  $CTA^{+}$ ,  $C13COO^{-}$  et  $C13COOH$ .

Les seules interactions considérées sont de nature électrostatique : répulsives entre espèces de même signe, attractives entre espèces de signes opposés et nulles avec une espèce non chargée. Cela revient à considérer la répartition de deux espèces chargées  $+1$  et  $-1$  sachant que tous les sites ne sont pas occupés (en fait occupés par des espèces neutres). Pour déterminer l'expression du potentiel électrostatique, on considère la géométrie suivante : une charge  $z_i$  est placée à la frontière entre deux demi-espaces de constante diélectrique  $\epsilon$  et  $\epsilon'$ , sachant que dans notre cas,  $\epsilon$  vaut 80 (eau) et  $\epsilon'$  vaut 0 (huile). La résolution de l'équation de Poisson Boltzmann sans sel pour ce système nous permet d'exprimer le potentiel électrostatique  $\varphi_i(z, r)$ , où  $z$  est la distance au plan de discontinuité et  $r$  est la distance projetée sur le plan de discontinuité. Un développement limité de  $\varphi_i$  pour  $z=0$  nous donne les expressions suivantes de  $\varphi_i$  :

$$\varphi_i = \frac{2z_i L_B}{r} 9 \left( \frac{L_{GC}}{r} \right)^4 \quad \text{si } r \gg L_{GC}$$

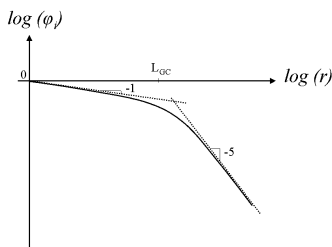
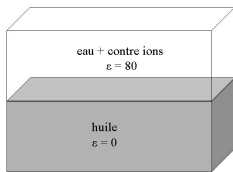
$$\varphi_i = \frac{2z_i L_B}{r} \quad \text{si } r \ll L_{GC}$$

$L_B$  est la longueur de Bjerrum et  $L_{GC}$  la longueur de Gouy Chapman définie par :

$$L_{GC} = \frac{1}{2\pi L_B \Sigma}$$

$\Sigma$  étant la densité de charge en  $m^{-2}$ . Ces expressions de potentiel électrostatique peuvent être rassemblées sous une expression unique de la forme

$$\varphi_i = \frac{2z_i L_B}{r} \frac{1}{p(r)}$$



où le polynôme  $p(r)$  a pour valeur limite 1 si  $r \ll L_{GC}$  et  $\frac{1}{9}(\frac{r}{L_{GC}})^4$  si  $r \gg L_{GC}$ . Ainsi, l'interaction entre deux charges  $i$  et  $j$  situées à l'interface et distantes de  $r$  est

$$\begin{aligned} \frac{v_{ij}}{k_B T} &= z_j \varphi_i(r) \\ &= z_i \varphi_j(r) \end{aligned}$$

Cette expression de potentiel signifie qu'à faible distance  $r$ , les contre ions n'interviennent pas. Par contre, à grande distance  $r$ , il y a un écrantage par les contre ions localisés à  $L_{GC}$  de l'interface.

Les paramètres principaux d'entrée de ce programme sont les suivants :

- température  $T$ , constante diélectrique  $\epsilon$  et taille de la cellule (nombre de tensioactifs)
- rapport molaire  $r$  entre l'anion ( $C13COOH$  ou  $C13COO^-$ ) et le cation  $CTA^+$
- distance entre premiers voisins, de l'ordre de  $4.8\text{\AA}$
- taille du cylindre qui modélise le tensioactif :
  - hauteur  $h$  prise égale à la moitié de l'épaisseur de la bicouche, soit  $21.5\text{\AA}$ ,
  - rayon  $R$  estimé grâce à la connaissance du volume moléculaire ( $V \sim 440\text{\AA}^3$  voir figure 5.14) et de la hauteur  $h$  du cylindre. Nous prendrons sauf mention particulière  $R=2\text{\AA}$ .
- degré d'ionisation  $\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]}$  de l'acide

Les interactions dépendent ensuite de deux termes : la longueur de Gouy Chapman prise égale à  $5\text{\AA}$  et la charge des têtes polaires  $z_+$  et  $z_-$  que nous pouvons modifier (modification purement théorique).

Pour chaque configuration du système, le programme calcule l'énergie totale via le potentiel exprimé précédemment, i.e.  $\sum_i \sum_{<j} v_{ij}(r_{ij})$ . La configuration suivante est réalisée en échangeant une espèce  $CTA^+$  et une des deux espèces  $C13COO^-$  ou  $C13COOH$ . Si son énergie est plus faible ( $\Delta U < 0$ ), la configuration est acceptée, sinon, elle est acceptée avec une probabilité  $\exp(-\frac{\Delta U}{k_B T})$ . D'un point de vue pratique, nous estimons l'équilibre de la configuration atteint lorsque l'énergie globale du système n'évolue plus de façon systématique. Une fois l'équilibre atteint, nous pouvons débiter l'étape d'accumulation qui nous permet de calculer l'intensité diffusée par le système :

$$I(q) = \langle P(\vec{q}) S(\vec{q}_{||}) \rangle_{\vec{q}}$$

Par soucis de simplification, nous ne considérons pas de facteur de structure perpendiculairement à la bicouche.

La moyenne sur  $\vec{q}$  est en fait "double". D'une part, il s'agit d'une moyenne statistique : pour chaque configuration le programme calcule le facteur de structure dans le plan de la bicouche  $S(\vec{q}_{||})$ . Cette moyenne est réalisée en sommant les facteurs de structure obtenus pour un grand nombre d'accumulations. Il faut également réaliser une moyenne "de poudre" qui moyenne toutes les orientations de la bicouche.

D'un point de vue pratique, il est possible de décomposer le facteur de forme en un terme fonction de  $q_{\perp}$  et un terme fonction de  $\vec{q}_{||}$  qui peut alors être intégré à la moyenne statistique. Ainsi, l'intensité  $I(q)$  totale s'écrit :

$$\begin{aligned} I(q) &= \langle \langle P(\vec{q}_{||}) P(q_{\perp}) S(\vec{q}_{||}) \rangle_{statistique} \rangle_{\vec{q}} \\ &= \langle P(\vec{q}_{\perp}) I(\vec{q}_{||}) \rangle_{\vec{q}} \end{aligned}$$

### 4.3.2 Résultats

Reprenons tout d'abord le cas particulier étudié dans le paragraphe précédent. Sur la figure 4.17 nous avons tracé le facteur de structure issu du modèle précédent dans le cas d'un mélange de rapport molaire  $r=0.66$  en ayant imposé la moitié des COOH protonés.

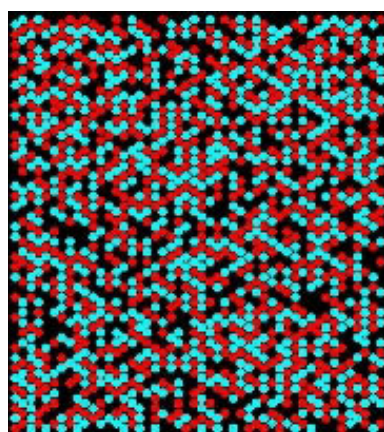


FIG. 4.18: Position des espèces sur un réseau hexagonal pour une des configurations simulées par Monte Carlo. Les points rouge, bleu et noir symbolisent respectivement les espèces  $\text{CTA}^+$ ,  $\text{C13COO}^-$  et  $\text{C13COOH}$ .

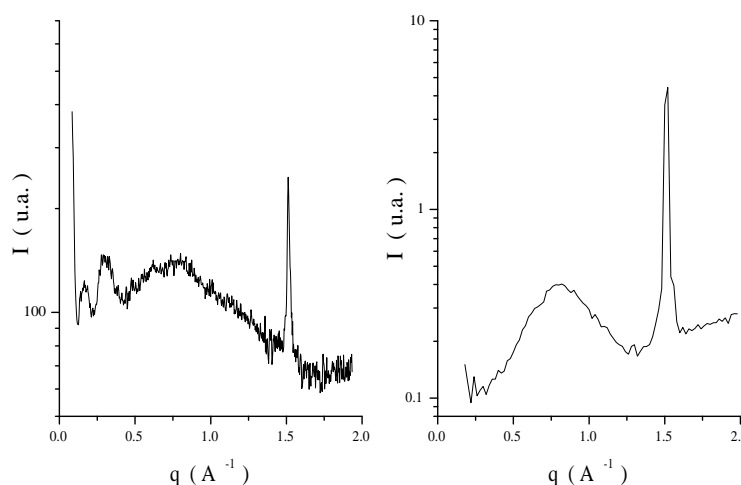


FIG. 4.17: (figure de gauche) Spectre de diffusion expérimental d'un échantillon ( $r=0.66$ ;  $C=12\%$ ) - (figure de droite) Intensité diffusée simulée par Monte Carlo : seul le facteur de structure latéral nous intéresse et est représenté ici.

Nous retrouvons bien à la fois le pic de corrélation des premiers voisins à  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$  et une bosse diffuse vers  $0.85 \text{ \AA}^{-1}$ .

Nous mettons dans la marge la disposition des espèces pour une configuration. Nous ne voyons pas apparaître de façon évidente un réseau pour la disposition des espèces  $\text{CTA}^+$  (points rouge).

#### Influence du facteur de forme

Avant de s'intéresser aux effets de charge via le rapport molaire et le degré d'ionisation, penchons nous sur l'influence du facteur de forme sur l'intensité diffusée qui correspond à une des limites de l'exploitation de nos résultats. La modélisation d'une molécule par un cylindre de contraste homogène est une vue de l'esprit très simple. Si on cherche la précision, il nous faudrait tenir introduire une inhomogénéité dans le contraste et une forme certainement plus complexe.

Nous avons reporté sur la figure 4.19 quelques courbes obtenues via le programme Monte Carlo, dans le cas d'un mélange donné ( $r=0.66$ , degré d'ionisation  $\alpha=1$ ) mais avec des rayons de cylindres variables. Nous conservons la hauteur  $h$  du cylindre constante car nous connaissons avec précision l'épaisseur de la bicouche  $d=2h$ . Nous avons choisi de faire varier le rayon  $R$  du cylindre modélisant le tensioactif entre  $1.5$  et  $2.5 \text{ \AA}$ . Comme nous le voyons sur la figure 4.19, si la valeur du double du rayon,  $2R$ , s'approche de la distance entre deux tensioactifs voisins, les minima du facteur de forme  $P(q)$  s'approchent des maxima du facteur de structure  $S(q_{\parallel})$ <sup>3</sup>. Il en résulte, outre la diminution

<sup>3</sup>Les oscillations visibles sur les courbes simulées pour des vecteurs de diffusion inférieurs à  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$  résultent de la taille finie du réseau simulé. La période de ces oscillations correspondent

de l'intensité du pic de corrélation des premiers voisins, que la bosse diffuse est moins "étendue". Autrement dit, si le maximum de cette bosse diffuse semble expérimentalement se décaler vers des valeurs de vecteur d'onde supérieures, cela peut signifier que le rayon modélisant le tensioactif n'est pas un paramètre constant du système.

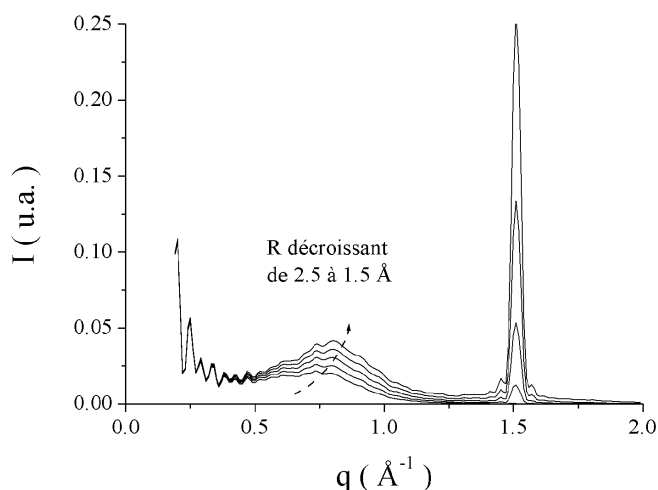


FIG. 4.19: Influence du facteur de forme sur l'intensité diffusée déduite du modèle de Monte Carlo : le rayon R du cylindre modélisant le tensioactif varie de 1.5 à 2.5 Å par pas de 0.25Å. Plus le rayon R est petit, plus la bosse diffuse semble marquée.

### Influence du degré d'ionisation

En jouant sur la proportion d'acide ionisés et protonés, nous pouvons étudier l'influence du degré d'ionisation  $\alpha$  de l'acide myristique sur l'organisation latérale de molécules. Nous nous sommes limités à trois cas bien particuliers traduisant les états extrêmes que nous pourrions rencontrer :

- l'acide est totalement protoné et  $\alpha=0$  (figure de gauche)
- l'acide s'associe sous forme de paire avec le CTA<sup>+</sup> de telle sorte que l'excès d'acide reste protoné (figure centrale). Ainsi  $\alpha=0.51$  pour un mélange de rapport molaire  $r=0.66$ .
- l'acide est fort, se déprotone en totalité et  $\alpha=1$  (figure de droite)

---

à la taille de la cellule de calcul

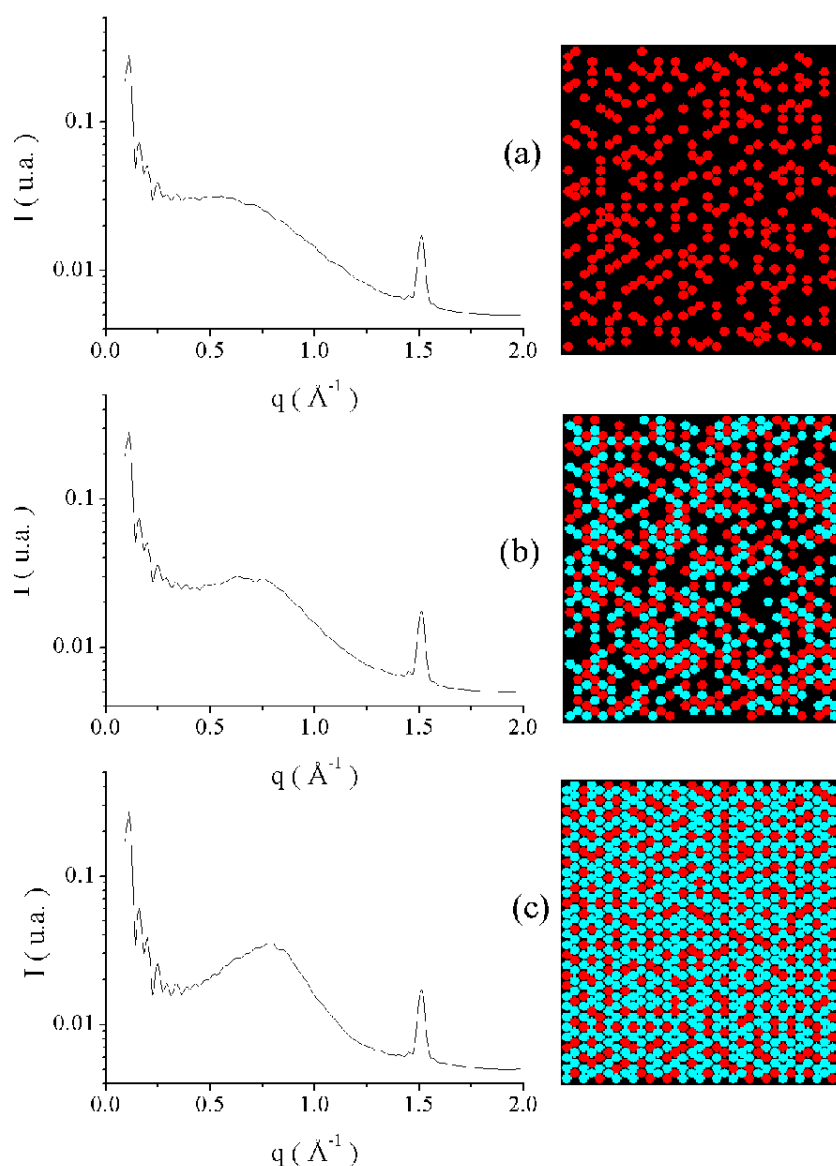


FIG. 4.20: Influence du degré d'ionisation  $\alpha$  de l'acide myristique sur l'intensité diffusée déduite du modèle de Monte Carlo et sur l'organisation des molécules tensio-actives : (a) acide totalement protoné :  $\alpha=0$  ( $pK_a > 14$ ) (b) acide faible :  $\alpha=0.51$  ( $pK_a \sim 6$ ) (c) acide fort :  $\alpha=1$  ( $pK_a < 1$ ).  $CTA^+$ ,  $C13COOH$  et  $C13COO^-$  sont représentés respectivement en rouge, bleu et noir.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.20, plus l'acide est ionisé et plus la bosse d'interaction entre seconds voisins est marquée. La bosse de la répartition (c) de la figure 4.20 est bien plus intense que celle de la répartition (a).

### Influence de l'amplitude des interactions

Tout comme nous avons pu moduler la proportion d'acide ionisé et d'acide protoné, nous pouvons étudier quelle serait l'influence d'interactions plus ou moins fortes dans un tel système. Les interactions électrostatiques sont de l'ordre de  $\frac{2L_B}{r}$ , soit quelques  $k_B T$  pour deux ions distants de 5 Å. Ces interactions ne sont donc pas particulièrement fortes. Quand est-il si les molécules interagissent plus ? ou moins ?

La manière la plus simple de moduler la force de ces interactions est de modifier la charge des têtes ioniques (noter  $z_+$  et  $z_-$ ) : si nous accroissons la charge (de façon purement théorique) les interactions seront plus fortes. Sur la figure 4.21 nous reportons l'étude de trois répartitions pour des charges  $0.1e$  (figure de gauche),  $e$  (figure centrale) et  $5e$  (figure de droite).

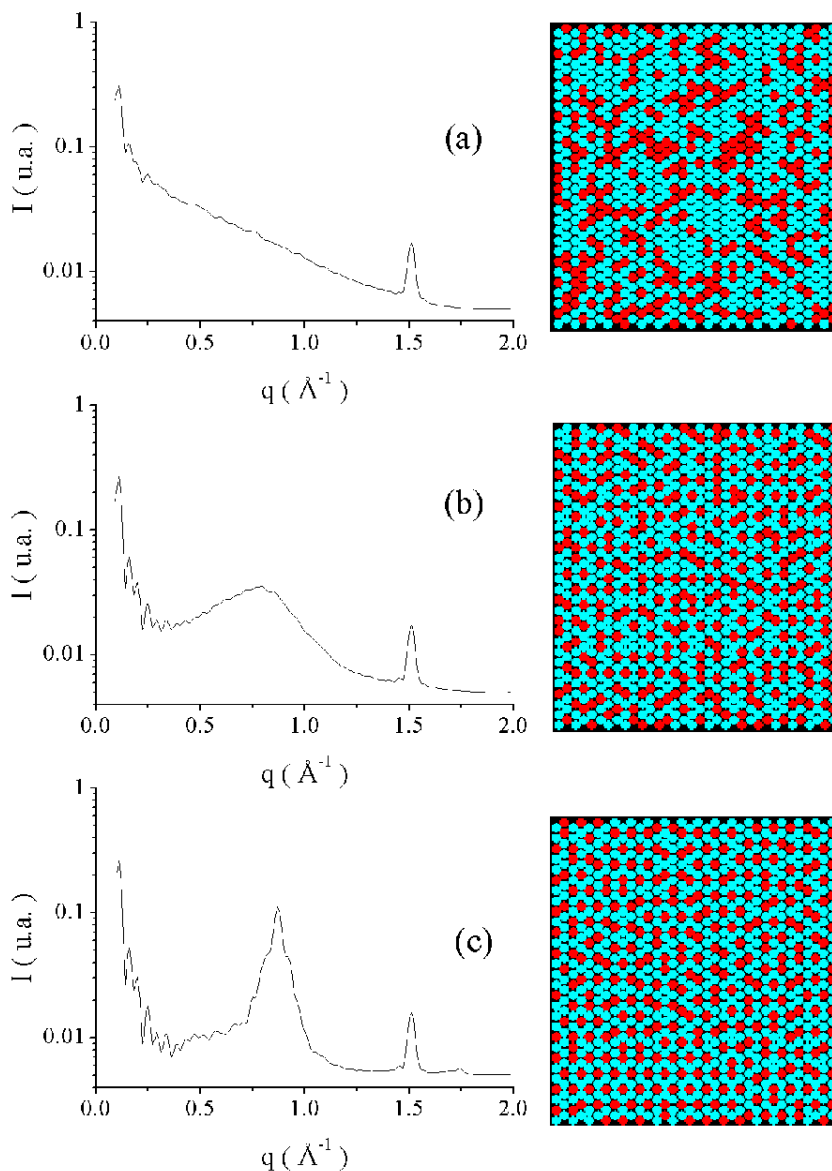


FIG. 4.21: Influence de la charge  $z_+$  et  $z_-$  des têtes polaires sur l'intensité diffusée déduite du modèle de Monte Carlo et sur l'organisation des molécules tensio-actives : (a)  $z_+=z_-=0.1e$ , soit un potentiel de l'ordre de quelques  $0.1k_B T$  (b)  $z_+=z_-=1e$ , soit un potentiel de l'ordre de quelques  $k_B T$  (c)  $z_+=z_-=5e$ , soit un potentiel de l'ordre de  $10k_B T$ .  $CTA^+$  et  $C13COO^-$  sont représentés respectivement en rouge et bleu. Nous avons choisi de représenter le cas d'une ionisation totale de l'acide myristique afin de faire apparaître de façon plus remarquable le "super réseau".

Nous voyons que la bosse d'interaction autour de  $0.85 \text{ \AA}^{-1}$  est très peu marquée lorsque les charges des têtes polaires sont faibles. Par contre, celle-ci est fortement marquée pour de fortes charges. On peut même observer le troisième ordre de diffraction<sup>4</sup>. Ce résultat est tout à fait logique : l'organisation

<sup>4</sup>Pour un réseau hexagonal, les pics de diffraction sont à  $\sqrt{3}$ ,  $2$ ,  $\sqrt{7}$  ... du premier pic

latérale est d'autant plus marquée que les interactions entre tensioactifs sont importantes. A l'avenir, il serait intéressant de pouvoir mettre ce paramètre en évidence de façon expérimentale.

### Influence de $r$

Sur la figure 4.22 nous avons étudié l'influence de la valeur du rapport molaire  $r$  sur l'allure de la courbe de l'intensité diffusée calculée par le programme Monte Carlo dans le cas d'un acide fort donc totalement dissocié ( $\alpha=1$ ). Seules les configurations pour  $r$  inférieur à 0.5 sont représentées. Le problème devrait être symétrique par rapport à l'équimolarité dans la mesure où les sites acides et basiques sont équivalents (base forte, acide fort) et où l'acide est totalement dissocié. En effet, ce qui nous intéresse est d'observer la répartition du tensioactif en défaut sur la membrane. Nous pouvons faire deux remarques. Tout d'abord, la bosse de corrélation des deuxièmes voisins est d'autant plus marquée que le rapport molaire est proche de 0.5. Plus  $r$  est proche de 0.5 et plus la probabilité d'avoir un deuxième voisin de même nature est élevée. Toutefois, il y a peu d'évolution pour  $r$  valant 0.4 ou 0.5. La deuxième remarque concerne la position du maximum de cette bosse diffuse, variant entre 0.6 et 0.8  $\text{\AA}^{-1}$ . Sa position dépend de  $r$ . On peut expliquer cette évolution en quelques mots. Une répartition de charges  $+e/-e$  est équivalente (dans la mesure où toutes les têtes sont chargées et tous les sites occupés) à une répartition  $+2e/0$ . L'étude de l'organisation des deux charges revient donc à suivre l'organisation de ces charges  $+2e$ . Quand  $r$  augmente, de 0 vers 0.5, il y a plus de charges à répartir sur le réseau, l'ordre augmente et le pic de corrélation augmente en intensité tout en se déplaçant vers des plus grands  $q$  puisque les charges sont globalement plus proches. Pour  $r$  variant de 0.5 à 1, nous pouvons mener le même raisonnement mais sur les sites non chargés.

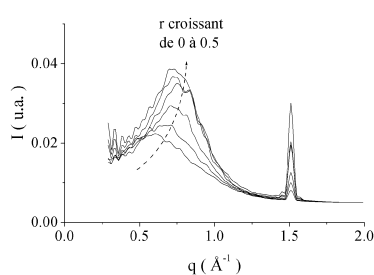


FIG. 4.22: Influence du rapport molaire  $r$  sur l'intensité diffusée déduite du modèle de Monte Carlo : la bosse diffuse vers  $0.85 \text{\AA}^{-1}$  est d'autant plus marquée que  $r$  est proche de 0.5. Les valeurs de  $r$  sont respectivement 0.17, 0.20, 0.25, 0.33, 0.4 et 0.5.

Si on se reporte aux résultats expérimentaux, nous voyons que la bosse diffuse trouvée expérimentalement est bien plus marquée pour des échantillons de rapport molaire  $r$  égaux à 0.51, 0.53 et 0.55. Pour des valeurs supérieures ou inférieures la bosse est d'amplitude moindre. Sur les figures 4.23 et 4.24 nous avons sélectionné deux courbes caractéristiques de cet effet. Le maximum de la bosse diffuse est situé vers  $0.85 \text{\AA}^{-1}$  pour un échantillon de rapport molaire  $r$  proche de 0.55 alors que pour un échantillon plus éloigné de l'équimolarité ( $r=0.69$ ) le maximum de la bosse diffuse est situé à des valeurs de vecteur d'onde plus petites, autour de  $0.80 \text{\AA}^{-1}$ . Les courbes en pointillés visibles sur ces deux figures correspondent aux intensités diffusées calculées via le programme pour un cylindre de rayon  $R=1.5 \text{\AA}$ . On remarque un léger décalage entre les positions des maxima théoriques et expérimentaux de la bosse diffuse.

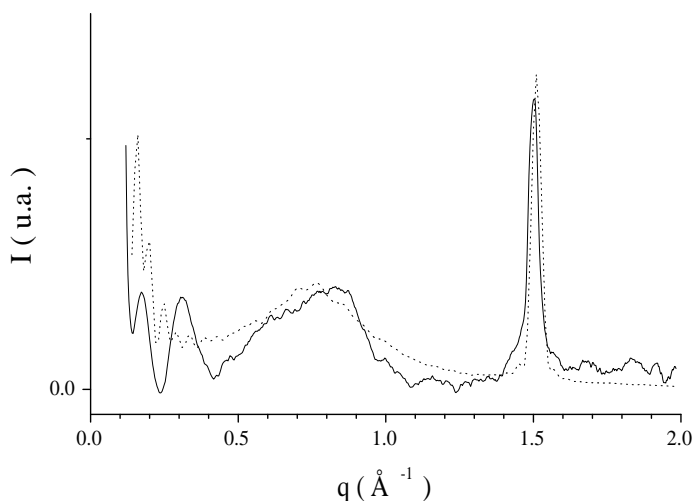


FIG. 4.23: Comparaison de la courbe expérimentale (trait continu) obtenue pour un échantillon ( $r=0.55$ ;  $C=13\%$ ) et de la courbe déduite de la simulation de Monte Carlo (trait pointillé) pour  $r=0.55$ ,  $\alpha=0.82$ ,  $R=1.5\text{\AA}$  et  $h=21.5\text{\AA}$ . La distance entre premiers voisins est adaptée au pic de diffraction  $q_{100}$ . On remarque la différence entre les positions du maximum de la bosse diffuse pour l'expérience et le calcul.

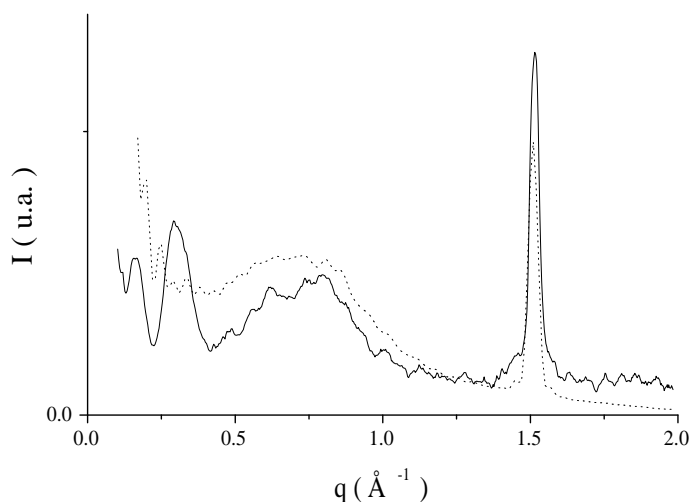


FIG. 4.24: Comparaison de la courbe expérimentale (trait continu) obtenue pour un échantillon ( $r=0.69$ ;  $C=11.9\%$ ) et de la courbe déduite de la simulation de Monte Carlo (trait pointillé) pour  $r=0.69$ ,  $\alpha=0.45$ ,  $R=1.5\text{\AA}$  et  $h=21.5\text{\AA}$ . La distance entre premiers voisins est adaptée au pic de diffraction  $q_{100}$ .

Nous avons cherché plus en détail à voir s'il existait une évolution continue concernant la position de la bosse diffuse en fonction du rapport molaire  $r$ . Ainsi, sur la figure 4.25 nous avons reporté le domaine en vecteurs d'onde associé à cette bosse diffuse pour les résultats expérimentaux. Les courbes représentées sont des ajustement des courbes expérimentales par un polynôme d'ordre 4. Cette représentation a pour but de visualiser plus "efficacement" la position de cette bosse diffuse. Il ne faut cependant pas oublier qu'une telle manipulation n'a pas de justification théorique.



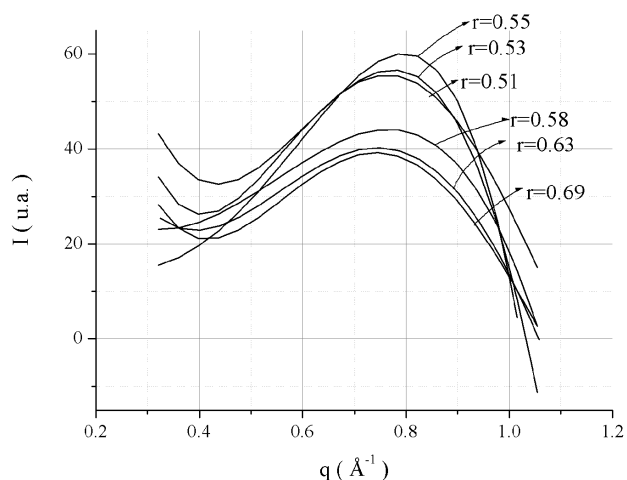


FIG. 4.25: Influence du rapport molaire  $r$  sur l'intensité diffusée mesurée expérimentalement : la bosse diffuse vers d'autant plus marquée et plus proche de  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$  que  $r$  est proche de 0.55. Pour des valeurs inférieures ou supérieures la bosse diffuse est décalée vers des plus petites valeurs de vecteurs d'onde.

Nous pouvons observer que la position de la bosse diffuse est située pour un vecteur de diffusion maximal lorsque le rapport molaire de l'échantillon est non pas proche de 0.5 mais proche de 0.55. Pour des valeurs inférieures et supérieures de  $r$  la bosse est décalée vers de plus petits vecteurs  $q$ .

### 4.3.3 Cas de la phase lamellaire interdigitée

#### Description du programme

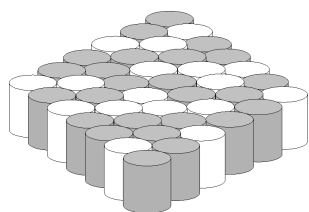


FIG. 4.26: Modélisation de la phase lamellaire interdigitée par une monocouche de cylindres homogènes de rayon  $R$  et hauteur  $h$ . Le contraste dépend du tensioactif : nul pour  $\text{C13COOH}$  et égal à 1 pour le  $\text{CTAOH}$ .

Dans le cas de la phase lamellaire interdigitée  $L_{\beta}^{+}$ , il a fallu modifier le programme précédent. Nous considérons maintenant que la membrane est une monocouche de cylindres (hauteur  $h=d$ , rayon  $R$ ) répartis sur un réseau hexagonal 2D. Nous simplifions légèrement le problème en supposant que les chaînes ne sont pas tiltées et en supposant que tous les cylindres sont au même niveau, c'est à dire que le bas d'une chaîne arrive au niveau du haut d'une chaîne pointant dans le sens opposé.

Les têtes ioniques constituent deux sous ensembles : celles situées sur la face supérieure d'un cylindre et celles situées sur une face inférieure.

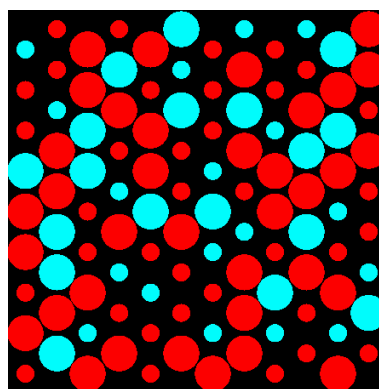


FIG. 4.27: Modélisation de la phase lamellaire interdigitée : les têtes situées au dessus de la monocouche sont de grande taille tandis que celles situées en dessous sont de petite taille. Les couleurs correspondantes sont rouge pour le  $\text{CTA}^{+}$  et bleu pour le  $\text{C13COO}^{-}$ .

La figure 4.27 illustre la répartition des différents tensioactifs dans le cas d'un mélange de rapport molaire  $r=0.33$ . Les ronds de grande taille sont associés aux têtes situées au dessus de la monocouche tandis que ceux de petites taille représentent les têtes situées en dessous de la monocouche. Les seules interactions que nous considérons dans ce modèle sont les interactions entre les têtes situées du même côté de la monocouche, c'est à dire entre ronds de grande taille et entre ronds de petite taille. Autrement dit, les têtes situées au dessus de la membrane n'interagissent pas avec celles situées en dessous<sup>5</sup>. Dernière remarque sur les hypothèses de travail, nous n'avons pas introduit de contrainte stérique quant à la répartition des différentes têtes (le nombre de voisins proches peut être égal à 6).

Aux paramètres du programme précédent (constante de dissociation  $\alpha$  de l'acide, proportion des deux tensioactifs, taille du cylindre) nous ajoutons la répartition des tensioactifs entre les deux côtés de la monocouche. Nous considérons ici que la répartition est identique sur les deux faces (même rapport molaire et même constante de dissociation) car une inhomogénéité de répartition devrait induire une courbure spontanée de la membrane, chose que nous n'avons jamais observé. Par ailleurs, la phase lamellaire interdigitée étant composée d'un large excès de  $\text{CTA}^+$ , nous considérons que le taux d'ionisation  $\alpha$  est toujours égal à 1 dans ce domaine. L'acide myristique se déprotone tant qu'il y a une molécule de  $\text{CTA}^+$  disponible.

## Résultats issus du modèle

Sur la figure 4.28 nous avons étudié l'effet de l'amplitude des interactions sur la figure de diffusion et sur la répartition des tensioactifs associées. Comme précédemment dans le cas de la phase lamellaire non interdigitée, nous avons fait varier l'amplitude des interactions en jouant sur la charge des têtes ioniques.

---

<sup>5</sup>cette approximation est valable dans la mesure où la constante diélectrique de la partie hydrophobe est bien inférieure à celle de la zone hydrophile

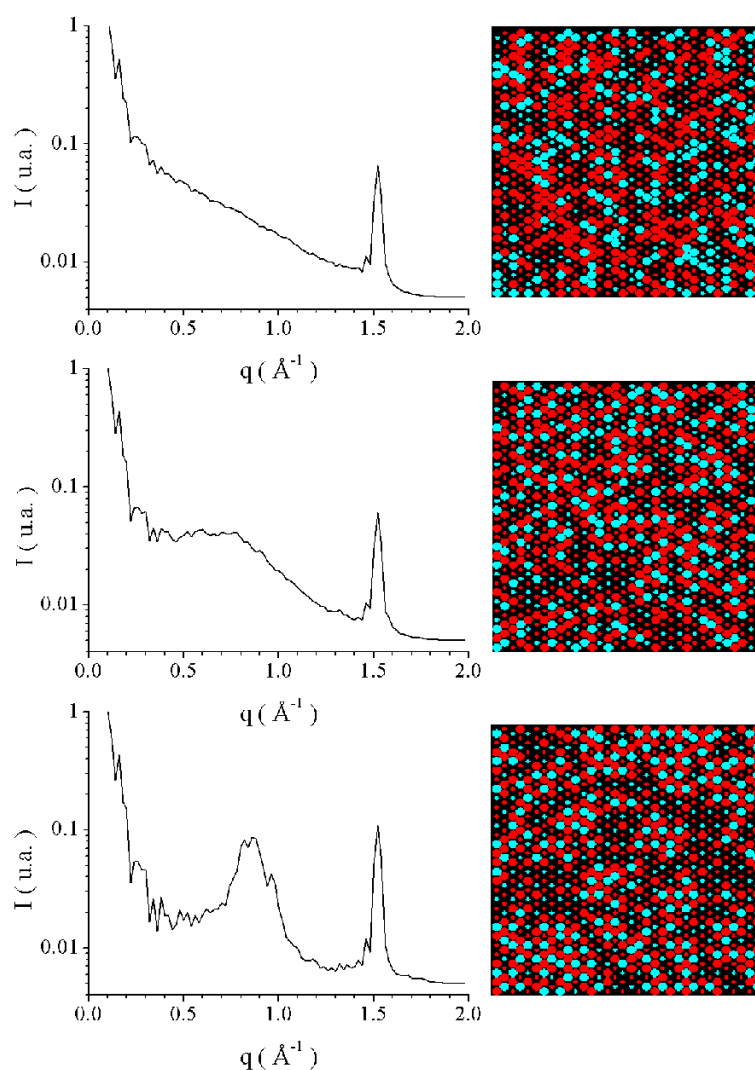


FIG. 4.28: Cas de la phase lamellaire interdigitée. Courbes obtenues par le programme en imposant un taux d'ionisation de 1 et en faisant varier la charge des têtes ioniques :  $z = 0.1e$ ,  $z = e$  et  $z = 5e$  respectivement de haut en bas. Les représentations 2D dans l'espace réel associent des gros points pour les têtes situées au dessus et des petits points pour celles du dessous. La couleur rouge reste associée à  $\text{CTA}^+$  et la couleur bleu à  $\text{C13COO}^-$ .

Nous voyons que la bosse diffuse vers  $0.75 \text{ \AA}^{-1}$  est d'autant plus marquée que les interactions sont fortes. Par ailleurs, la figure de diffusion se rapprochant le plus de l'expérience est bien le cas attendu d'une charge  $1e$  qui correspond à une interaction électrique de l'ordre de  $k_B T$ .

### Comparaison avec l'expérience

Sur la figure 4.29 nous comparons les courbes de diffusion expérimentale et calculée pour un échantillon de rapport molaire  $r=0.33$ . Le maximum de la bosse diffuse se situe bien vers  $0.75 \text{ \AA}^{-1}$ .

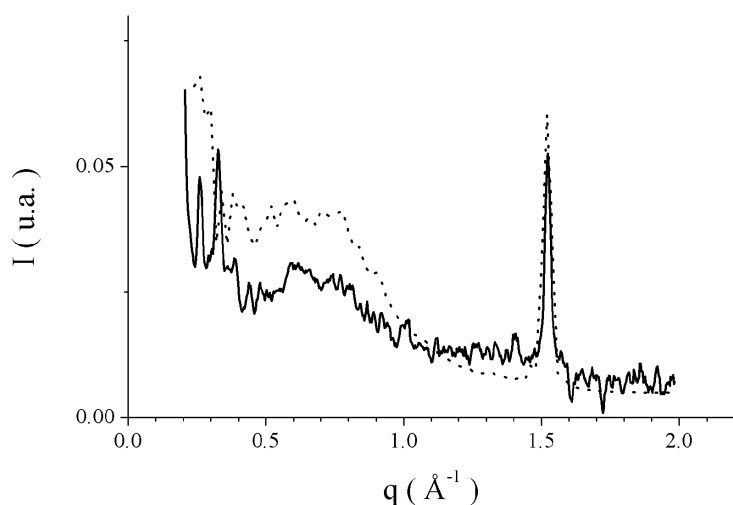


FIG. 4.29: Comparaison des courbes de diffusion obtenue pour la phase lamellaire interdigitée expérimentalement ( $r=0.34$ , trait plein) et par le modèle (trait pointillé). On remarque que la bosse diffuse obtenue par ces deux courbes coïncident bien en position.

La figure 4.31 compare les courbes expérimentales d'une phase lamellaire  $L_{\beta}^{+}$  interdigitée ( $r=0.34$ ) et d'une phase lamellaire  $L_{\beta}^{-}$  non-interdigitée ( $r=0.63$ ). Le choix de comparer ces deux échantillons n'est pas du au hasard. Nous avons essayé de comparer deux échantillons "symétriques" par rapport à l'équimolarité afin de ne pas avoir à tenir compte de l'influence de la valeur du rapport molaire sur l'allure de la courbe.

Il est intéressant de comparer les courbes obtenues dans le cas des phases lamellaires interdigitée et non interdigitée pour un même rapport molaire et un même taux d'ionisation (voir figure 4.30 en marge). Dans le cas d'une phase lamellaire non interdigitée, la bosse diffuse est plus marquée car le nombre de seconds voisins est plus important et son maximum est déplacé vers des valeurs de vecteur d'onde plus élevé.

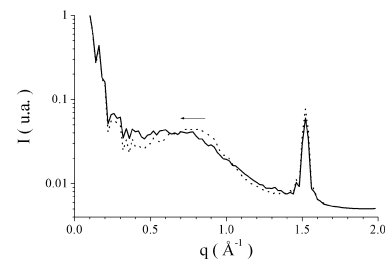


FIG. 4.30: Comparaison des intensités diffusées obtenues via le programme pour une lamelle interdigitée (trait plein) et une lamelle non interdigitée (trait pointillé).

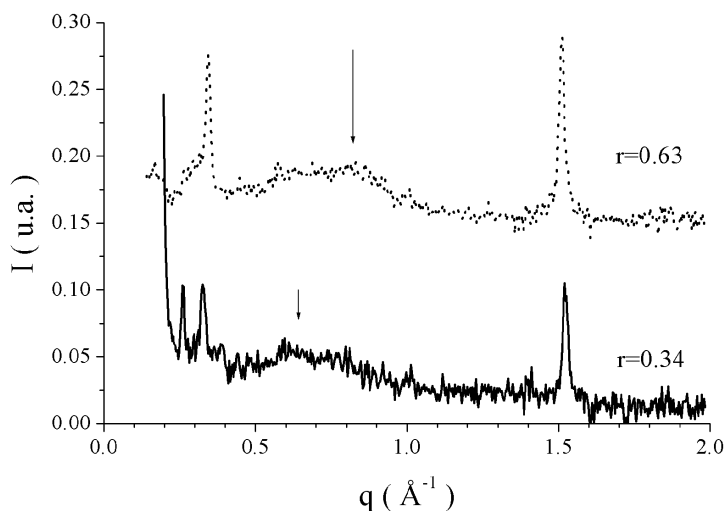


FIG. 4.31: Comparaison des courbes de diffusion expérimentales obtenues pour les phases lamellaires interdigitée ( $r=0.34$ , trait plein) et non-interdigitée ( $r=0.63$ , trait pointillé). On remarque que la bosse diffuse obtenue dans le premier cas est déplacée vers des plus petits vecteurs d'onde.

Nous voyons que la bosse diffuse dans le cas de la  $L_{\beta}^{-}$  est bien plus marquée et son maximum situé à des valeurs de vecteur d'onde plus élevées. Nous retrouvons le même comportement mis en évidence au paragraphe précédent.

#### 4.3.4 Commentaires

La première remarque à faire concerne l'amplitude des interactions. Le potentiel électrostatique entre deux espèces de signes opposés distantes de  $4.2 \text{ \AA}$ , vaut de l'ordre de  $k_B T$ . Cette valeur n'est pas très élevée, il est donc logique que l'organisation des tensioactifs possède un ordre liquide.

En deuxième lieu, commentons plus précisément les courbes expérimentales de la figure 4.3. On se rend tout d'abord compte que la bosse de corrélation à grande distance est bien plus marquée dans le cas des phases lamellaires de rapport molaire  $r$  0.5 à 0.55. Ceci s'explique simplement : pour ces échantillons, le nombre de charges est maximal. L'acide est certainement totalement dissocié ou presque et nous sommes donc dans le cas d'un degré d'ionisation  $\alpha$  proche de 1. Si nous reprenons les commentaires précédents concernant l'exploitation du programme de Monte Carlo, nous retrouvons les deux paramètres favorisant les interactions entre deuxièmes voisins :  $\alpha = 1$  et  $r = 0.5$ .

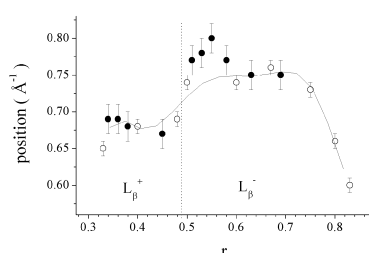


FIG. 4.32: Position du maximum de la bosse diffuse obtenue expérimentalement ( $\bullet$ ) et par le calcul Monte Carlo ( $\circ$ ). La courbe est là pour guider la lecture et représente un ajustement des positions déterminées par le calcul.

Sur la figure 4.32 en marge, nous reportons l'évolution de la position de la bosse diffuse en fonction du rapport molaire  $r$ . Comme indiqué, la position la plus élevée est obtenue expérimentalement pour un rapport molaire de 0.55. D'un point de vue général, nous retrouvons les mêmes variations que lors de l'étude de la surface polaire en fonction du rapport molaire  $r$  : pas d'évolution dans le cas de la phase  $L_{\beta}^{+}$  et décroissance en fonction de  $r$  pour la  $L_{\beta}^{-}$ .

Si on s'intéresse maintenant aux phases lamellaires en excès d'acide myristique ( $r \sim 0.6 - 0.7$ ), nous voyons que la bosse diffuse est bien moins marquée. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'acide myristique n'est pas totalement dissocié. Rappelons qu'en début de chapitre 2, nous avons reporté l'évolution du pH en fonction du rapport molaire pour des phases lamellaires (figure 2.1) et que pour un échantillon de rapport molaire  $r$  proche de 0.7, le pH mesuré est de l'ordre de 6. Cette mesure confirme bien que l'acide myristique est un acide faible. Ainsi, la membrane comporte un certain nombre de têtes non chargées, ce qui correspond dans le modèle à donner à  $\alpha$  une valeur bien inférieure à 1. En guise d'illustration, nous avons repris sur les figures 4.33 et 4.34 les courbes et représentations 2D issues du programme Monte Carlo dans le cas d'un échantillon de rapport molaire  $r=0.66$ . Nous avons reporté les cas limites afin de mettre en évidence le cas "réel". Ces cas limites sont :

- un taux d'ionisation total ou nul ( $\alpha=1$  ou 0 associé respectivement aux figures supérieures et inférieures)
- une charge électrique très inférieure ou très supérieure à  $e$  (soit  $0.1e$  et  $5e$ ) caractérisant des interactions beaucoup plus faibles ou beaucoup plus importantes

Comparons maintenant la courbe de diffusion obtenue pour un échantillon de rapport molaire  $r=0.66$  avec les courbes calculées (figure rappelée en marge). Nous voyons que la courbe la plus approchée est celle du centre : un taux de dissociation de l'acide de 0.48 et une charge de  $e$ . Ainsi, si nous voulons donner une image représentative de l'organisation latérale des tensioactifs, nous devons garder en tête l'image d'un ordre liquide : les deux tensioactifs se ré-

partissent de façon "homogène" sur la surface, sans former d'îlots. Cette notion d'îlots est cependant à garder en tête. En effet, jusqu'à présent, les seules interactions que nous avons considérées sont de nature électrostatique. Nous n'avons pas tenu compte d'éventuelles liaisons hydrogène<sup>6</sup>. En présence de liaisons hydrogène favorisant les regroupements de COOH et/ou COO<sup>-</sup>, nous imaginons bien que l'organisation latérale sera légèrement différente : nous verrons certainement apparaître des îlots sur la membrane. Ceux-ci peuvent ainsi expliquer en partie la fusion progressive des chaînes observée en calorimétrie : la transition s'étale sur plusieurs degrés car elle est en fait une succession de fusion de petits îlots de nature différente.

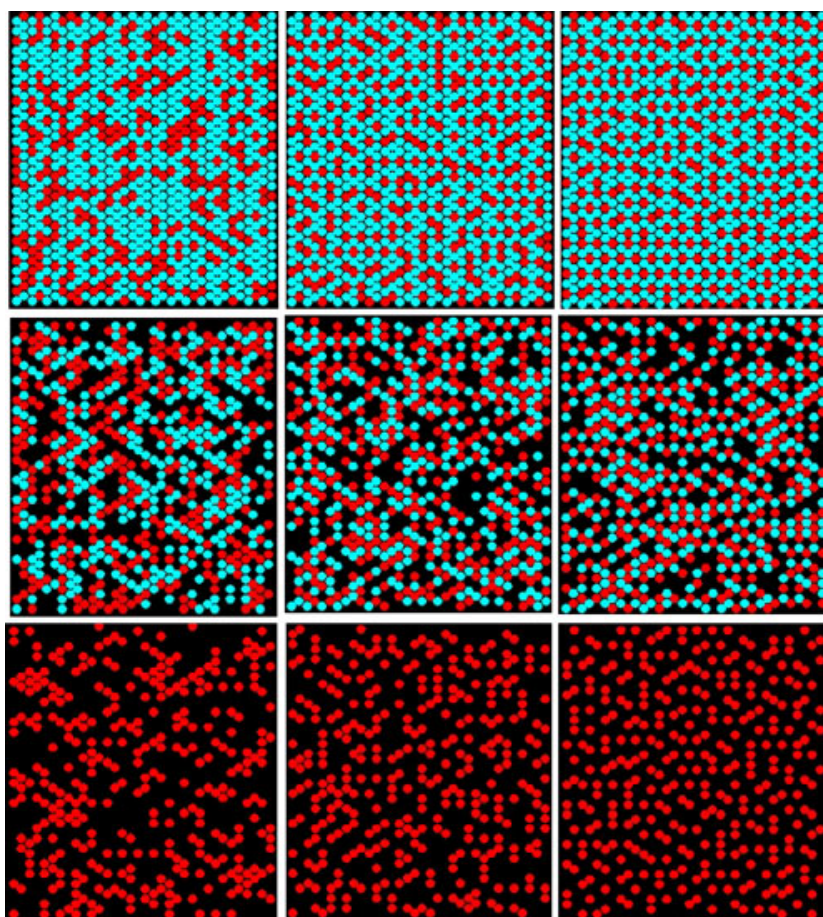
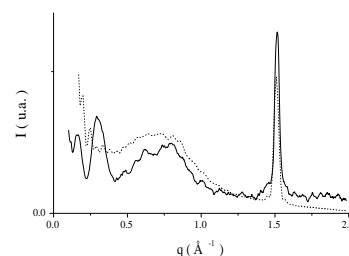


FIG. 4.33: Espace réel : représentation 2D des positions de chaque type de têtes polaires pour un échantillon de rapport molaire  $r=0.66$ . Les points rouge, bleu et noir correspondent respectivement aux CTA<sup>+</sup>, C13COO<sup>-</sup> et C13COOH. Les figures supérieures correspondent à un taux d'ionisation  $\alpha$  égal à 1, celles du milieu à  $\alpha=0.48$  et celles du bas à  $\alpha=0$ .



<sup>6</sup>Si nous n'en avons pas tenu compte, c'est que nous n'avons pas de preuve nous permettant de dire si ces liaisons s'établissent entre deux groupes COOH ou un COOH et un COO<sup>-</sup>. Par ailleurs, nous ne connaissons pas l'énergie de cette liaison.

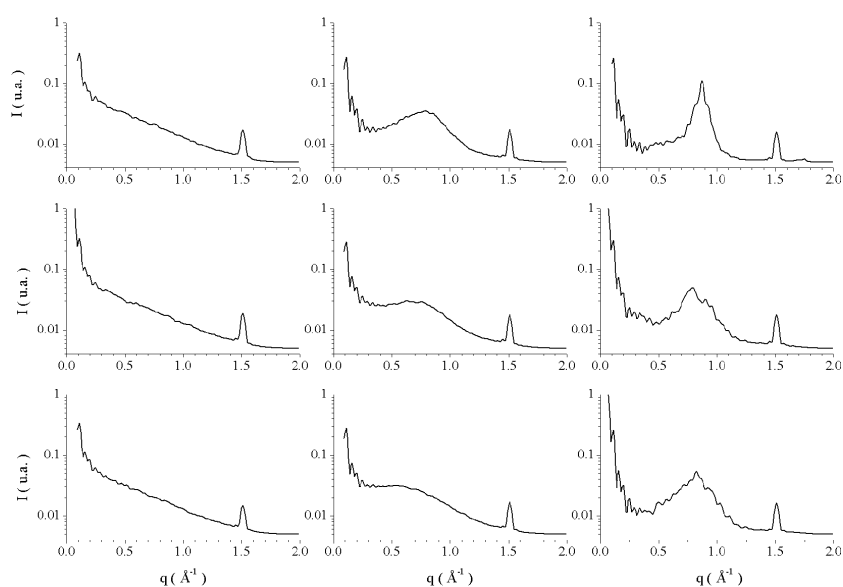


FIG. 4.34: Espace réciproque : courbes de diffusion associées aux représentations de la figure 4.33 et calculées via le programme Monte Carlo. Les figures supérieures correspondent à un taux d'ionisation  $\alpha$  égal à 1, celles du milieu à  $\alpha=0.48$  et celles du bas à  $\alpha=0$ .

Le dernier commentaire concerne le cas des phases lamellaires  $L_{\beta}^{+}$  en excès de CTAOH. Rappelons que les chaînes alkyl dans cette phase sont interdiguées. De ce fait, les têtes polaires sont globalement plus éloignées les unes des autres que dans le cas de la phase  $L_{\beta}^{-}$ <sup>7</sup>. Ainsi, sachant que les interactions n'ont une portée que de quelques voisins, celles-ci ne permettent pas dans la  $L_{\beta}^{+}$  d'établir de fortes corrélations entre les têtes. En conséquence, la bosse de corrélation se déplace légèrement vers de plus petites valeurs de vecteur d'onde et est moins marquée dans cette phase, comme nous l'avons montré via le programme de Monte Carlo.

A titre d'illustration, nous avons reporté sur la figure 4.35 les répartitions obtenues via le calcul Monte Carlo pour différents rapports molaires  $r$ . Pour le choix du taux d'ionisation  $\alpha$ , nous avons suivi le raisonnement suivant :

- pour les échantillons en excès de  $CTA^{+}$ , nous prenons  $\alpha=1$  car le tensioactif cationique se dissocie fortement et forme des paires ioniques avec  $C13COO^{-}$
- pour les échantillons en excès de  $C13COOH$ , nous considérons qu'il y a autant de molécules acides ionisées qu'il y a de  $CTA^{+}$  dans la membrane (ainsi  $\alpha=0.25$  pour  $r=0.8$  et  $\alpha=0.51$  pour  $r=0.66$ ).

<sup>7</sup>L'interdigitation des chaînes a en fait été considérée comme une conséquence de la plus forte répulsion qu'il existe dans cette phase.

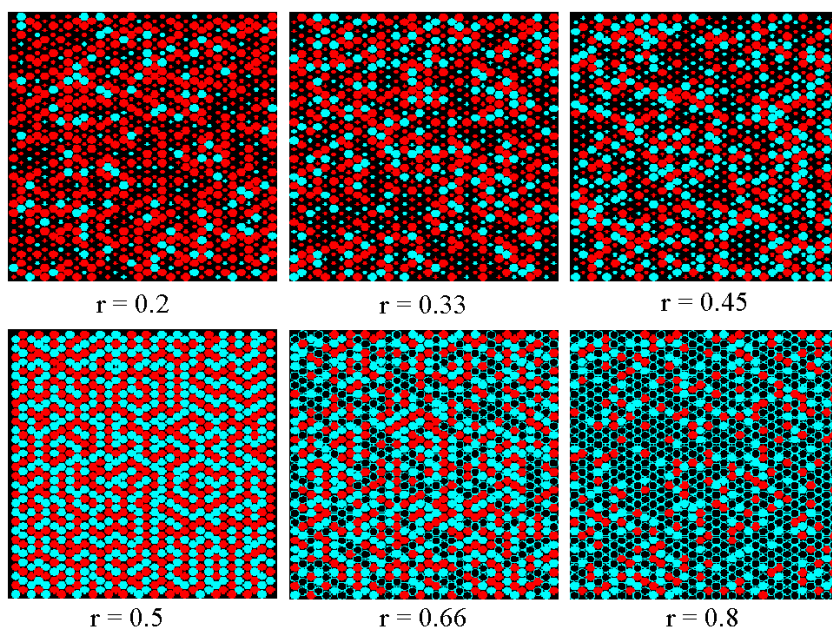
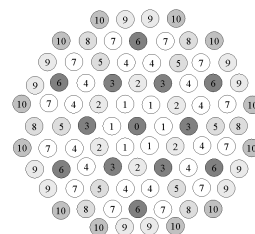


FIG. 4.35: Répartitions des tensioactifs sur la surface de la membrane en fonction du rapport molaire  $r$ . Pour  $r < 0.5$ , les chaînes sont interdigitées et le taux d'ionisation  $\alpha$  est de 1. Pour  $r > 0.5$ , le taux d'ionisation dépend de  $r$  :  $\alpha = 0.51$  pour  $r = 0.66$  et  $\alpha = 0.25$  pour  $r = 0.8$ . Les couleurs rouge, bleu et noir correspondent respectivement aux groupes  $\text{CTA}^+$ ,  $\text{C13COO}^-$  et  $\text{C13COOH}$ . Les petits ronds visualisent les têtes situées sur la surface inférieure de la monocouche interdigitée.

Ces réseaux 2D peuvent s'analyser en terme de fonction de corrélation. Pour cela, nous dénombrons le nombre de paires de chaque sorte (acide/acide, acide/base et base/base) distantes de  $d_i$ . Pour un réseau hexagonal, les  $d_{ij}$  ont des valeurs caractéristiques :  $d_{cc}$ ,  $\sqrt{3}d_{cc}$ ,  $2d_{cc}$ ,  $\sqrt{7}d_{cc}$ ,  $3d_{cc}$ ,  $\sqrt{12}d_{cc}$ ,  $4d_{cc}$ ... Sur la figure 4.36, nous reportons les fonctions de corrélation obtenues dans le cas d'un mélange de rapport molaire  $r = 0.66$  (le taux d'ionisation de l'acide est de 49%)<sup>8</sup> : pour chaque distance  $d_{ij}$ , le nombre de chaque type de paires divisé par le nombre total de paires  $N_{total}$  est reporté. Nous observons pour les premiers voisins, des oscillations caractérisant l'ordre à courte distance qui existe sur ce réseau. Ces courbes sont des moyens privilégiés de déterminer la portée de l'ordre. Les oscillations sont totalement atténuées au delà du 10<sup>ème</sup> voisin ce qui correspond à une distance de 22Å. En ce qui concerne l'influence du rapport molaire sur la propagation de l'ordre, nous avons pu voir que l'ordre ne se propageait pas au delà du 10<sup>ème</sup> voisin quelque soit la valeur de  $r$ .



<sup>8</sup>cette composition est la seule pour laquelle nous avons une idée précise du taux de dissociation de l'acide et de l'organisation hexagonale des chaînes



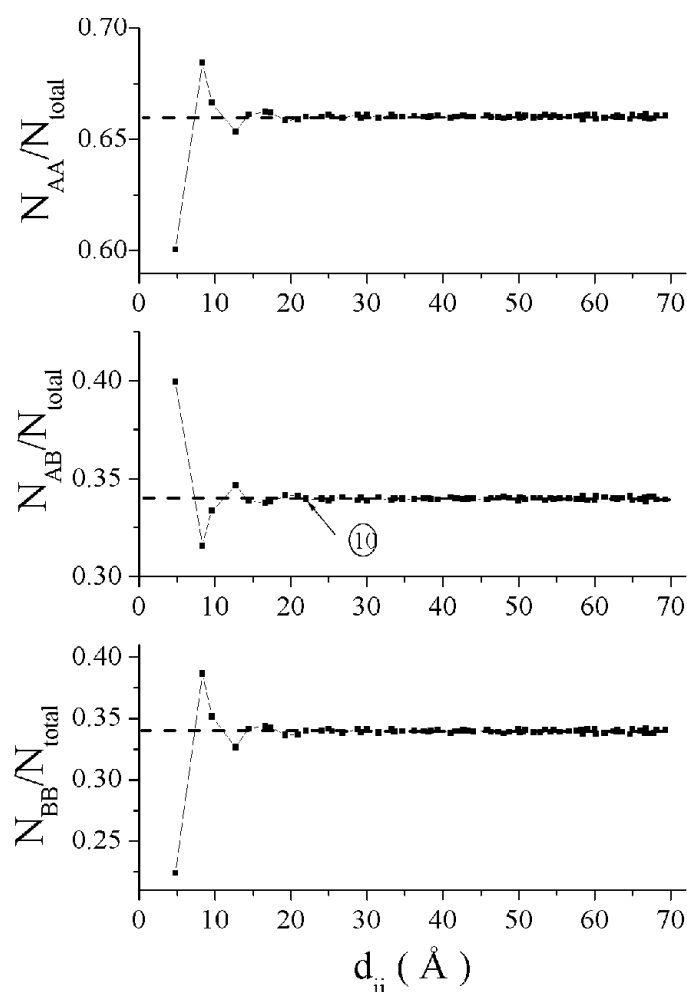


FIG. 4.36: Visualisation de la répartition des tensioactifs en terme de fonction de corrélation dans le cas d'un mélange de rapport molaire  $r=0.66$ , en supposant un taux d'ionisation de 49%. En ordonnée, nous reportons les nombres de paires acide/base  $N_{AB}$ , acide/acide  $N_{AA}$  et base/base  $N_{BB}$  divisés par le nombre total de paires  $N_{total}$ .

## 4.4 Mécanisme d'instabilité en milieu salin

Dans cette partie, nous avons regroupé quelques observations concernant la stabilité des vésicules facettées en milieu salin. Initialement, nous cherchions à casser les vésicules sous l'effet d'un stress osmotique (voir chapitre 5) et à comparer les observations faites lors de l'ajout d'un sel.

### 4.4.1 Observations

Les observations que nous avons pu faire lors de l'ajout de sels dans des solutions diluées de vésicules facettées, ne sont pas du tout celles auxquelles nous nous attendions. La salinité n'a pas pour premier effet de casser les membranes, mais d'agréger la suspension. Du point de vue pratique, de limpide, l'échantillon devient trouble avec apparition de "grumeaux" blanchâtres lors de l'ajout de sel. Par microscopie à contraste de phase, nous avons vérifié la nature de ces "grumeaux" d'aspect gélatineux. Il s'agit en fait de vésicules agrégées les unes aux autres, comme nous pouvons le voir par exemple sur les clichés de la figure 4.37.

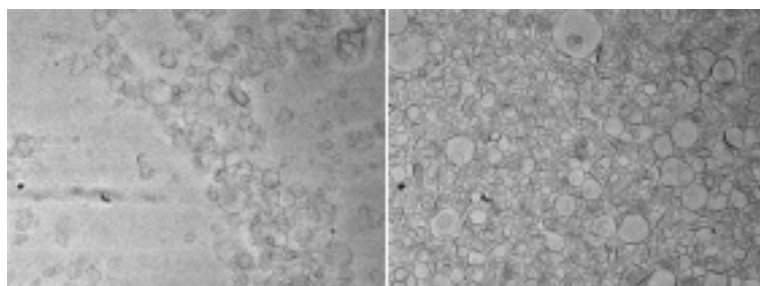


FIG. 4.37: Clichés de microscopie à contraste de phase (Leica, DMIRE2) sur des échantillons de vésicules facettées en milieu salin. (gauche) photo prise sur un échantillon précipité,  $r = 0.60$ ;  $C = 12\text{mM}$ ;  $[\text{NaCl}] = 50\text{mM}$ . le précipité est un amas dense de vésicules facettées - (droite) photo prise sur un échantillon en cours de transition  $r = 0.60$ ;  $C = 9\text{mM}$ ;  $[\text{NaCl}] = 50\text{mM}$ . On observe alors des vésicules isolées et des amas en cours de formation.

Le cliché de gauche de la figure 4.37 a été pris sur la partie gélatineuse d'un échantillon biphasique. On distingue très nettement une multitude de vésicules facettées agrégées les une aux autres. Le cliché de droite a été réalisé sur un échantillon à la limite de la transition : la zone gélatineuse n'était pas prédominante. On observe alors des vésicules qui ont tendance à s'agréger. Avec le temps, ces vésicules tendent à se réorganiser : les bicouches tendent à s'aligner les unes par rapport aux autres (voir figure 4.38). Ainsi, l'agrégat de vésicules n'est pas la phase thermodynamiquement stable dans ces conditions.

Il est possible de tracer un diagramme de phase en repérant de façon tout à fait grossière la transition entre une solution de vésicules dispersées et un amas de vésicules. Du point de vue pratique, nous avons repéré cette transition de façon visuelle en notant l'aspect limpide ou biphasique de l'échantillon après ajout de sel au bout de quelques dizaines de minutes. Selon la concentration finale en NaCl recherchée, la concentration initiale du sel est de  $1$ ,  $10^{-1}$  ou  $10^{-2}$   $\text{mol.L}^{-1}$ . Sur la figure 4.39 nous avons tracé le diagramme de phase ainsi obtenu.

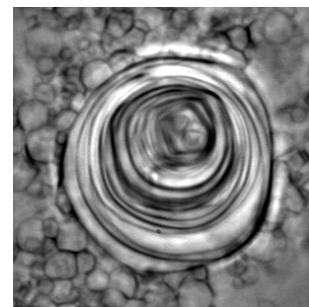


FIG. 4.38: Cliché de microscopie à contraste de phase d'un échantillon en cours de transformation ( $r=0.60$ ;  $C=10\text{mM}$ ;  $[\text{NaCl}]=10\text{mM}$ ). On observe des vésicules multi-lamellaires et des zones cristallisées.

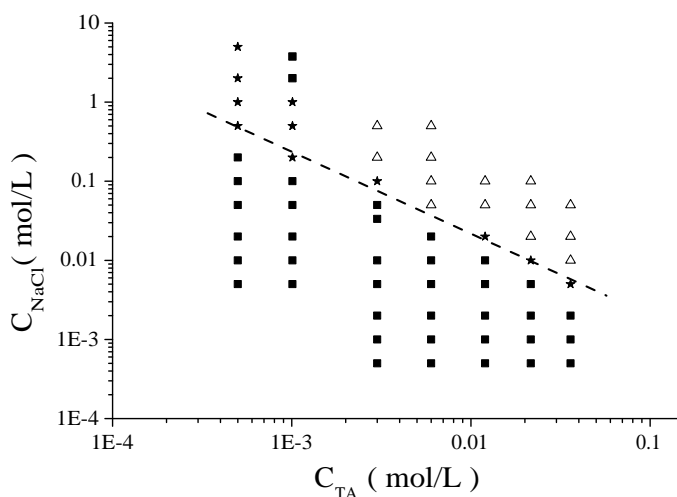


FIG. 4.39: Diagramme de phase selon la concentration en NaCl des vésicules facettées ( $r=0.60$ ) : ■ échantillon monophasique,  $\Delta$  échantillon biphasique,  $\star$  échantillon "critique"

Il faut bien garder en mémoire que les concentrations élevées en tensioactifs ne correspondent certainement plus à des suspensions de vésicules unilamellaires. Nous avons conservé les points obtenus à forte concentration en

tensioactifs uniquement parce que la transition semble suivre la même évolution.

#### 4.4.2 Interprétation

Afin d'interpréter correctement les observations précédentes, il nous faut établir la liste des interactions intervenant dans un système d'agrégats chargés. Dans une suspension de vésicules, nous pouvons envisager cinq forces :

- une répulsion électrostatique à grande distance du fait de la charge de surface des vésicules, dans notre cas mesurée par électrophorèse
- une attraction de Van der Waals à très courte distance
- une répulsion de volume exclu du fait du volume occupé par les objets
- une répulsion d'origine entropique du fait des fluctuations thermiques de la membrane[34], et qui dans le cas de membrane rigide peut être négligée (potentiel d'interaction inversement proportionnel au module de courbure  $k_c$ ).

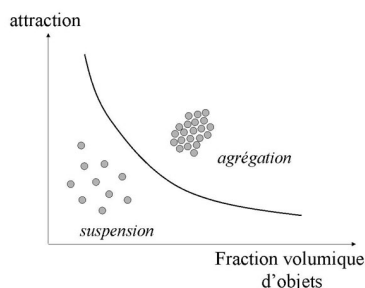


FIG. 4.40: Evolution de la transition suspension-agrégation lorsqu'on modifie la fraction volumique d'objets. L'attraction peut être favorisée par une diminution de température ou une augmentation de la salinité par exemple.

Lorsqu'on ajoute du sel dans la solution, les répulsions électrostatiques à grande distance sont écrantées. Par contre, les interactions électrostatiques à courtes distances (en deçà de la longueur de Debye) sont maintenues. Comme dans notre système la membrane est en fait un pavage de charges positives et négatives, il existe une attraction à courte distance entre charges de signes opposés. Cette attraction sera d'autant plus forte que les charges peuvent bouger et s'organiser les unes par rapport aux autres afin d'additionner leur attraction. L'ajout de sel revient donc à favoriser les forces attractives vis à vis des forces répulsives. Et d'un point de vue général, plus les objets sont dilués, plus il faut favoriser l'attraction pour observer leur agrégation.

D'un point de vue idéal, si les molécules s'organisent pour former deux réseaux complémentaires face à face, l'attraction électrostatique entre les deux plans en vis à vis sera très élevée. Dans ce chapitre nous avons montré que l'organisation des deux molécules tensio-actives dans le plan de la membrane suivait un ordre liquide. Elles sont donc peu contraintes et peuvent s'organiser si besoin est.

### 4.5 Conclusion sur l'organisation latérale

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'organisation de deux charges (positive pour  $CTA^+$  et négative pour  $C13COO^-$ ) sur un réseau hexagonal formé par l'empilement "compact" des chaînes alkyl. La question était de savoir si ces charges auraient tendance à former une structure régulière ou non. Les expériences menées nous ont permis de voir que la proportion de chacune des deux charges (le rapport molaire  $r$  de l'échantillon) avait une influence. Nous avons alors mené plusieurs analyses. Dans un premier temps nous avons étudié le cas particulier d'un mélange de rapport  $2/3$  et nous avons pu montrer qu'un tel système ne s'organisait ni suivant une répartition totalement aléatoire, ni suivant une répartition parfaitement ordonnée. Une modélisation Monte Carlo du système nous a ensuite permis de confirmer l'idée que les têtes ioniques suivaient une répartition d'ordre "liquide". Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence l'importance de deux paramètres, à savoir la proportion de charges réparties sur la surface (via le degré d'ionisation  $\alpha$  et le rapport molaire

r) e la portée des interactions. Ainsi, le fait que l'acide myristique soit un acide faible conduit à une réduction du nombre de charges totales dans le cas des phases lamellaires en excès d'acide. Et d'un autre coté, l'excès de  $\text{CTA}^+$  induit l'interdigitation des chaînes alkyl et diminue l'amplitude des interactions entre têtes ioniques.



## Chapitre 5

# Rigidité des agrégats

Les agrégats de catanioniques sont de par leur nature des agrégats rigides : il existe de très fortes interactions entre les deux types de tensioactifs, électrostatique entre les têtes ioniques et hydrophobe entre les chaînes alkyl. La question à laquelle nous avons tenté de répondre dans ce chapitre est la quantification de cette rigidité. Nous avons donc regroupé ici les différentes expériences visant à démontrer la rigidité de la bicouche de catanionique.

### 5.1 Une illustration expérimentale de la rigidité de la membrane de catanionique...

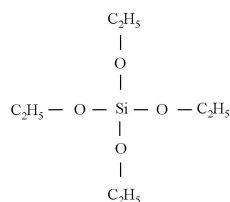
#### 5.1.1 Le contexte

Afin d'illustrer la rigidité de la membrane de catanionique, nous nous sommes basés sur les travaux de Hubert [75, 76]. Celui-ci a montré que pour effectuer un dépôt de silice sur une membrane de tensioactif, il fallait s'assurer d'une part de la compatibilité chimiques entre support et dépôt, mais également que le support restait suffisamment stable tout au long de la réaction. Ainsi, dans le cas d'une polymérisation de TEOS, il a montré la nécessité d'employer des membranes de tensioactifs à chaînes gelées comme le DODAB [74]. Par ailleurs, il a observé que les vésicules se déformaient au cours du dépôt. En ce qui concerne la compatibilité chimique, il est largement connu que les groupes ammonium favorisent l'adsorption de TEOS.

L'idée de départ que nous avons suivi est la suivante : la membrane de catanionique est-elle suffisamment rigide pour assurer une polymérisation de TEOS à sa surface tout en conservant la morphologie générale des vésicules ?

#### 5.1.2 Mode opératoire

La préparation des échantillons suit toujours le même protocole. Nous travaillons avec du TEOS acheté chez Acros organics (pureté 98%,  $M_w=208.22$ ,  $d=0.93$ , lot A0159723). Celui-ci n'est pas conservé à l'abri de l'air mais nous considérons qu'il s'hydrolyse peu. Les échantillons sont réalisés dans des tubes plastique afin de limiter le dépôt de silice sur les parois des contenants. Nous ajoutons à une solution diluée de vésicules facettées (typiquement 2mL d'une solution à 0.025%), éventuellement acidifiée par ajout de HCl concentré (0.1 à 1 mol.L<sup>-1</sup>), un volume de TEOS donné (de 10 à 500  $\mu$ L) prélevé à l'aide d'une



TEOS: tétraéthoxysilane

micropipette. L'ensemble est maintenu sous agitation rapide (agitateur magnétique à vitesse non contrôlée) jusqu'à totale hydrolyse du TEOS (en quelques minutes pour les échantillons acide). Nous travaillons avec des solutions diluées de vésicules afin d'éviter la formation d'agrégats au cours du dépôt de silice. Nous avons pu suivre de façon tout à fait quantitative la cinétique d'hydrolyse du TEOS en fonction du pH car tant que celui-ci forme une émulsion avec l'eau l'échantillon conserve un aspect trouble. Il est apparu que plus le milieu était acide, plus la cinétique d'hydrolyse était rapide (quelques minutes à quelques heures selon le pH). Après réaction, les solutions sont observées en microscopie à contraste de phase. Eventuellement, une goutte de la solution est posée sur une pastille de carbone, puis observée par microscopie électronique à balayage après évaporation du solvant.

### 5.1.3 Résultats

Dans ce paragraphe, nous ne donnerons que les résultats principaux de cette étude de polymérisation de TEOS à la surface de la membrane de catanionique, et nous invitons le lecteur à se reporter à l'article en annexe issu de ce travail pour plus de commentaires.

#### Influence du pH

Aux chapitres précédents, nous avons montré quels intérêts pouvaient présenter des vésicules placées en milieu acide. D'une part, leur charge effective (positive) est plus élevée, assurant ainsi un nombre de têtes ammonium accessibles plus important. D'autre part, la température de fusion des chaînes est plus élevée ce qui nous permet de supposer que la membrane est plus rigide. Nous nous sommes donc particulièrement intéressés à l'effet du pH (par ajout d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque) sur les dépôts de silice.

Sur la figure 5.1, nous avons regroupé quelques clichés de microscopie à contraste de phase nous permettant d'interpréter l'influence du pH sur le dépôt de silice. Nous voyons que pour des pH acides ( $\sim 2 - 3$ ), les vésicules conservent leur aspect facetté. La principale différence lorsque la quantité d'acide est moindre, concerne le nombre de vésicules cassées : nous avons constaté que celui-ci était plus élevé lorsque l'ajout de TEOS est réalisé à des pH voisins de 5 plutôt qu'à des pH voisins de 3. Ceci résulte certainement à la fois de la réduction du nombre de groupes ammonium accessibles et de la cinétique d'hydrolyse du précurseur.

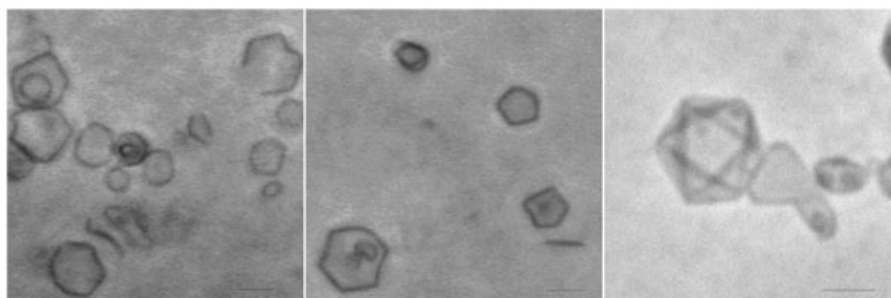


FIG. 5.1: Clichés de microscopie à contraste de phase (barre :  $2\mu\text{m}$ ) - gauche : solution ( $r=0.60$  ;  $C=0.05\%$  ;  $(\text{HCl})=5\text{mM}$ ) avant ajout de TEOS - milieu : même solution après ajout de TEOS (10%) - droite : même solution après redispersion du précipité dans une solution basique

Par ailleurs, lorsque nous avons ajouté de la base dans le milieu réactionnel, nous avons pu constater deux choses. D’une part, lorsque la charge de surface des vésicules est proche de zéro (point de charge nul proche de  $\text{pH}\sim 8$ ) les objets visualisés après ajout de TEOS sont de petites tailles et très contrastés comme nous pouvons le voir sur la figure 5.2. Nous pouvons en déduire que les vésicules se sont casés lors du dépôt. Si par contre on travaille sur des vésicules négativement chargées ( $\text{pH}\sim 10$  par ajout de  $\text{NH}_3$ ), celles-ci sont moins facettées et perdent totalement leur facettes après ajout de TEOS. Sur la figure 5.3 nous voyons des vésicules recouvertes de silice observée par microscopie électronique à balayage. La membrane lors de l’évaporation du solvant s’est effondrée vers le centre de la vésicules.

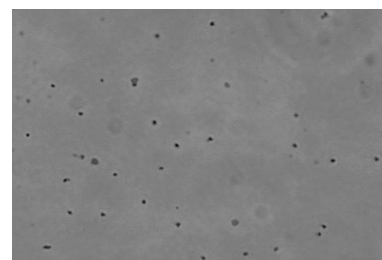


FIG. 5.2: Cliché de microscopie à contraste de phase obtenu après ajout de TEOS dans une solution basique de vésicules facettées ( $r=0.60$ ;  $C=0.025\%$ ;  $(\text{NaOH})=5\text{mM}$ ;  $(\text{TEOS})=10\%$ ) : seuls de petits agrégats très contrastés subsistent.

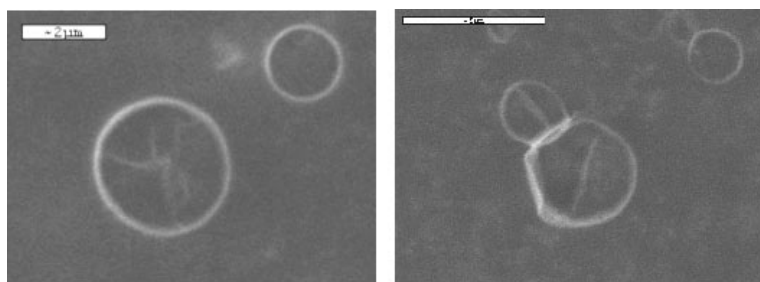


FIG. 5.3: Clichés de microscopie électronique à balayage : la visualisation est possible grâce au dépôt de silice sur la membrane des vésicules ( $r=0.60$ ;  $C=0.025\%$ ;  $(\text{NH}_3)=10\text{mM}$ ;  $(\text{TEOS})=5\%$ ).

### Influence de la concentration de TEOS

Nous reportons ici les résultats concernant l’influence de la quantité de TEOS ajouté. Pour cela, nous avons utilisé des solutions de vésicules facettées de concentration  $=0.025\%$  maintenues à  $\text{pH}\sim 2$  et nous avons ajouté des quantités de TEOS variables, de  $0.5\%$  à  $25\%$  en volume. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l’épaisseur de silice déposée sur les vésicules. Pour cela, nous avons centrifugé les échantillons afin de récupérer en fond de tube les vésicules recouvertes de silice. Le précipité est ensuite calciné à  $550^\circ\text{C}$  pendant 5h. La quantité de silice est évaluée par simple pesée. Nous nous sommes rendu compte alors qu’une grande partie des précurseurs restait en solution.

$V_{ech.}$ (mL)	C (%)	$S_{TA}^{accessible}$ ( $\text{m}^2$ )	$V_{TEOS}^{ajoute}$ (mL)	$m_{Si}^{totale}$ (g)	$m_{Si}^{calcine}$ (g)	e (nm)
40	0.05	4.7	4	1.07	0.088	9.4
40	0.025	2.3	4	1.07	0.086	18.7
40	0.025	2.3	0.5	0.134	0.009	2
40	0.025	2.3	1	0.268	0.017	3.7
40	0.025	2.3	6	1.605	0.061	13.3

TAB. 5.1: Evaluation de l’épaisseur de silice déposée sur les membranes de catanionique

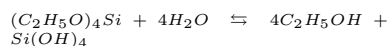
Pour calculer l’épaisseur de silice, nous prenons comme hypothèse que la moitié de la surface de tensioactifs est accessible (vésicules fermées), que la surface polaire est de  $20\text{\AA}^2$  et que la silice est de densité 2. Ainsi,

$$e = \frac{m_{Si}^{calcine}}{2S_{TA}^{accessible}}$$



et nous obtenons une épaisseur de l'ordre de 10nm sans qu'il soit possible d'établir une corrélation simple avec la quantité de précurseur ajoutée.

Par ailleurs, il s'est avéré que la quantité de TEOS ajoutée avait une autre influence sur la suspension finale de vésicules. En effet, l'hydrolyse du TEOS s'accompagne d'une création d'éthanol. Or celui-ci est un bien meilleur solvant des tensioactifs que l'eau. De ce fait, la CMC augmente et il y a risque de rupture des membranes lorsque la quantité d'éthanol est importante dans le milieu. C'est ce que nous avons observé : au delà de 25% de TEOS ajouté, les vésicules se cassent.



### 5.1.4 Conclusion

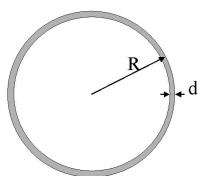
Par cette expérience assez simple de condensation de silice à la surface de vésicules de catanioniques, nous avons pu montrer de façon tout à fait quantitative que dans certaines conditions la membrane est suffisamment rigide d'une part pour supporter le dépôt et d'autre part pour conserver la morphologie des vésicules initiales.

## 5.2 Evaluation du module d'Young par stress osmotique

### 5.2.1 Principe de l'expérience

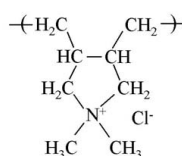
La première expérience que nous avons envisagé pour déterminer quantitativement le module d'Young de la membrane de catanionique est une expérience de stress osmotique. L'idée est d'ajouter un polyélectrolyte à une solution de vésicules. De par sa densité de charge élevée, le polyélectrolyte exerce une pression osmotique élevée sur les vésicules sans que le cortège ionique s'éloigne du polyélectrolyte. Les molécules d'eau cherchent à sortir du compartiment que constitue l'intérieur d'une vésicule. Du fait que la membrane de catanionique soit rigide, la sortie de l'eau s'accompagne forcément d'une rupture de la bicouche et d'une implosion de la vésicule. Ainsi, nous espérons pouvoir déterminer, par observation directe au microscope à contraste de phase, la pression critique  $\Pi_c$  pour faire imploser les objets. De cette pression critique, il est alors possible de calculer le module d'Young  $E$  de la membrane via la relation suivante [98] :

$$\Pi_c = 4E \left( \frac{d}{R} \right)^2$$



sachant que  $d$  et  $R$  sont respectivement l'épaisseur de la membrane et le rayon des vésicules. A titre d'illustration, citons les expériences réalisées sur des capsules constituées d'une multicouche de polyélectrolyte de charge alternée du groupe de Möhwald [51].

Pour mener à bien ces expériences, nous avons travaillé avec des solutions de vésicules facettées suffisamment diluées pour pouvoir observer au microscope des vésicules isolées et non des amas. Il faut cependant éviter des concentrations trop faibles qui nous rapprocheraient de la CMC. Nous avons donc choisi de travailler à concentration fixe en tensioactifs, autour de 0.05% (1.7mM). Quant au polyélectrolyte que nous avons choisi pour les premiers tests, il s'agit du poly-DADMAC (chlorure de polydiallyldiméthylammonium, 400kDa).



Poly-DADMAC:  
chlorure de polydiallyldiméthylammonium

### 5.2.2 Observations

Dans un premier temps, nous avons reporté sur la figure 5.4 quelques clichés de microscopie à contraste de phase caractéristiques d'une expérience concluante. Les échantillons sont préparés de la façon suivante : nous travaillons à concentration fixe en tensioactifs et nous ajoutons la quantité nécessaire de poly-DADMAC pour exercer directement le stress osmotique souhaité (pas d'ajout successif).

Sur le cliché en haut à gauche, nous voyons une solution de vésicules facettées sans ajout de polyélectrolyte : les vésicules sont globalement dissociées avec tout de même présence de petits amas et de vésicules imbriquées les unes dans les autres<sup>1</sup>. A droite en suivant, la concentration en polyélectrolyte est de 0.008%. Nous observons toujours des vésicules mais celles-ci ne sont plus aussi dispersées que dans l'échantillon de départ ; il y a apparition de petits amas. En bas à gauche, pour une concentration en polyélectrolyte de 0.025%, la situation est complètement différente : nous observons des agrégats apparemment ouverts et des vésicules d'aspect "dégonflé" (comme la vésicule à gauche sur le cliché), ainsi que des agrégats au contraste bien plus important. Ceci résulte certainement d'une différence de composition du solvant au niveau des objets et au sein même de l'échantillon. Enfin, pour un plus large ajout de polyélectrolyte (0.25%), nous voyons d'après le cliché en bas à droite que les vésicules sont intactes.

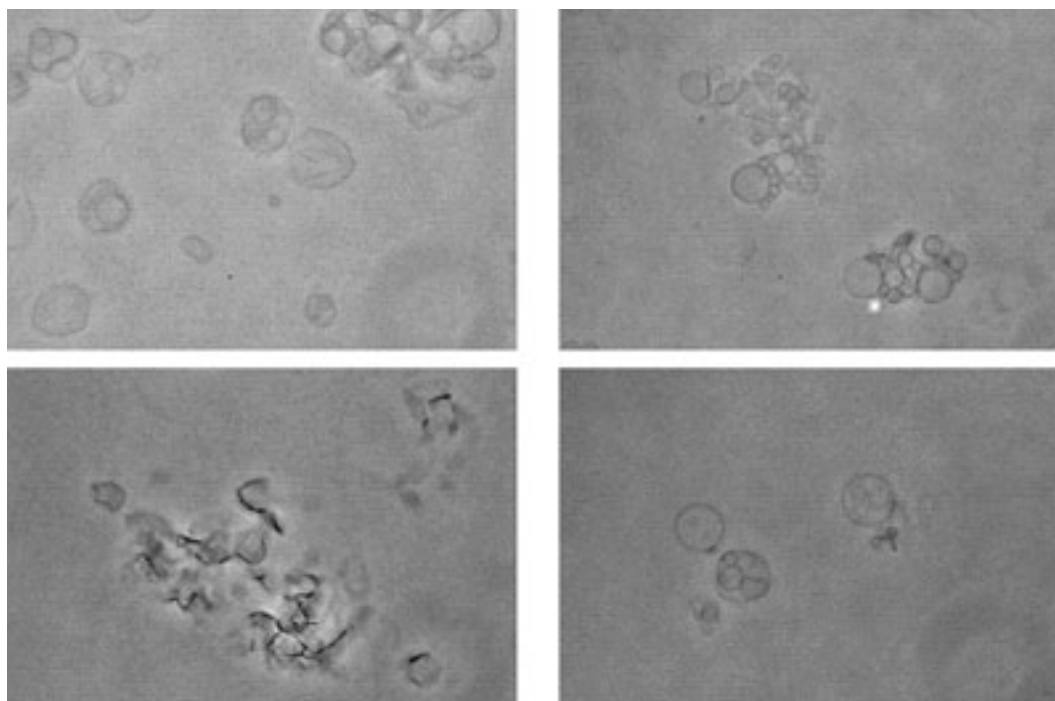


FIG. 5.4: Clichés de microscopie à contraste de phase illustrant l'effet d'un polyélectrolyte sur des vésicules facettées de catanionique : de gauche à droite et de haut en bas, la concentration en poly-DADMAC est de 0, 0.008, 0.025 et 0.25 %.

<sup>1</sup> Il est possible que les vésicules chargées positivement s'accrochent à la lame et à la lamelle en verre puisque nous travaillons à pH neutre et que le verre est alors négativement chargé.

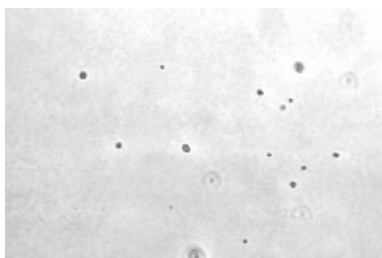


FIG. 5.5: Cliché de microscopie à contraste de phase obtenu après dilution d'une solution de vésicules facettées ( $r=0.60$ ;  $C=0.05\%$ ) par de l'eau : les vésicules ont disparu et seuls de petits agrégats très contrastés apparaissent.

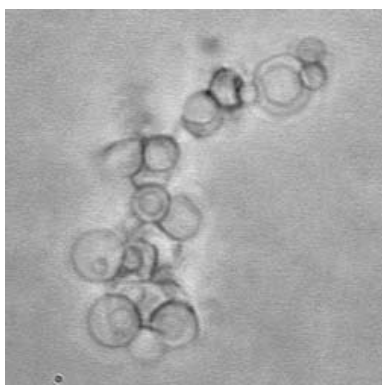


FIG. 5.6: Cliché de microscopie à contraste de phase obtenu après dilution d'une solution de vésicules facettées par du poly-DADMAC ( $r=0.60$ ;  $C_{TA}=0.025\%$ ;  $C_{DADMAC}=0.005\%$ ) : les vésicules initialement dispersées se regroupent en de petits amas.

De toutes ces observations, nous pouvons dire que dans la majorité des cas, l'action du polyélectrolyte est multiple : pour une concentration inférieure à  $0.025\%$ , nous n'observons pas de membrane cassée, autour de  $0.025\%$  le nombre d'objets cassés s'accroît, mais au delà le polyélectrolyte n'a plus le même effet. Au lieu d'exercer un effet de stress osmotique, celui-ci interagit avec la membrane et protège les vésicules.

Malheureusement, toutes ces observations n'ont pas été toujours très reproductibles ni concluantes. Il est arrivé de nombreuses fois que les vésicules se cassent lors d'une simple dilution par de l'eau : en microscopie à contraste de phase (voir figure 5.5), on observait alors des petits points très contrastés pouvant être de petites vésicules (de taille inférieure à la résolution optique, c'est à dire la centaine de nanomètre) ou des agrégats d'autre type. Il n'est pas alors possible d'interpréter aisément le même cliché obtenu cette fois ci par ajout d'un polyélectrolyte.

L'autre problème majeur qui est apparu est que le polyélectrolyte s'adsorbe sur la membrane de catanionique. Bien qu'ayant choisi un polyélectrolyte de même charge que la membrane, celle-ci étant constituée de sites anioniques et cationiques, le polyélectrolyte peut interagir très facilement avec les vésicules. Or nous avons pu observer avec de faible ajout de polyélectrolyte l'apparition de petits amas (comme sur la figure 5.6). Ces agrégats sont certainement le résultat d'une interaction entre les tensioactifs et le polyélectrolyte. Il devient ensuite délicat d'interpréter une rupture de membrane si celle-ci est en réalité un complexe polyélectrolyte-tensioactifs.

### 5.2.3 Interactions polyélectrolyte-tensioactif

Si on se penche un peu sur la littérature au sujet des interactions entre polyélectrolyte et tensioactifs chargés, nous nous rendons compte que les interactions sont de deux types : électrostatique et hydrophobe. Limitons nous aux systèmes faisant intervenir des vésicules.

Si le polyélectrolyte ajouté est de signe opposé à celui des vésicules, les deux entités interagissent fortement par interactions électrostatiques et il y a formation de nouvelles structures. Citons par exemple les travaux sur les systèmes ADN/vésicules CTAB-SOS [36, 116] montrant la formation de structures lamellaires lorsque les vésicules sont positives. Par ailleurs, la concentration de polyélectrolyte ajoutée influence sur la structure finale des agrégats. Dans le cas de vésicules de SDS-DDAB anioniques [134], pour de faibles ajouts de polymère cationique on observe des modifications structurales : les vésicules se facettent et des disques apparaissent. Par contre, lorsque l'ajout de polyélectrolyte est plus important, la structure finale est un gel connecté polyélectrolyte-vésicules.

Dans le cas où le polyélectrolyte est de même signe que les vésicules, les interactions électrostatiques sont répulsives et il n'y a dans la littérature d'exemple d'interaction que si le polyélectrolyte interagit via un groupe hydrophobe. Ainsi dans les systèmes DDAB-SDS ou DDAB-SDBS lorsque le polyélectrolyte est modifié et possède un groupement hydrophobe suffisant [5], il apparaît un gel polyélectrolyte-vésicules. La structure est certainement proche de celle observée dans le cas d'un polyélectrolyte de signe opposé à celui des vésicules mais les interactions vésicules-polyélectrolyte sont différentes par leur nature. L'influence des interactions hydrophobes sur la microstructure de vésicules a

été montrée expérimentalement par microscopie de fluorescence sur un système de vésicules de phosphatidylcholine [97] : le polyélectrolyte hydrophobe interagit avec la membrane et induit la formation de domaines de chaînes gelées et fluides.

En guise de conclusion sur ces interactions, je voudrais souligner le fait que la nature hydrophobe du polyélectrolyte n'a pas besoin d'être très fortement marquée pour voir apparaître son influence. Dans le cas cité de vésicules de SDS-DDAB et SDBS-DDAB, le polyélectrolyte utilisé est un polyacrylate ( $\text{CH-COO}^- \text{-CH}_2$ ) modifié à 3mol% par ajout de chaînes alkyl.

### 5.2.4 Conclusion

Nous avons observé un comportement critique pour une concentration critique de polyélectrolyte de 0.025%. Cette concentration correspond à une pression de l'ordre de 300 Pa [23]. Sachant que les vésicules ont un diamètre moyen de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$ , et une bicouche de  $43 \text{ \AA}$  d'épaisseur, on déduit de cette observation un module d'Young de l'ordre de 50 MPa.

Malheureusement, toute interprétation plus approfondie reste délicate. Non seulement nous ne pouvons pas exclure un effet du polyélectrolyte sur la rigidité de la membrane du fait qu'il interagit aisément avec celle-ci, mais il nous faut également tenir compte de l'inhomogénéité de structure des vésicules facetées. Sachant que les pointes et les arêtes des vésicules sont de composition différente à celle des faces, et sachant que nous ne pouvons pas déterminer par microscopie à quel endroit la membrane se casse, nous ne pouvons pas exclure que celle-ci puisse casser à des endroits de rigidité différente comme les faces, les arêtes, les pointes ou même une zone de défauts.

## 5.3 Evaluation du coefficient de compressibilité par propagation ultra-sonore

Dans cette partie, nous regroupons des mesures de vitesses de propagation d'ondes ultra-sonores. Dans un premier temps, nous décrirons le principe d'une expérience acoustique et nous rappellerons les principales expressions nécessaires à l'exploitation des résultats. Les paragraphes suivants concernent les mesures de vitesses de propagation d'une onde de compression. Dans la dernière partie, nous donnerons quelques éléments permettant de relier ces mesures au module d'Young de la bicouche de catanionique.

### 5.3.1 Principe

Les expériences de mesures acoustiques que nous allons décrire dans cette partie utilisent des ondes sonores de fréquences élevées, de l'ordre du MHz. Le principe est tout à fait similaire à celui du sonar. Un pulse sonore est émis à l'aide d'un piézoélectrique, et son écho est analysé afin de déterminer les caractéristiques du milieu traversé ou du milieu réfléchissant. Du point de vue physique, l'onde génère des variations locales de pression  $P$  et de densité  $\rho$  dans le milieu. On définit alors deux types d'onde :

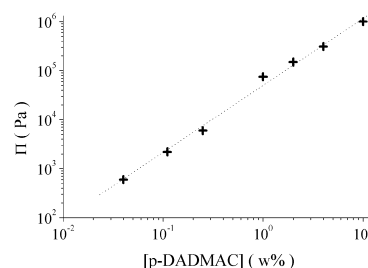
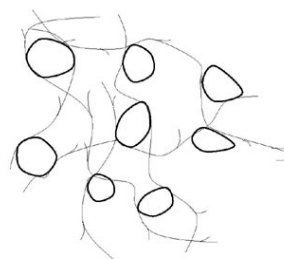


FIG. 5.7: Evolution de la pression osmotique en fonction de la concentration de poly-DADMAC en solution, pour une masse molaire de 450kDa à  $30^\circ\text{C}$ . Données tirées de [23].

- les ondes de compression ou ondes longitudinales : les variations de  $P$  et  $\rho$  sont parallèles à la direction de propagation de l'onde.
- les ondes de cisaillement ou ondes transverses : les variations de  $P$  et  $\rho$  sont perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde. Ces ondes ne se propagent pas dans les liquides.

Un milieu sera alors caractérisé par sa vitesse de propagation longitudinale  $v_l$  et sa vitesse de propagation transverse  $v_t$  qui s'expriment en fonction des coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  du matériau :

$$v_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

$$v_l = \sqrt{\frac{2\mu + \lambda}{\rho}}$$

Il existe différentes méthodes de détermination des vitesses de propagation mais toutes basées sur le même principe : un piézo-électrique émetteur envoie une onde acoustique dans le milieu et la réponse à ce signal est suivie à l'oscilloscope. Sans entrer dans les détails, nous pouvons citer trois méthodes de détermination de  $v$  avec quelques références où ces méthodes ont été employées :

- en déterminant le temps de vol, c'est à dire le temps mis par l'onde pour traverser le milieu, directement relié à la vitesse par la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon [2, 3].
- en suivant les amplitudes des signaux et donc en déterminant les coefficients d'atténuation en amplitude qui sont reliés aux impédances acoustiques  $Z = \rho v$  des milieux.
- en déterminant la fréquence de résonance du milieu que l'on relie ensuite, connaissant la géométrie de la cellule, à la vitesse de l'onde [1, 99].

Nous présenterons ici des mesures de la compressibilité effectuées sur un appareil déterminant la fréquence de résonance du milieu (W. Urbach, LPS ENS Paris).

#### Remarques

1. Les ondes transverses ont la particularité de se propager moins vite que les ondes longitudinales.  $v_t$  est environ deux fois moins importante que  $v_l$  dans un solide et est nulle dans les liquides.
2. Toutes ces techniques de propagation acoustique nécessitent des échantillons exempts de toute bulle d'air (en particulier pour les mesures en compression pour lesquelles l'air est élément perturbateur). Il est donc indispensable d'effectuer un dégazage propre des solutions avant leur étude. Malheureusement, un tel dégazage n'est réalisable que pour des solutions peu concentrées en tensioactifs, car peu visqueuses. Ainsi, nous avons limité cette étude acoustique aux solutions de vésicules facetées ( $r = 0.60$ ), le seul domaine du diagramme de phase monophasique pour des concentrations inférieures à 1%. Le dégazage a été réalisé par pompage avec une pompe à vide primaire.

### 5.3.2 Mesure de la compressibilité

Les mesures acoustiques sont basées sur la relation fondamentales qui relie la vitesse de propagation d'une onde sonore dans un milieu à sa masse volumique  $\rho$  et à sa compressibilité adiabatique  $\kappa_s^2$  :

$$v_l = \frac{1}{\sqrt{\rho\kappa_s}}$$

Ainsi, la détermination de  $\kappa_s$  nécessite la connaissance de deux grandeurs : la masse volumique mesurée sur un densimètre Anton Paar <sup>3</sup> et la vitesse de propagation longitudinale.

Dans des mesures acoustiques, la fréquence de l'onde excitatrice est très élevée (entre le kilo et le giga hertz). Dans ce cas, les temps caractéristiques sont bien inférieurs aux temps de relaxation de la membrane lipidique. Autrement dit, les échanges de chaleur n'ont pas le temps de prendre place entre la membrane et le solvant. Il est alors possible de découpler le solvant du soluté [57, 65, 141, 63]. Ainsi, nous pouvons décomposer la compressibilité du milieu en deux termes, l'un caractérisant le solvant (indice o) et l'autre caractérisant la membrane de tensioactifs (indice m) sans introduire de terme de couplage :

$$\kappa_s = \kappa_{s,m} \cdot \phi + \kappa_{s,o}(1 - \phi)$$

avec  $\phi$  la fraction volumique de tensioactif dans le milieu. Celle-ci se définit comme le rapport du volume de tensioactifs sur le volume total de l'échantillon.

$$\phi = \frac{V_{tensioactif}}{V_{total}}$$

Jusqu'à présent, nous avons défini la composition de nos échantillons à partir de la fraction massique C. Nous pouvons relier ces deux grandeurs C et  $\phi$  par :

$$\begin{aligned} \phi \cdot \rho_m &= C \cdot \rho \\ i.e. \phi &= C \cdot \rho \cdot \varphi_v \end{aligned}$$

où  $\varphi_v$  est le volume spécifique de la membrane, défini comme étant l'inverse de sa masse volumique et déterminé à partir de l'évolution de la densité du mélange en fonction de la fraction massique.

#### Détermination du volume spécifique

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au volume spécifique des tensioactifs. Nous pouvons le déterminer à partir des données de densité. Sur la figure 5.8 nous avons reporté les mesures effectuées sur un échantillon de rapport molaire r = 0.60 en fonction de sa concentration et pour différentes températures.

T (°C)	$\varphi_v$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
20	1.0436
25	1.0481
30	1.0552
35	1.0638
40	1.0761
45	1.0974
50	1.1273
55	1.1605

<sup>2</sup>Le module de compression est supposé de nature réelle.

<sup>3</sup>technique du tube vibrant ayant une résolution de 0.00001 g/cm<sup>3</sup>

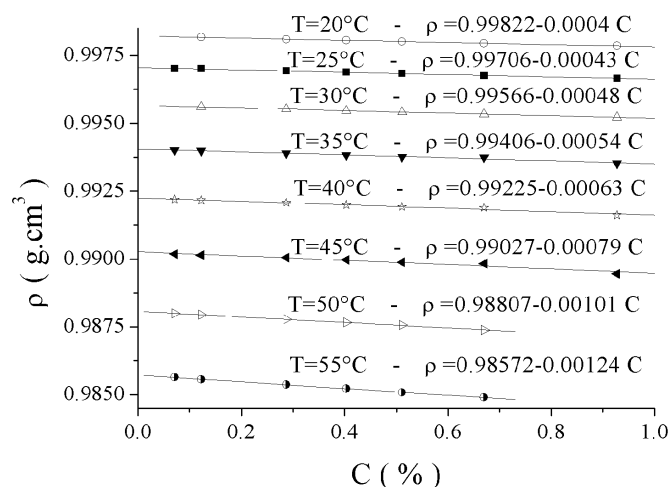


FIG. 5.8: Evolution de la densité d'une solution ( $r=0.60$ ) en fonction de sa fraction massique et pour différentes températures. Les équations indiquées correspondent aux variations extrapolées à partir des points expérimentaux.

Chacune des courbes de densité en fonction de la concentration peut être modélisée par une droite. De celle-ci, nous déterminons la valeur de la densité des tensioactifs seuls (valeur prise à  $C=100\%$ ) et donc du volume spécifique. Ainsi, à  $25^\circ\text{C}$ , nous déterminons une valeur de  $1.0481 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le volume spécifique  $\varphi_v$ . Les valeurs de  $\varphi_v$  déterminées à d'autres températures sont reportées dans le tableau dans la marge et tracées sur la figure 5.9. On remarquera que  $\varphi_v$  augmente de façon exponentielle avec la température :

$$\varphi_v = 1.0307 + 0.00318 \exp(0.0676T)$$

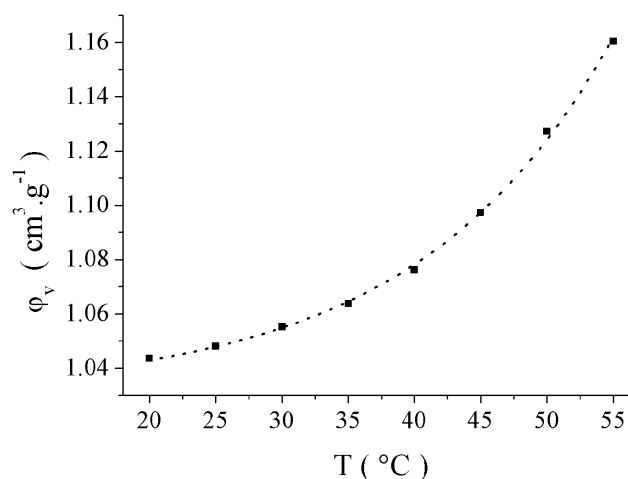


FIG. 5.9: Evolution du volume spécifique d'un échantillon  $r=0.60$  en fonction de la température. Les points expérimentaux s'alignent sur une courbe exponentielle (...):  $\varphi_v = 1.0307 + 0.0032e^{0.0676T}$

### Détermination de la compressibilité adiabatique

Dans un deuxième temps, nous avons déterminé la compressibilité adiabatique  $\kappa_{s,m}$  de solutions de concentration comprise entre 0.2 et 1%. Sur la figure 5.10

en marge, quelques mesures de vitesse en fonction du temps sont reportées afin d'évaluer la précision de nos mesures.

Après avoir attendu la stabilisation thermique du système (environ 20min pour une température de 20°C) nous voyons que la précision des mesures de vitesse est de  $\pm 0.1\text{m.s}^{-1}$ . Il est cependant possible d'améliorer cette précision en utilisant deux cellules et en mesurant de façon simultanée l'échantillon et son solvant. Ainsi, dans le cas d'une étude en milieu très dilué, les fluctuations sont éliminées par soustraction des deux signaux.

A partir des mesures de vitesse et de masse volumique, nous pouvons obtenir la compressibilité  $\kappa_s$  du milieu. Les différentes données sont regroupées dans le tableau 5.2.

C (w%)	$\phi$ (v%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$v_l$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\kappa_s$ (10 <sup>-10</sup> Pa <sup>-1</sup> )
0.927	0.965	0.99666	1501.5	4.4504
0.67	0.6979	0.99677	1500.1	4.4582
0.568	0.5917	0.99682	1499.94	4.4590
0.511	0.53231	0.99684	1499.3	4.4627
0.451	0.46982	0.99687	1499.35	4.4623
0.306	0.31879	0.99693	1498.59	4.4665
0.169	0.17607	0.99699	1498.04	4.4695
0.09	0.09377	0.99702	1497.89	4.4703
0.039	0.04063	0.99704	1497.55	4.4722

TAB. 5.2: Mesures de compressibilité adiabatique : cas de solutions de vésicules facettées ( $r=0.60$ ) à 25°C

Sur la figure 5.11 nous avons tracé l'évolution de la compressibilité adiabatique du milieu en fonction de la fraction volumique  $\Phi$  de tensioactifs.

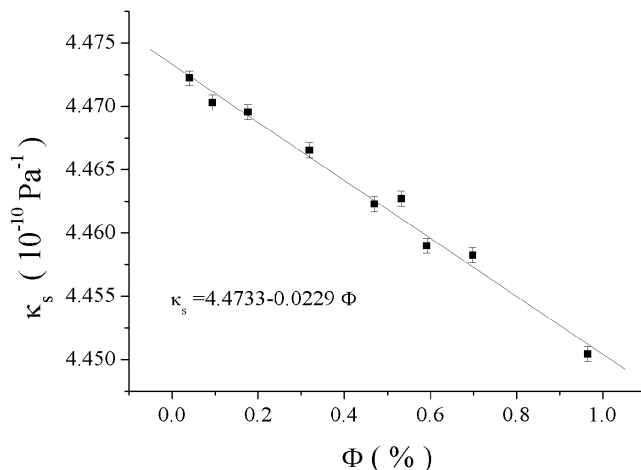


FIG. 5.11: Evolution de la compressibilité d'une suspension de vésicules facettées en fonction de la fraction volumique de tensioactifs. La compressibilité de la membrane de catanionique déduite de cette courbe est de  $2.183 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

Par les points expérimentaux, nous pouvons faire passer une droite  $\kappa(\phi)$  qui nous permet de déterminer la compressibilité de la membrane en prenant la valeur déduite pour  $\phi=100\%$ . Nous obtenons une valeur de  $2.183 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

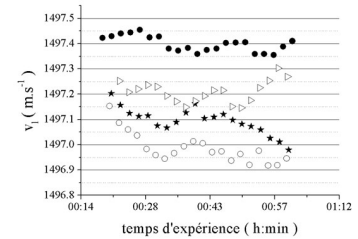


FIG. 5.10: Evolution temporelle des vitesses de propagation pour différents échantillons ( $\bullet$  eau pure,  $\blacktriangleright$  0.2%,  $\star$  0.3%,  $\circ$  0.5%). La précision est évaluée à  $\pm 0.1\text{m.s}^{-1}$ .



D'après ce qui précède, nous pouvons évaluer la précision des mesures de  $\kappa$  :

$$\begin{aligned}\frac{d\kappa_s}{\kappa_s} &= 2\frac{dv_l}{v_l} + \frac{d\rho}{\rho} \\ &= 2 \cdot 10^{-4}\end{aligned}$$

Sachant que la compressibilité adiabatique est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ , la précision sur la compressibilité est de  $4 \cdot 10^{-14} \text{ Pa}^{-1}$ .

Nous avons mené exactement le même type de mesures mais cette fois ci sur une suspension de vésicules facettées à pH acide (HCl 5mM). En effet, en calorimétrie nous avons pu montrer qu'à pH acide la transition de fusion des chaînes apparaissait à des températures plus élevées. Nous avons donc cherché à savoir si cela résultait d'une diminution notable de la compressibilité. Les données sont regroupées dans le tableau 5.3 et sur la figure 5.12 en marge, nous avons reporté l'évolution de la compressibilité en fonction de la concentration pour une solution acide de vésicules. Nous retrouvons bien une évolution linéaire de  $\kappa_s$  et déterminons une compressibilité adiabatique de membrane de  $2.572 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

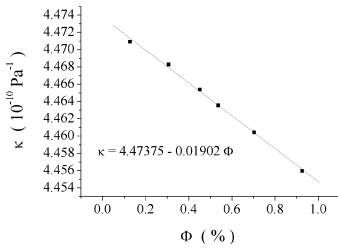


FIG. 5.12: Evolution de la compressibilité d'une suspension de vésicules facettées à pH=3 en fonction de la fraction volumique de tensioactifs. La compressibilité de la membrane de catanionique déduite de cette courbe est de  $2.572 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

C (w%)	$\phi$ (v%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$v_l$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\kappa_s$ (10 <sup>-10</sup> Pa <sup>-1</sup> )
0.881	0.94648	0.99675	1500.5	4.4559
0.669	0.71884	0.99682	1499.7	4.4604
0.511	0.54913	0.99689	1499.12	4.4636
0.429	0.46104	0.99695	1498.77	4.4654
0.292	0.31384	0.99699	1498.25	4.4683
0.121	0.13007	0.99711	1497.72	4.4709
0.07	0.07525	0.99714	1497.7	4.4709

TAB. 5.3: Mesures de compressibilité : cas de solutions de vésicules facettées ( $r=0.60$ ) en milieu acide (HCl 5mM) à 25°C

Cette valeur de compressibilité est très proche de celle déterminée dans le cas d'une solution sans ajout d'acide.

Remarque : évolution de la vitesse en fonction de la fraction volumique

Sur la figure 5.13 en marge, nous avons tracé l'évolution de la vitesse de propagation longitudinale dans une suspension de vésicules en fonction de la fraction volumique  $\phi$ . A première vue, les points expérimentaux s'alignent sur une droite d'équation :

$$v_l = 1497.35 + 4.16\phi$$

où  $\phi$  est exprimé en %. Par quelques lignes de calcul, nous allons justifier cette expression qui nous servira par la suite.

Tous les résultats présentés dans cette partie sont tirés d'échantillons peu concentrés :  $\phi < 0.01$ . Dans ce domaine, nous avons pu établir une dépendance linéaire pour  $\kappa_s$  et  $\rho$  en fonction de  $\phi$  :

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_o - \alpha\phi \\ \kappa_s &= \phi\kappa_{s,m} + (1 - \phi)\kappa_{s,o}\end{aligned}$$

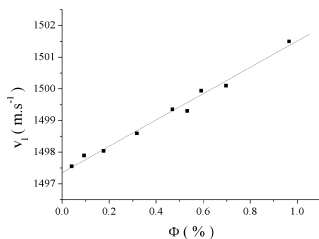


FIG. 5.13: Evolution de la vitesse longitudinale d'une suspension de vésicules facettées en fonction de la fraction volumique de tensioactifs

Le produit  $\kappa\rho$  vaut donc :

$$\kappa_s\rho = \kappa_{s,o}\rho_o - \phi((\kappa_{s,o} - \kappa_{s,m})\rho_o + \alpha\kappa_{s,m}) + \phi^2\alpha(\kappa_{s,o} - \kappa_{s,m})$$

Dans la mesure où  $\alpha$  est petit devant  $\rho_o$  (voir les équations de la figure 5.8 pour les valeurs exactes) et que  $\phi$  reste inférieur à 0.01, nous pouvons simplifier l'équation précédente en ne gardant que le premier ordre en  $\phi$  et nous obtenons :

$$\kappa_s\rho \sim \kappa_{s,o}\rho_o \left( 1 - \phi \left( \frac{\kappa_{s,o} - \kappa_{s,m}}{\kappa_{s,o}} + \frac{\alpha\kappa_{s,m}}{\kappa_{s,o}\rho_o} \right) \right)$$

Nous calculons ensuite simplement  $v$  par développement limité au premier ordre en  $\phi$  :

$$\begin{aligned} v &= (\kappa_s\rho)^{-1/2} \\ &\sim \frac{1}{\sqrt{\kappa_{s,o}\rho_o}} \left( 1 + \phi \frac{\rho_o(\kappa_{s,o} - \kappa_{s,m}) + \alpha\kappa_{s,m}}{2\kappa_{s,o}\rho_o} \right) \\ &\sim v_o \left( 1 + \phi \frac{\rho_o(\kappa_{s,o} - \kappa_{s,m}) + \alpha\kappa_{s,m}}{2\kappa_{s,o}\rho_o} \right) \end{aligned}$$

Nous retrouvons donc bien une dépendance linéaire en  $\phi$  pour des fractions volumiques peu importantes<sup>4</sup>.

### Comparaison

Dans ce paragraphe, nous regroupons quelques valeurs de compressibilité adiabatique issues de la littérature. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 5.4, la valeur de la compressibilité mesurée pour les catanioniques est typique d'une membrane constituée de chaînes alkyl gelées, de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ .

systeme	$\kappa_s$ ( $10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ )	ref
micelle CTAB	4.2	[33]
micelle $C_n$ TAB, n = 8-16	5.9 (coeur de la micelle) 0.06 (contribution des têtes)	[96]
micelle C12BCl	3.5	[56]
micelle $C_n$ COOH, n > 9	5.5	[33]
n-hexadecane	7.25	[10, 138]
DMPC/DPPC (r = 0-1)	1.8 ( $T < T_f$ ) 4.0 ( $T > T_f$ )	[141]

TAB. 5.4: Comparaison des mesures de compressibilité adiabatique avec la littérature

Par ailleurs, nous voyons que la contribution des têtes polaires à la compressibilité est quasi nulle : la compressibilité des têtes est 30 à 40 fois plus faible que celle des chaînes. Cela revient à dire que seules les chaînes alkyl sont compressibles.

<sup>4</sup>Le premier calcul présenté est cependant plus rigoureux.

### 5.3.3 Exploitation : de la compressibilité au module d'Young

Pour un matériau isotrope, nous pouvons relier le module d'Young  $E$  à la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  via le coefficient de Poisson  $\nu$  :

$$E = \frac{3(1 - 2\nu)}{\kappa_T}$$

Il nous faut donc pour estimer  $E$  déterminer  $\kappa_T$  et  $\nu$ .

#### Détermination de la compressibilité isotherme

La relation suivante permet de relier les compressibilités isotherme et adiabatique [65].

$$\kappa_s = \kappa_T - \frac{T}{VC_p} \left( \frac{dV}{dT} \right)^2$$

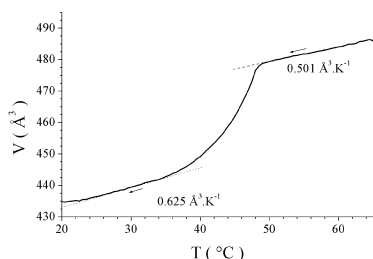


FIG. 5.14: Détermination du coefficient de dilatation thermique : suivi du volume moléculaire par mesure de densité en fonction de la température décroissante pour un échantillon ( $r=0.6$ ;  $C=0.4\%$ ).

La valeur du coefficient de dilatation thermique  $\chi_T$  a été estimée lors de l'étude de la variation de la densité en fonction de la température (voir chapitre 3). Nous reportons en marge une figure typique de l'évolution du volume moléculaire en fonction de la température. La dilatation de la membrane est estimée à  $0.625 \text{ \AA}^3 \cdot \text{K}^{-1}$  pour un volume moléculaire de l'ordre de  $435 \text{ \AA}^3$  à  $25^\circ\text{C}$ , soit  $\chi_T$  de  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Nous prendrons comme valeur de capacité calorifique  $C_p$  de la membrane  $1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [141]. Ainsi, la relation précédente nous permet d'estimer la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  à  $3.3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  (le deuxième terme de l'expression valant  $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ ).

#### Evaluation du coefficient de Poisson et du module d'Young

D'après la relation qu'il existe entre  $E$ ,  $\kappa_T$  et  $\nu$ , nous pouvons déterminer une limite supérieure pour le module d'Young. Le coefficient de Poisson est strictement supérieur à zéro. Ainsi, si nous prenons  $\nu=0$  (valeur tout à fait irréaliste), nous pouvons déterminer la limite supérieure du module d'Young : 9 GPa.

Habituellement, pour des matériaux "classiques" (acier...) une bonne estimation du coefficient de Poisson est de 0.3. Si nous prenons cette valeur pour les bicouches de catanioniques, nous déterminons un module d'Young de 4 GPa. Tout le problème est de savoir si le coefficient de Poisson n'est pas en réalité plus proche de 0.5. En effet, si nous prenons un coefficient de Poisson de 0.49, le module d'Young résultant est de 200 MPa. Dans la littérature, il est communément admis que le coefficient de Poisson d'une membrane de tensioactifs est proche de 0.5, ce qui revient à considérer que la membrane conserve un volume constant au cours d'une déformation[59]. Ainsi, il serait plus probable que le module d'Young de la membrane soit de l'ordre de quelques centaines de MPa.

#### Evaluation de $\nu$ via la propagation d'ondes de cisaillement

Initialement, l'idée était de déterminer le coefficient de Poisson grâce à des mesures de propagation acoustique transverse. En effet, le coefficient de Poisson s'exprime en fonction des coefficients de Lamé ou en fonction des vitesses

de propagation acoustique  $v_t$  et  $v_l$  :

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \right)$$

Connaissant la vitesse longitudinale, la détermination du coefficient de Poisson est basée sur l'étude de l'onde de cisaillement. Cependant, la difficulté est ensuite de pouvoir relier les grandeurs macroscopiques mesurées (vitesse de cisaillement dans la suspension de vésicules facettées) aux grandeurs recherchées, à savoir la vitesse de cisaillement de la membrane et son coefficient de Poisson. Nous avons pu au cours de cette thèse effectuer quelques expériences préliminaires <sup>5</sup> mais malheureusement, les résultats obtenus ne sont pas exploitables tels quels. Par manque de données, nous n'avons pas pu conclure quant à la reproductibilité des valeurs de vitesses de cisaillement mesurées. Par ailleurs, une étude sérieuse nécessiterait une étude en fréquence, et donc l'emploi de piézo-électrique de différentes fréquences, non disponible à ce moment là. Une étude complète serait certainement intéressante mais longue...

Evaluation de  $\nu$  via la compressibilité latérale

Selon Boal [20], dans le cas d'un matériau homogène isotrope, il existe une relation entre la compressibilité latérale  $\kappa_T^{laterale}$  (exprimée en  $m.N^{-1}$ ) et la compressibilité volumique  $\kappa_T$  :

$$\kappa_T = \kappa_T^{laterale} d \left( \frac{3(1 - 2\nu)}{2(1 - \nu)} \right)$$

Or il est possible de déterminer la compressibilité latérale via des mesures de compression de couches de Langmuir. C'est ce que nous avons tenté ici et nous présentons les résultats obtenus.

Pour étaler une monocouche de catanionique à la surface de la cuve de Langmuir, nous solubilisons chacun des deux tensioactifs dans un mélange hexane-éthanol à 25% volumique d'éthanol, à une concentration voisine de 3.5mM. Les solutions de rapport molaire  $r$  donné sont réalisées en mélangeant les volumes adéquats de chacune des deux solutions mères.

En marge (figure 5.15), nous donnons l'allure d'une courbe de compression d'une monocouche d'un mélange catanionique de rapport molaire  $r=0.73$ . A titre indicatif, nous avons remarqué que les solutions évoluaient dans le temps : après quelques jours de préparation, un mélange de  $r$  donné donne une courbe de compression "plus molle" (compressibilité plus élevée et plateau de transition à une pression plus importante). Nous n'avons pas cherché plus avant à en déterminer les causes, travail qui nécessiterait une étude plus longue. Par contre, nous avons vérifié que cette courbe était reproductible dans le cas d'un mélange nouvellement réalisé à partir des mêmes solutions mères.

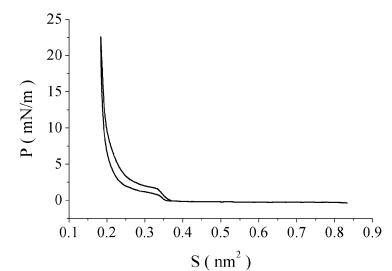


FIG. 5.15: Cuve de Langmuir : courbes de compression-décompression à 25°C pour un échantillon de rapport molaire  $r=0.73$  dilué dans un mélange hexane-éthanol à 25%. La compressibilité latérale déduite de la courbe de compression vaut ici  $8.3 m.N^{-1}$ .

<sup>5</sup>un grand merci à D. Lootens et P. Hébraud (laboratoire PCSM, ESPCI Paris) qui m'auront consacré du temps d'expérience et de discussion sur ce sujet

La pente de la courbe quand la surface approche  $20\text{\AA}^2$  nous permet de remonter à la compressibilité latérale :

$$\kappa_T^{\text{latérale}} = -\frac{1}{S} \frac{dS}{dP}$$

Sur la figure 5.16, nous avons reporté les valeurs de la compressibilité latérale mesurées pour différents échantillons ( $r$  variable) à  $25^\circ\text{C}$ . Plusieurs remarques s'imposent :

1. pour des échantillons de rapport molaire inférieur à 0.3, nous n'avons pas pu établir de courbe de compression car le CTAOH est trop soluble dans l'eau et ne forme pas de monocouche à sa surface
2. on observe un minimum de compressibilité pour un rapport molaire  $r$  proche de 0.70, et non vers l'équimolarité, suggérant soit que l'acide ne se déprotone pas en totalité, soit qu'une autre interaction doit être considérée (liaison hydrogène entre COOH)<sup>6</sup>.
3. pour  $r$  inférieur ou supérieur à 0.70, la compressibilité augmente avec  $r$  sur un ordre de grandeur.

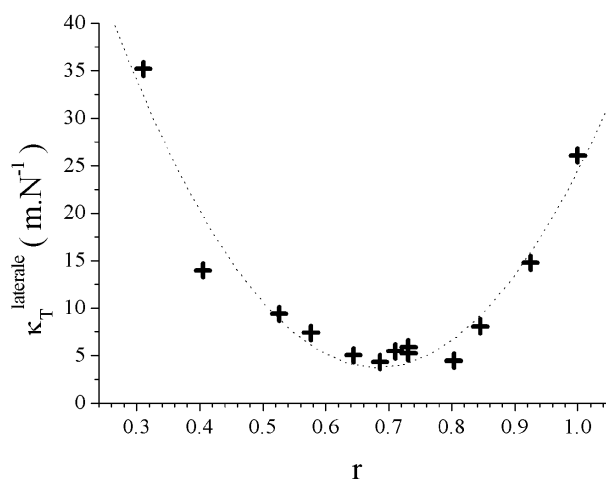


FIG. 5.16: Evolution de la compressibilité latérale  $\kappa_T^{\text{latérale}}$  en fonction du rapport molaire  $r$  à  $25^\circ\text{C}$ . Les symboles correspondent aux points expérimentaux. La courbe en pointillé n'est là que pour faciliter la lecture du graphe. On note un minimum de compressibilité de  $3.6 \text{ m.N}^{-1}$  vers  $r=0.68$ .

D'un point de vue assez général, nous pouvons retenir de cette courbe que le module de compressibilité latérale de la monocouche est au minimum égale à  $3.6 \text{ m.N}^{-1}$ , ce qui correspond à un module de compression latérale de  $270 \text{ mN.m}^{-1}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature pour des phospholipides[100] et des phases lamellaires à chaînes gelées [49]. Cependant, il est délicat de comparer très précisément cette valeur dans la mesure où la température (l'écart à la température de fusion des chaînes pour être précis) est un paramètre qui influe beaucoup sur la valeur de  $\kappa_T^{\text{latérale}}$ .

Maintenant que nous avons un ordre d'idée de la valeur de la compressibilité latérale et de la compressibilité volumique, estimons le coefficient de Poisson

<sup>6</sup>Nous retrouvons là une analogie avec le fait que la température de transition de chaînes n'est pas maximale pour un mélange équimolaire.

via la relation donnée précédemment. En prenant  $3.3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  pour  $\kappa_T$ ,  $3.6 \text{ m.N}^{-1}$  pour  $\kappa_T^{\text{latérale}}$  et une épaisseur de  $21 \text{ \AA}$  pour la monocouche, nous trouvons pour  $\nu$  une valeur de 0.493. Cette valeur nous permet d'estimer le module d'Young :

$$E = \frac{3(1 - 2\nu)}{\kappa_T}$$

$$E \sim 130 \text{ MPa}$$

Bien entendu cette valeur est un ordre de grandeur, car si on se reporte à la figure 5.16 nous voyons que la compressibilité latérale fluctue entre 3 et  $30 \text{ m.N}^{-1}$ . Si nous prenons une valeur de  $\kappa_T^{\text{latérale}}$  plus élevée, nous diminuons la valeur de E.

#### Remarque

Pour estimer le module d'Young de la membrane, nous avons utilisé deux valeurs de compressibilité déterminées expérimentalement à des fréquences différentes : à hautes fréquences pour la compressibilité volumique et à basse fréquence pour la compressibilité latérale. Si on considère que la compressibilité diminue avec la fréquence d'excitation<sup>7</sup>, essayons d'estimer les répercussions sur le module d'Young. Pour une compressibilité 10 fois plus grande,  $3.3 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ , nous estimons le coefficient de Poisson à 0.462 et le module d'Young à 70MPa. Cela change bien sur la valeur de E mais nous gardons un ordre de grandeur correct.

## 5.4 Conclusion

Rappelons tout d'abord quelques autres caractéristiques de la bicouche de catanionique déterminées au cours de cette thèse. Premièrement, le suivi par diffusion de rayons X de la position du pic des premiers voisins nous a permis d'estimer le coefficient de dilatation thermique latéral :  $0.044 \text{ \AA}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ . Egalement, en terme de dilatation, les mesures de densité en fonction de la température nous ont donné accès au coefficient de dilatation volumique de la bicouche :  $0.625 \text{ \AA}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ .

Ce chapitre nous a donné l'occasion de mettre en évidence d'autres propriétés mécaniques de la membrane. Nous avons prouvé que la membrane de catanionique était suffisamment rigide pour servir de support à une polymérisation de silice. Nous avons également estimé expérimentalement une fourchette de valeurs de son module d'Young. Par stress osmotique nous trouvons un module d'Young de l'ordre de 50MPa. Par ailleurs, nous avons estimé les valeurs des compressibilités de la membrane par propagation d'onde ultrasonore et par compression de films de Langmuir :  $3.3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  à 1MHz pour la compressibilité isotherme volumique et  $3.6 \text{ m.N}^{-1}$  pour la compressibilité latérale. Ayant travaillé à des fréquences différentes, nous ne pouvons donner qu'une fourchette de valeurs pour le module d'Young, à savoir entre 50 et 150 MPa. Ces différentes techniques aboutissent tout de même à des valeurs assez proches.

<sup>7</sup>en prenant comme point de comparaison que la membrane paraîtra plus incompressible à haute fréquence comme dans le cas de l'eau par exemple

En terme de constante de rigidité, si nous considérons la membrane comme un plan rigide d'épaisseur  $d$ [20], le module d'Young est relié à la constante de rigidité via la relation

$$k_c = \frac{Ed^3}{16}$$

avec  $d=4.3\text{nm}$  l'épaisseur de la bicouche. Pour un module d'Young de l'ordre de la centaine de MPa, la constante de rigidité est de l'ordre de la centaine de  $k_B T$ . En terme de longueur de persistance, cela équivaut à une longueur astronomique comme dans le cas des phospholipides [100].

$$\xi_p = d \exp\left(\frac{k_c}{k_B T}\right)$$

# Conclusion

Pour conclure sur ce travail de thèse, reprenons les questions posées en introduction, à savoir les liens entre les propriétés microscopiques et macroscopiques de la membrane catanionique, et tentons de regrouper tous les résultats pour y répondre.

Le tout premier point que je reprendrai concerne la nature acido-basique des tensioactifs utilisés. L'hydroxyde de cétyltriméthylammonium est une base plutôt forte et son taux de dissociation en solution diluée dans l'eau est élevé ( $\alpha=55\%$ ), tandis que l'acide myristique est un acide faible, de  $pK_a$  apparent voisin de 6 sous forme agrégée. De par sa nature d'acide faible, les groupes  $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$  coexistent même pour des valeurs de rapport molaire proche de l'équimolarité, formant des complexes appelés "acid soaps".

D'un point de vue général, nous nous sommes intéressés aux interactions qui s'établissent entre les deux tensioactifs lors de l'étude de la concentration micellaire critique par conductivité (chapitre 1). Nous avons montré que le paramètre d'interaction  $\beta$  pour ce système catanionique était de  $-10k_B T$ , traduisant une interaction hydrophobe forte dépassant l'interaction électrostatique entre têtes seules : cette dernière a été évaluée à  $1 k_B T$ .

Par ailleurs, l'étude électrocinétique du chapitre 2 est une illustration intéressante des interactions existant entre les deux tensioactifs. Les mesures de potentiel  $\zeta$  des vésicules facettées ont fait apparaître des équilibres acide/base régis par le phénomène de régulation de charge. Par ailleurs, la constante d'acidité de l'acide myristique dépend en partie à l'organisation locale des têtes ioniques. Ainsi, pour des vésicules en excès d'acide myristique, nous avons observé une charge de surface positive, que nous avons pu expliquer soit par un décalage de la constante d'acidité de l'acide du fait de son environnement chimique, soit par une position particulière de la tête acide vers l'intérieur de la membrane : les plans des têtes sont décalés, le plan négatif étant plus vers l'intérieur.

Toujours pour répondre aux propriétés microscopiques, nous avons étudié la répartition des tensioactifs dans une membrane. Nous avons pu voir que les interactions électrostatiques favorables entre têtes ioniques de signe opposé induisent un rapprochement des chaînes alkyl. La surface polaire par chaîne est globalement de l'ordre de  $20\text{\AA}^2$ . Elle dépend cependant du rapport molaire pour les phases lamellaires en excès d'acide myristique : la surface diminue du fait de l'apparition de complexes "acid soaps" (chapitre 1). Par ailleurs, les chaînes s'organisent suivant un réseau hexagonal.

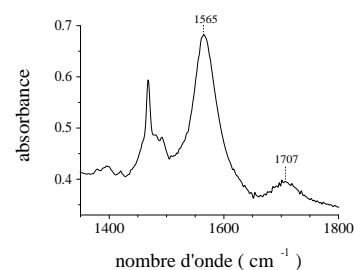


FIG. 5.17: Mise en évidence de la coexistence de groupe  $\text{COOH}$  ( $1707\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{COO}^-$  ( $1565\text{ cm}^{-1}$ ) dans la membrane catanionique par spectroscopie infra rouge. Une vibration vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  (absente ici) caractériserait des liaisons H entre  $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$ .

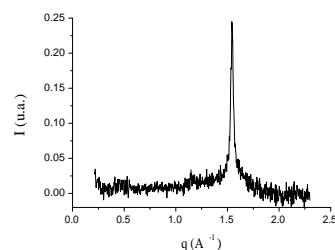


FIG. 5.18: Mise en évidence du réseau hexagonal des chaînes par diffusion de rayons X



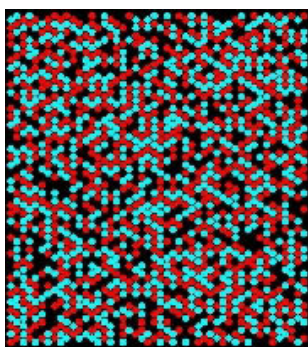


FIG. 5.20: Représentation de la répartition des tensioactifs pour un échantillon ( $r=0.69$ ). Respectivement  $\text{CTA}^+$  en rouge,  $\text{C13COOH}$  en noir et  $\text{C13COO}^-$  en bleu.

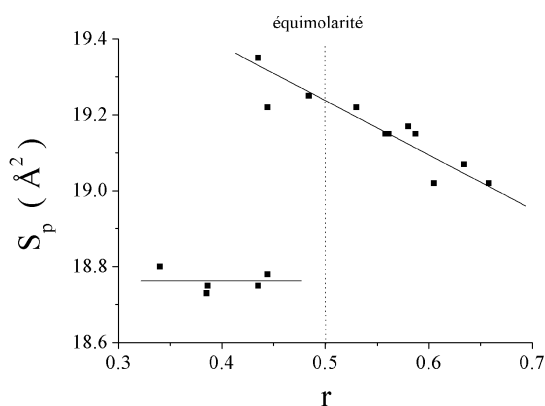


FIG. 5.19: Evolution de  $S_p$  en fonction de  $r$

La question est ensuite de savoir s'il existe un ordre particulier au niveau des têtes, un "super réseau" pouvant expliquer l'aspect particulièrement rigide de ce système. Pour cela, nous avons comparé des courbes de diffusion de neutron expérimentales et obtenues via un modèle de cylindre empilés (chapitre 4), mettant en évidence l'absence d'ordre privilégié au niveau des têtes sur la surface de la membrane. Nous avons montré que les deux tensioactifs qui interagissent via un potentiel de l'ordre de  $k_B T$ , se répartissent suivant un ordre "liquide" : les chaînes sont bien réparties sur un réseau hexagonal mais l'organisation des têtes ne suit pas de configuration privilégiée. L'apparition d'un ordre à grande distance ne serait possible que pour des interactions bien plus fortes (de l'ordre de  $5k_B T$ ). Il serait intéressant pour la suite de trouver un système chimique qui permettrait de mettre en évidence cette super structure : têtes ioniques doublement chargées par exemple.

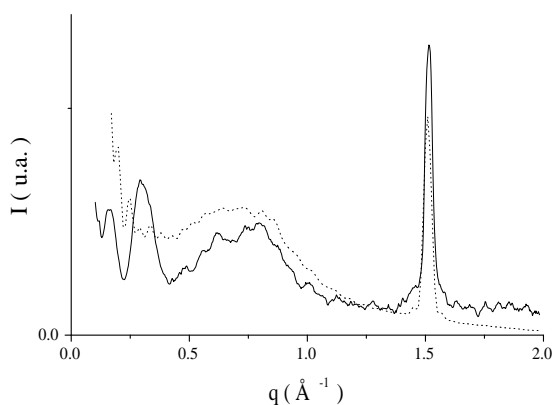


FIG. 5.21: Comparaison expérience (trait continu) et modèle (trait pointillé) : intensité diffusée par un échantillon ( $r=0.69$ )

Il est intéressant de se pencher sur ces deux valeurs d'énergie d'interaction données plus haut. Le paramètre d'interaction de  $10k_B T$  traduit le gain en énergie résultant de l'association de deux tensioactifs de signe différent. Cette valeur est supérieure à l'énergie électrostatique entre deux tensioactifs voisins sur une membrane car il traduit le rapprochement des molécules du fait de l'attraction entre les têtes. Nous "gagnons" une part d'énergie hydrophobe entre les chaînes alkyl plus proche que dans une paire de tensioactifs de même signe.

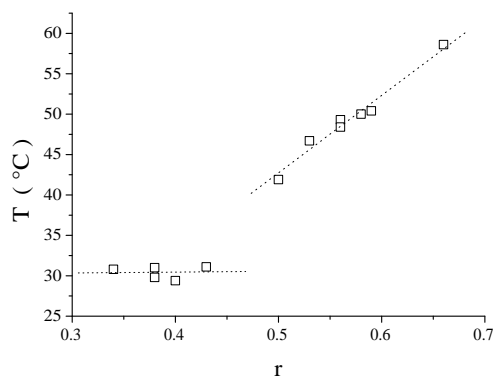


FIG. 5.22: Résultats de calorimétrie : évolution de la température de transition des chaînes avec le rapport molaire  $r$ .

Du point de vue du bilan des forces gouvernant ce système, en plus des interactions électrostatiques et hydrophobes, il nous faut tenir compte de liaisons hydrogène entre les groupes acide. En effet, la formation des complexes appelés "acid soaps" s'accompagne de l'apparition de liaisons hydrogène entre les groupes acides, d'énergie par tête dépendant de leur nature. En effet, nous ne savons pas si ces liaisons s'établissent directement entre deux groupes COOH ou si elles nécessitent l'intercalage d'une molécule d'eau.

Ces liaisons hydrogène ont des conséquences importantes sur la cohésion de la membrane, ce qui m'amène à parler maintenant des propriétés macroscopiques du système.

D'un point de vue thermodynamique, une des conséquences de l'existence de ces liaisons hydrogène apparaît sur l'évolution de la température de fusion des chaînes en fonction de la composition de la membrane. En effet, si l'enthalpie de la transition est principalement dépendante des interactions entre chaînes alkyl, la température de transition  $T_f$  dépend elle des interactions entre les têtes des tensioactifs. Ainsi, nous avons observé une forte dépendance de  $T_f$  avec le rapport molaire de l'échantillon résultant des liaisons hydrogène qui s'établissent entre les COOH pour des échantillons en excès d'acide myristique ( $r > 0.5$ ).

Le choix des contre ions,  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  s'est également avéré intéressant pour l'étude de propriétés thermodynamiques. Ces deux ions ne forment pas de sel lorsque les deux tensioactifs s'associent mais de l'eau. Le système est donc un système sans sel, de constante d'écrantage très faible. Ainsi, lors de l'ajout d'acide chlorhydrique à des suspensions de vésicules, nous avons pu étudier de façon simultanée l'effet de la charge de surface et de la force ionique sur la transition de fusion des chaînes : un ajout de HCl réduit la dissociation de l'acide, augmentant certes la charge de surface mais permettant un plus grand nombre de liaisons hydrogène entre acide, stabilisant ainsi la bicouche ; pour de plus grandes quantités d'acide ajouté, la force ionique devient le paramètre prépondérant et les contre-ions  $\text{Cl}^-$  à proximité de la surface déstabilisent la bicouche.

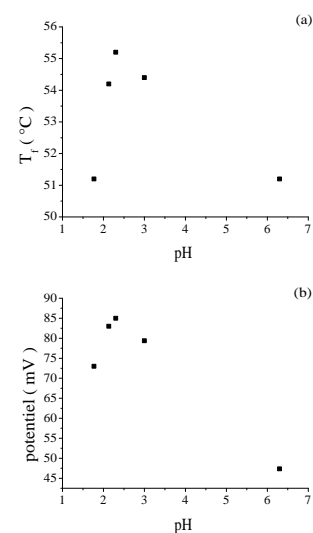


FIG. 5.23: Mise en évidence de la corrélation entre le pH du milieu, la charge de surface des vésicules et la température de fusion des chaînes de la membrane.

Ces résultats thermodynamiques nous ont permis de souligner les corrélations qu'il existe entre les têtes ioniques, influencées par le solvant (pH, force ionique) et la cohésion des chaînes hydrophobes.

Enfin, nous avons regroupé les différentes caractéristiques de la membrane liées à ses propriétés mécaniques (chapitre 5).

Toutes ces grandeurs nous font comparer le système catanionique avec une membrane de phospholipides de même longueur de chaînes. Il ne nous est pas apparu que la membrane catanionique était particulièrement rigide ou incompressible. Au contraire, ses coefficients de dilatation sont plutôt supérieurs à ceux d'un phospholipide.

Pour conclure sur ces propriétés mécaniques, soulignons juste le fait que ces grandeurs sont données pour la membrane (à l'exception de la mesure de  $E$  par stress osmotique) et non pour l'objet macroscopique que forme la membrane. Or deux observations expérimentales viennent confirmer la nature solide des agrégats formés par la membrane catanionique. Premièrement, nous avons observé que les vésicules facettées mises en présence de sel se comportent comme des sphères rigides et tendent à s'agréger au delà d'une certaine salinité plutôt que de se détruire (chapitre 4). Deuxièmement, les agrégats formés par cette membrane catanionique sont suffisamment rigides pour permettre une condensation de précurseur de silice formant ainsi une coque de silice ayant conservée les mêmes caractéristiques géométriques que le support (chapitre 5) : les vésicules facettées mises en présence de TEOS donnent des coquilles de silice de forme polyédrique. Ces objets sont d'une certaine manière assez "insensibles" aux perturbations de leur environnement.

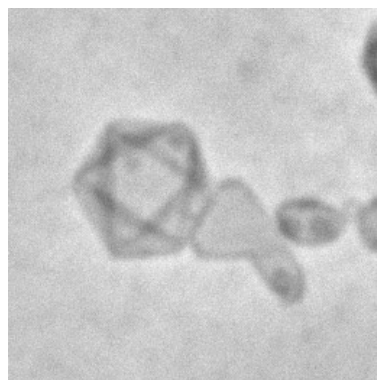


FIG. 5.24: Cliché de microscopie à contraste de phase : icosaèdre catanionique recouvert d'une couche de silice

paramètre	valeur	mesure	DMPC-DPPC
dilatation latérale $\frac{1}{S} \frac{dS}{dT}$	0.0022 K <sup>-1</sup>	diffusion de rayon X	0.0013 K <sup>-1</sup> [148]
dilatation volumique	0.0014 K <sup>-1</sup>	densité	0.0009 K <sup>-1</sup> [100]
$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$			
compressibilité adiabatique volumique $\kappa_s$	2.2 10 <sup>-10</sup> Pa <sup>-1</sup>	propagation d'onde ultrasonore (1 MHz)	1.8 10 <sup>-10</sup> Pa <sup>-1</sup> [141]
compressibilité isotherme volumique $\kappa_T$	3.3 10 <sup>-10</sup> Pa <sup>-1</sup>	combinaison de $\kappa_s$ et $\frac{dV}{dT}$	
compressibilité isotherme latérale $\kappa_T^{laterale}$	3.6 m.N <sup>-1</sup>	cuve de Langmuir	4-20 m.N <sup>-1</sup> [100]
coefficient de Poisson $\nu$	0.493	calcul à partir de $\kappa_T$ et $\kappa_T^{laterale}$	-
module d'Young	50 à 150 MPa	stress osmotique et calcul	-
constante de rigidité $k_c$	125 k <sub>B</sub> T	calcul	~100 k <sub>B</sub> T



# Bibliographie

- [1] AGGERS, F., AND FUNCK, T. Ultrasonic measurements with milliliter liquid samples in the 0.5-100 MHz range. *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973), 969–977.
- [2] AMARARENE, A., GINDRE, M., HUÉROU, J.-Y. L., NICOT, C., URBACH, W., AND WAKS, M. Water confined in reverse micelles : acoustic and densimetric studies. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), 10751–10756.
- [3] AMARARENE, A., GINDRE, M., HUÉROU, J.-Y. L., URBACH, W., VALDEZ, D., AND WAKS, M. Adiabatic compressibility of AOT reverse micelles : analysis of a simple model based on micellar size and volumetric measurements. *J. Phys. Rev. E* 61 (2001).
- [4] ANACKER, E., AND UNDERWOOD, A. Organic counterions and micellar parameters. n-alkyl carboxylates. *J. Phys. Chem.* 85 (1981), 2463–2466.
- [5] ASHBAUGH, H., BOON, K., AND PRUD'HOMME, R. Gelation of cationic vesicles by hydrophobically modified polyelectrolytes. *Coll. Polym. Sci.* 280 (2002), 783–788.
- [6] BAGATOLLI, L., AND GRATTON, E. Two-photon fluorescence microscopy observation of shape changes at the phase transition in phospholipid giant unilamellar vesicles. *Bioph. J.* 77 (1999), 2090–2101.
- [7] BARKER, C., SAUL, D., TIDY, G., WHEELER, B., AND WILLIS, E. Phase structure, nuclear magnetic resonance and rheological properties of viscoelastic sodium dodecyl sulphate and trimethylammonium bromide mixtures. *J. Chem. Soc. Far. Trans. I* 70 (1974), 154–162.
- [8] BARNES, I., DERIAN, P., DYNE, S., NINHAM, B., AND ZEMB, T. A disordered lamellar structure in the isotropic phase of a ternary double-chain surfactant system. *J. de Phys.* 51 (1990), 2605–454.
- [9] BENATTI, C., TIERA, M., FEITOSA, E., AND OLOFSSON, G. Phase behavior of synthetic amphiphile vesicles investigated by calorimetry and fluorescence methods. *Thermochimica Acta* 328 (1999), 137–142.
- [10] BENSON, G., AND HANDA, Y. Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities for (decan-1-ol, n-alkane) at 298.15K. *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981), 887–896.
- [11] BERGSTRÖM, M. Synergistic effects in mixtures of an anionic and a cationic surfactant. *Langmuir* 17 (2001), 993–998.
- [12] BERGSTRÖM, M., AND ERIKSSON, J. A theoretical analysis of synergistic effects in mixed surfactant systems. *Langmuir* 16 (2000), 7173–7181.
- [13] BERR, S., JONES, R., AND JOHNSON, J. Effect of counterion on the size and charge of alkyltrimethylammonium halide micelles as a function of chain length and concentration as determined by small-angle neutron scattering. *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 5611–5614.
- [14] BIRCH, B., AND COCKCROFT, R. Analysis of ionic surfactants in the detergent industry using ion-selective electrodes. *Ion-Sele. Elect. Rev.* 3 (1981), 1–41.
- [15] BLANZAT, M., PEREZ, E., RICO-LATTES, I., AND LATTES, A. Synthesis and anti-HIV activity of cationic analogs of galactosylceramide. *New J. Chem.* 11 (1999), 1063–1065.

- [16] BLANZAT, M., PEREZ, E., RICO-LATTES, I., PROMÉ, D., PROMÉ, J., AND LATTES, A. New catanionic glycolipids. I. Synthesis, characterization and biological activity of double-chain and gemini catanionic analogues of galactosylceramide. *Langmuir* 15 (1999), 6163–6169.
- [17] BLANZAT, M., PEREZ, E., RICO-LATTES, I., LATTES, A., AND GULIK, A. Correlation between structure, aggregation behavior and cellular toxicity of anti-HIV catanionic analogs of galactosylceramide. *Chem. Comm.* 2 (2003), 244–245.
- [18] BLANZAT, M., TURRIN, C., PEREZ, E., RICO-LATTES, I., CAMINADE, A., AND MAJORAL, J. Phosphorus-containing dendrimers bearing galactosylceramide analogs : self-assembly properties. *Chem. Comm.* 17 (2002), 1864–1865.
- [19] BLUME, A., HÜBNER, W., AND MESSNER, G. Fourier transform infrared spectroscopy of  $^{13}\text{C}=\text{O}$ -labeled phospholipids hydrogen bonding to carbonyl groups. *Biochem.* 27 (1988), 8239–8249.
- [20] BOAL, D. *Mechanics of the cell*. Cambridge University Press, 2002.
- [21] BOND, A. C H  $\pi$  interactions in the low-temperature crystal structures of  $\alpha,\omega$ -unsaturated linear hydrocarbons. *Chem. Commun.* 16 (2002), 1664–1665.
- [22] BREEUWSMA, A., AND LYKLEMA, J. Interfacial electrochemistry of haematite. *Disc. Faraday Soc.* 52 (1971), 324–333.
- [23] BROTONS, G., SALDITT, T., DUBOIS, M., AND ZEMB, T. Highly oriented, charged multilamellar membranes osmotically stressed by a polyelectrolyte of the same sign. *Langmuir* 19 (2003), 8235–8244.
- [24] BRUN, A., BREZESINSKI, G., MOHWALD, H., BLANZAT, M., PEREZ, E., AND RICO-LATTES, I. Interaction between phospholipids and new Gemini catanionic surfactants having anti-HIV activity. *Coll. Surf. A* 228 (2003), 3–16.
- [25] CARMONA, A., AND MIDMORE, B. Surface potential in charged synthetic amphiphile vesicles. *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 3542–3547.
- [26] CEVC, G. How membrane chain melting properties are regulated by the polar surface of the lipid bilayer. *Biochemistry* 26 (1987), 6305–6310.
- [27] CEVC, G. *Phospholipids handbook*. Dekker, 1993.
- [28] CEVC, G., AND MARSH, D. *Phospholipids bilayers. Physical principles and models*. John Wiley and son, New York, 1987.
- [29] CEVC, G., WATTS, A., AND MARSH, D. Titration of the phase transition of phosphatidylserine bilayer membranes. Effects of pH, surface electrostatics, ion binding and head-group hydration. *Biochemistry* 20 (1981), 4955–4965.
- [30] CISTOLA, D., ATKINSON, D., HAMILTON, J., AND SMALL, D. Phase behavior and bilayer properties of fatty acids : hydrated 1 :1 acid-soaps. *Biochemistry* 25 (1986), 2804–2812.
- [31] DA SILVA, F., BOGREN, D., SÖDERMAN, O., AKESSON, T., AND JÖNSSON, B. Titration of fatty acids solubilized in cationic, nonionic, and anionic micelles. Theory and experiment. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 3515–3522.
- [32] DAWSON. *Data for biochemical research*. Clarendon Press Oxford, 1986.
- [33] DE LISI, R., MILIOTO, S., AND VERRALL, R. Partial molar volumes and compressibilities of alkyltrimethylammonium bromides. *J. Sol. Chem.* 19 (1990), 665–692.
- [34] DEME, B., DUBOIS, M., AND ZEMB, T. Giant collective fluctuations of charged membranes at the lamellar-to-vesicle unbinding transition. 2. Equation of state in the absence of salt. *Langmuir* 18 (2002), 1005–1013.

- [35] DESSET, S. *Redispersion de particules d'alumine dans l'eau : influence de l'état de surface*. PhD thesis, université Paris 6, 1999.
- [36] DIAS, R., LINDMAN, B., AND MIGUEL, M. DNA interaction with cationic vesicles. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 12600–12607.
- [37] DÖRFLER, H.-D., AND PIETSCHMANN, N. Miscibility behavior of ternary lipid-phospholipid/water systems. *Coll. Pol. Sci.* 268 (1990), 559–566.
- [38] DUBOIS, M., BELLONI, L., ZEMB, T., DEMÉ, B., AND GULIK-KRZYWICKI, T. Formation of rigid nanodiscs : edge formation and molecular separation. *Prog. Colloid Polymer Science* 115 (2000), 238–242.
- [39] DUBOIS, M., DEDIEU, J.-C., DEMÉ, B., GULIK-KRZYWICKI, T., AND ZEMB, T. *A. C. S.* 1999, ch. 6, pp. 86–101.
- [40] DUBOIS, M., DEMÉ, B., GULIK-KRZYWICKI, T., DEDIEU, J.-C., VAUTRIN, C., DÉSSERT, S., PEREZ, E., AND ZEMB, T. Self-assembly of regular hollow icosahedra in salt-free cationic solutions. *Nature* 411 (2001), 672–675.
- [41] DUBOIS, M., GULIK-KRZYWICKI, T., DEMÉ, B., AND ZEMB, T. Rigid organic nanodiscs of controlled size : a cationic formulation. *C. R. Acad. Sci. Paris II c 1* (1998), 567–575.
- [42] DUBOIS, M., ZEMB, T., FULLER, N., RAND, R., AND PARSEGHIAN, V. Equation of state of a charged bilayer system : measure of the entropy of the lamellar-lamellar transition in DDABr. *J. Chem. Phys.* 108 (1998), 7855–7869.
- [43] DUTKIEWICZ, E., AND JAKUBOWSKA, A. Kinetics of hydration of aliphatic aldehydes in mixed cationic and anionic micellar solutions. *Z. Phys. Chem.* 171 (1991), 255–260.
- [44] EBEL, H., GRABITZ, P., AND HEIMBURG, T. Enthalpy and volume changes in lipid membranes. 1. the proportionality of heat and volume changes in the lipid melting transition and its implication for the elastic constants. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 7353–7360.
- [45] EDLUND, H., SADAGHIANI, A., AND KHAN, A. Phase behavior and phase structure for cationic surfactant mixtures : dodecyltrimethylammonium chloride - sodium nonaote - water system. *Langmuir* 13 (1997), 4953–4963.
- [46] EVANS, D., MITCHELL, D., AND NINHAM, B. Ions binding and dressed micelles. *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 6343–6348.
- [47] EVANS, D., AND WENNERSTRÖM, H. *The colloidal domain*. Wiley-VCH, 1999.
- [48] FAN, X., STENIUS, P., KALLAY, N., AND MATIJEVIC, E. Precipitation of surfactants salts. *J. Coll. Int. Sci.* 121 (1988), 571–578.
- [49] FRADIN, C., DAILLANT, J., BRASLAU, A., LUZET, D., ALBA, M., AND GOLDMANN, M. Microscopic measurement of the linear compressibilities of two-dimensional fatty acid mesophases. *Eur. Phys. J. J. 1* (1998), 57–69.
- [50] FUKUDA, H., KAWATA, K., AND OKUDA, H. Bilayer-forming ion-pair amphiphiles from single-chain surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), 1635–1637.
- [51] GAO, C., DONATH, E., MOYA, S., DUDNIK, V., AND MÖHWALD, H. Elasticity of hollow polyelectrolyte capsules prepared by the layer-by-layer technique. *Eur. Phys. J. E 5* (2001), 21–27.
- [52] GARIDEL, P. Calorimetric and spectroscopic investigations of phytosphingosine ceramide membrane organisation. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 4 (2002), 1934–1942.
- [53] GAUFFRE, F., AND ROUX, D. Evidence for a pH difference controlled by thermodynamics between the interior and the exterior of a new type of vesicles in suspension. *Langmuir* 15 (1999), 3070–3077.



- [54] GEBICKI, J., AND HICKS, M. Ufasomes are stable particles surrounded by unsaturated fatty acid membranes. *Nature* 243 (1973), 232–234.
- [55] GONCHARENKO, I., MIREBEAU, I., IRODOVA, A., AND SUARD, E. Interplay of magnetic and hydrogen orders in the laves hydride ymn2h43. *Phys. Rev. B* 56 (1997), 2580–2584.
- [56] GONZALEZ-PÉREZ, A., DEL CASTILLO, J., CZAPKIEWICZ, J., AND RODRIGUEZ, J. Conductivity, density and adiabatic compressibility of dodecyldimethylbenzylammonium chloride in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 1720–1724.
- [57] GRABITZ, P., IVANOVA, V., AND HEIMBURG, T. Relaxation kinetics of lipid membranes and its relation to the heat capacity. *Bioph. J.* 82 (2002), 299–309.
- [58] GRACIAA, A., GHOULAM, M. B., MARION, G., AND LACHAISE, J. Critical concentrations and compositions of mixed micelles of sodium dodecylbenzenesulfonate, tetradecyltrimethylammonium bromide, and polyoxyethylene octylphenols. *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 4167–4173.
- [59] GUCK, J., ANANTHAKRISHNAN, R., MOON, T., CUNNINGHAM, C., AND KÄS, J. Optical deformability of soft biological dielectrics. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), 5451–5454.
- [60] GUILBOT, J., BENVEGNI, T., LEGROS, N., PLUSQUELLEC, D., DEDIEU, J.-C., AND GULIK, A. Efficient synthesis of unsymmetrical bolaamphiphiles for spontaneous formation of vesicles and disks with a transmembrane organization. *Langmuir* 17 (2001), 613–618.
- [61] HAFEZ, I., ANSELL, S., AND CULLIS, P. Tunable pH-sensitive liposomes composed of mixtures of cationic and anionic lipids. *Biophys. J.* 79 (2000), 1438–1446.
- [62] HARGREAVES, W., AND DEAMER, D. Liposomes from ionic, single-chain amphiphiles. *Biochemistry* 17 (1978), 3759–3768.
- [63] HARKER, A., AND TEMPLE, J. Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids. *J. Phys. D* 21 (1988), 1576–1588.
- [64] HAYTER, J. A self-consistent theory of dressed micelles. *Langmuir* 8 (1992), 2873–2876.
- [65] HEIMBURG, T. Mechanical aspects of membrane thermodynamics. estimation of the mechanical properties of lipid membranes close to the chain melting transition from calorimetry. *B. B. A.* 1415 (1998), 147–162.
- [66] HEIMBURG, T. A model for the lipid pretransition : coupling of ripple formation with the chain-melting transition. *Biophysical J.* 78 (2000), 1154–1165.
- [67] HELM, C., LAXHUBER, L., LÖSCHE, M., AND MÖHWALD, H. Electrostatic interactions in phospholipid membranes. I influence of monovalent ions. *Coll. Pol. Sci.* 264 (1986), 46–55.
- [68] HEPPENSTALL-BUTLER, M., AND BUTLER, M. Nonequilibrium behavior in the three component system stearic acid - sodium stearate - water. *Langmuir* 19 (2003), 10061–10072.
- [69] HERRINGTON, K., KALER, E., MILLER, D., ZASADZINSKI, J., AND CHIRUVOLU, S. Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 13792–13802.
- [70] HILDEBRAND, J., PRAUSNITZ, J., AND SCOTT, R. *Regular and related solutions*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970.
- [71] HOLLAND, P., AND RUBINGH, D. Nonideal multicomponent mixed micelle. *J. Phys. Chem.* 87, 11 (1983), 1984–1990.
- [72] HOLLAND, P. M. *Phenomena in mixed surfactant system*. ACS Symposium Series 311, 1986.
- [73] HUANG, J., ZHU, B., ZHAO, G., AND ZHANG, Z. Vesicle formation of a 1 : 1 catanionic surfactant mixture in ethanol solution. *Langmuir* 13 (1997), 5759–5761.

- [74] HUBERT, D. *Surfactant vesicles in templating approaches*. PhD thesis, université Eindhoven, 1999.
- [75] HUBERT, D., JUNG, M., FREDERIK, P., BOMANS, P., MEULDIJK, J., AND GERMAN, A. Vesicle-directed growth of silica. *Adv. Mat.* 12 (2000), 1286–1290.
- [76] HUBERT, D., JUNG, M., AND GERMAN, A. Vesicle templating. *Adv. Mat.* 12 (2000), 1291–1294.
- [77] HUNTER, R. *Zeta potential in colloid science*. Academic Press, 1981.
- [78] IPSEN, J., KARLSTROEM, G., MOURITSEN, O., WENNERSTROEM, H., AND ZUCKERMANN, M. Phase equilibria in the phosphatidylcholine-cholesterol system. *B. B. A.* 905 (1987), 162–172.
- [79] ISRAELACHVILI, J. *Intermolecular and surface forces*, 2 ed. Academic Press, 1992.
- [80] JOHANN, C., GARIDEL, P., MENNICKE, L., AND BLUME, A. New approaches to the simulation of heat-capacity curves and phase diagrams of pseudobinary phospholipid mixtures. *Bioph. J.* 71 (1996), 3215–3228.
- [81] JOKELA, P., AND JÖNSSON, B. Phase equilibria of catanionic surfactant-dodecanol-water systems. *J. Phys. Chem.* 92 (1988), 1923–1927.
- [82] JOKELA, P., JÖNSSON, B., EICHMÜLLER, B., AND FONTELL, K. Phase equilibria sodium octanoate-octylammonium octanoate-water system. *Langmuir* 4 (1988), 187–192.
- [83] JOKELA, P., JÖNSSON, B., AND KHAN, A. Phase equilibria of catanionic surfactant-water systems. *J. Phys. Chem.* 91 (1987), 3291–3298.
- [84] JOKELA, P., JÖNSSON, B., KHAN, A., LINDMAN, B., AND SADAGHIANI, A. Catanionic surfactants : phase behavior and microemulsion. *Langmuir* 7 (1991), 889–895.
- [85] KACPERSKA, A. DSC investigations of DDAB, DTAB and DHAB vesicle aqueous solutions in presence of SDS. *J. Therm. An. Cal.* 61 (2000), 63–73.
- [86] KALER, E., HERRINGTON, K., MURTHY, A. K., AND ZASADZINSKI, J. Phase behavior and structures of mixtures of anionic and cationic surfactants. *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 6698–6707.
- [87] KALER, E., MURTHY, A. K., RODRIGUEZ, B., AND ZASADZINSKI, J. Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants. *Science* 245 (1989), 1371–1374.
- [88] KANICKY, J., PONIATOWSKI, A., MEHTA, N., AND SHAH, D. Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technology processes : effect of chain length on the pKa of fatty acid soap solutions. *Langmuir* 16 (2000), 172–177.
- [89] KANICKY, J., AND SHAH, D. Effect of degree, type and position of unsaturation on the pKa of long-chain fatty acids. *J. Coll. Int. Sci.* 256 (2002), 201–207.
- [90] KANICKY, J., AND SHAH, D. Effect of premicellar aggregation on the pKa of fatty acid soap solutions. *Langmuir* 19 (2003), 2034–2038.
- [91] KARLSSON, S., BACKLUND, S., AND FRIMAN, R. Complexation in heptanoic acid-heptylamine system. *Coll. Polym. Sci.* 278 (2000), 8–14.
- [92] KARLSSON, S., FRIMAN, R., LINDSTRÖM, B., AND BACKLUND, S. Self-assembly in the system decanoic acid-butylamine-water. *J. Coll. Int. Sci.* 243 (2001), 483–490.
- [93] KHODJA, A. A. *Interactions entre molécules hydrophobes et micelles mixtes ioniques formées par des mélanges binaires de surfactif*. PhD thesis, Paris 6, 1987.
- [94] KONDO, Y., UCHIYAMA, H., YOSHINO, N., NISHIYAMA, K., AND ABE, M. Spontaneous vesicle formation from aqueous solutions of didodecyldimethylammonium bromide and sodium dodecylsulfate mixtures. *Langmuir* 11 (1995), 2380–2384.

- [95] KORLACH, J., SCHWILLE, P., WEBB, W., AND FEIGENSON, G. Characterization of lipid bilayer phases by confocal microscopy and fluorescence correlation spectroscopy. *P.N.A.S.* 96 (1999), 8461–8466.
- [96] KUDRYASHOV, E., KAPUSTINA, T., MORRISSEY, S., BUCKIN, V., AND DAWSON, K. The compressibility of alkyltrimethylammonium bromide micelles. *J. Coll. Int. Sci.* 203 (1998), 59–68.
- [97] LADAVIÈRE, C., TRIBET, C., AND CRIBIER, S. Lateral organization of lipid membranes induced by amphiphilic polymer inclusions. *Langmuir* 18 (2002), 7320–7327.
- [98] LANDAU, L., AND LIFSHITZ, E. *Theory of elasticity, 3rd edition*, vol. 7. B. H., 1986.
- [99] LAUTSCHAM, K., WENTE, F., SCHRADER, W., AND KAATZE, U. High resolution and small volume automatic ultrasonic velocimeter for liquids. *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000), 1432–1439.
- [100] LIPOWSKY, R., AND SACKMANN, E., Eds. *Structure and dynamics of membranes : from cells to vesicles*. Elsevier, 1995.
- [101] LUBENSKY, T., AND PROST, J. Orientational order and vesicle shape. *La Recherche* 2, 3 (1992), 371–382.
- [102] LUCASSEN-REYNDERS, E., LUCASSEN, J., AND GILES, D. Surface and bulk properties of mixed anionic/cationic surfactant systems. *J. Coll. Int. Sci.* 81 (1981), 150–157.
- [103] LYNCH, M. Acid-soaps. *Curr. Op. Coll. Inter. Sci.* 2 (1997), 495–500.
- [104] LYNCH, M., PAN, Y., AND LAUGHLIN, R. Spectroscopic and thermal characterization of 1 :2 sodium soap/fatty acid acid-soap crystals. *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 357–361.
- [105] MAGGIO, B., ARIGA, T., STURTEVANT, J., AND YU, R. Thermotropic behavior of glycosphingolipids in aqueous dispersions. *Biochemistry* 24 (1985), 1084–1092.
- [106] MANTSCH, H., WENG, S., WANG, P., AND EYSEL, H. Structure and thermotropic phase behavior of sodium and potassium carboxylate ionomers. *J. Mol. Struct.* 324 (1994), 133–141.
- [107] MARQUES, E., KHAN, A., DA GRACA MIGUEL, M., AND LINDMAN, B. Self-assembly in mixtures of a cationic and an anionic surfactant : the sodium dodecylsulfate - didodecyldimethylammonium bromide - water system. *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 4729–4736.
- [108] MARQUES, E., KHAN, A., AND LINDMAN, B. A calorimetric study of the gel-to-liquid crystal transition in catanionic surfactant vesicles. *Therm. Acta* 394 (2002), 31–37.
- [109] MARQUES, E., AND LINDMAN, A. K. Q. B. A calorimetric study of the gel-to-liquid crystal transition in catanionic surfactant vesicles. *Therm. Acta* 394 (2002), 31–37.
- [110] MARTINAIS, A.-C., DUBOIS, M., AND ZEMB, T. Caractérisation de mélanges catanioniques en excès de contre-ions  $H^+$  ou  $OH^-$ . rapport R-5820, CEA Saclay, 1998.
- [111] MASON, P., GAULIN, B., EPAND, R., WIGNALL, G., AND LIN, J. Small angle neutron scattering and calorimetric studies of large unilamellar vesicles of the phospholipid dipalmitoylphosphatidylcholine. *Phys. Rev. E* 59 (1999), 3361–3367.
- [112] MEISTER, A., FÖRSTER, G., AND BLUME, A. Energy calculations related to aliphatic chain-packing-modes. *Prog. Coll. Pol. Sci.* 115 (2000), 259.
- [113] MENGER, F., BINDER, W., AND KEIPER, J. Cationic surfactants with counterions of glucuronate glycosides. *Langmuir* 13 (1997), 3247–3250.
- [114] MEYER, H., AND RICHTER, W. Freeze-fracture studies on lipids and membranes. *Micron* 32 (2001), 615–644.

- [115] MIAO, L., NIELSEN, M., THEWALT, J., IPSEN, J., BLOOM, M., ZUCKERMANN, M., AND MOURITSEN, O. From lanosterol to cholesterol : structural evolution and differential effects on lipid bilayers. *Biophysical J.* 82 (2002), 1429–1444.
- [116] MIGUEL, M., PAIS, A., DIAS, R., LEAL, C., ROSA, M., AND LINDMAN, B. DNA - cationic amphiphile interactions. *Coll. Surf. A* 228 (2003), 43–55.
- [117] MINARDI, R., SCHULZ, P., AND VUANO, B. The catanionic system dodecyltrimethylammonium hydroxide-n-dodecanephosphonic acid-water. Triangular phase diagram. *Colloid Polym. Sci.* 276 (1998), 589–594.
- [118] MINARDI, R., SCHULZ, P., AND VUANO, B. Triangular phase diagram of the catanionic system dodecyltrimethylammonium bromide-disodium dodecanephosphonate-water. *Colloids and Surface A* 197 (2002), 167–172.
- [119] MISSEL, P., MAZER, N., BENEDEK, G., YOUNG, C., AND CAREY, M. Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles. *J. Phys. Chem.* 84 (1980), 1044–1057.
- [120] MUKERJEE, P., AND MYSELS, K. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*, vol. NSRDS-NBS 36. National Bureau of Standards, 1971.
- [121] NE, F., GRILLO, I., TACHE, O., AND ZEMB, T. From raw image to absolute intensity : Calibration of a guinier-mering camera with linear collimation. *J. Phys. IV* 10 (2000), 403–413.
- [122] NETZ, R. Spin-enhanced ordering in fully frustrated Ising models. *Phys. Rev. B* 48 (1993), 16113–16115.
- [123] NETZ, R., AND BERKER, A. N. Hard-spin mean-field theory : formulation for Ising, XY and other models. *J. Appl. Phys.* 70 (1991), 6074–6076.
- [124] OAKENFULL, D., AND FENWICK, D. A conductometric study of hydrophobic interactions in aqueous solutions of double long-chain electrolytes. *Aust. J. Chem.* 26 (1973), 2649–2658.
- [125] O'BRIEN, R., AND WHITE, L. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (1978), 1607–1626.
- [126] PELIZZOLA, A., AND PRETTI, M. Properties of some mean-field-like approximations for the triangular Ising antiferromagnet. *Phys. Rev. B* 60 (1999), 10134–10144.
- [127] PINK, D., MCNEIL, S., QUINN, B., AND ZUCKERMANN, M. A model of hydrogen bond formation in phosphatidylethanolamine bilayers. *B.B.A.* 1368 (1998), 289–305.
- [128] PIPER, S. An X-ray examination of some salts of the fatty acids. *J. Chem. Soc.* (1929), 234–239.
- [129] PLOTNIKOV, V., BRANDTS, J., LIN, L.-N., AND BRANDTS, J. A new ultrasensitive scanning calorimeter. *Analytical Biochemistry* 250 (1997), 237–244.
- [130] QUEMADA, D., DUFAUX, J., AND FLAUD, P. Hydrodynamique du sang. *La Recherche* 24, 254 (1993), 584–590.
- [131] RALSTON, AND HOERR. The solubilities of the normal saturated fatty acids. *J. Org. Chem.* 7 (1942), 546.
- [132] RANCK, J., MATEU, L., SADLER, D., TARDIEU, A., GULIK-KRZYWICKI, T., AND LUZZATI, V. Order-disorder conformational transitions of the hydrocarbon chains of lipids. *J. Mol. Biol.* 85 (1974), 249–277.
- [133] RAYNAL, A., ZEMB, T., DUBOIS, M., AND MORVAN, M. Agrégats catanioniques en présence de contre-ions autres que  $H^+$  et  $OH^-$ . rapport R-5932, CEA Saclay, 2000.

- [134] REGEV, O., MARQUES, E., AND KHAN, A. Polymer-induced structural effects on cationic vesicles : formation of faceted vesicles, disks and cross-links. *Langmuir* 15 (1999), 642–645.
- [135] RISKE, K., AMARAL, L., AND LAMY-FREUND, T. Thermal transitions of DMPG bilayers in aqueous dispersions : SAXS structural studies. *B. B. A.* 1511 (2001), 297–308.
- [136] RISKE, K., DÖBEREINER, H.-G., AND LAMY-FREUND, T. Gel-fluid transition in dilute versus concentrated DMPG aqueous dispersions. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 239–246.
- [137] RISKE, K., DÖBEREINER, H.-G., AND LAMY-FREUND, T. Comment on gel-fluid transition in dilute versus concentrated DMPG aqueous dispersions. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 5391–5392.
- [138] SACHDEVA, V., AND NANDA, V. Ultrasonic wave velocity in some normal paraffins. *J. Chem. Phys.* 75 (1981), 4745–4746.
- [139] SAFRAN, S., PINCUS, P., AND ANELMAN, D. Theory of spontaneous vesicle formation in surfactant mixtures. *Science* 248 (1990), 354–355.
- [140] SCHNEIDER, M., MARSH, D., JAHN, W., KLOESGEN, B., AND HEIMBURG, T. Network formation of lipid membranes : triggering structural transitions by chain melting. *P. N. A. S.* 96, 25 (1999), 14312–14317.
- [141] SCHRADER, W., EBEL, H., GRABITZ, P., HANKE, E., HEIMBURG, T., HOECKEL, M., KAHLE, M., WENTE, F., AND KAATZE, U. Compressibility of lipid mixtures studied by calorimetry and ultrasonic velocity measurements. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 6581–6586.
- [142] SCHULZ, P., MINARDI, R., AND VUANO, B. Dodecyltrimethylammonium bromide-disodium dodecanephosphonate mixed micelles. *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999), 837–845.
- [143] SCOWEN, R., AND LEJA, J. Spectrophotometric studies on surfactants. I Interactions between cationic and anionic surfactants. *Can. J. Chem.* 45 (1967), 2821–2827.
- [144] SEPULVEDA, L., AND CORTÉS, J. Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions. *J. Phys. Chem.* 89, 24 (1985), 5322–5324.
- [145] SOWEN, R., AND LEJA, J. Spectrophotometric studies on surfactants. I- Interaction between cationic and anionic surfactants. *Can. J. Chem.* 45 (1967), 2821–2827.
- [146] SPILDO, K., BLOKHUS, A., AND ANDERSSON, A. Surface and interfacial properties of octanoic acid-octylamine mixtures in isooctane-water systems : influence of acid-amine molar ratio and aqueous phase pH. *J. Coll. Int. Sci.* 243 (2001), 483–490.
- [147] SUGAR, I., THOMPSON, T., AND BILTONEN, R. Monte Carlo simulation of two-component bilayers : DMPC/DSPC mixture. *Bioph. J.* 76 (1999), 2099–2110.
- [148] SUN, W., TRISTAM-NAGLE, S., SUTER, R., AND NAGLE, J. Structure of gel phase saturated lecithin bilayers : temperature and chain length dependence. *Bioph. J.* 71 (1996), 885–891.
- [149] SUZUKI, T., IIYAMA, T., GUBBINS, K., AND KANEKO, K. Quasi-symmetry structure of CCl<sub>4</sub> molecular assemblies in a graphitic nanopore : a Grand Canonical Monte Carlo simulation. *Langmuir* 15 (1999), 5870–5875.
- [150] TALHOUT, R., AND ENGBERS, J. Self-assembly in mixtures of sodium alkyl sulfates and alkyltrimethylammonium bromides : aggregation behavior and catalytic properties. *Langmuir* 13 (1997), 5001–5006.
- [151] TARDIEU, A., AND LUZZATI, V. Structure and polymorphism of the hydrocarbon chains of lipids : a study of lecithin-water phases. *J. Mol. Biol.* 75 (1973), 711–733.
- [152] THILL, A., DESERT, S., AND DELSANTI, M. Small angle static light scattering : absolute intensity measurements. *E. Phys. J.- App. Phys.* 17 (2002), 201–208.

- [153] TIDDY, G. Fluorocarbon surfactant/water mesomorphic phases. *J. Chem. Soc. Far. I* 68 (1972), 608–612.
- [154] TRÄGER, O., SOWADE, S., BÖTTCHER, C., AND FUHRHOP, J. Fluid and chiral ephedrinium myristate micellar fibers. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), 9120–9124.
- [155] TUIN, G., SENDERS, J., AND STEIN, H. Electrophoretic properties of monodisperse polystyrene particles. *J. Coll. Int. Sci.* 179 (1996), 522–531.
- [156] UNRUH, T., BUNJES, H., WESTESEN, K., AND KOCH, M. Observation of size-dependent melting in lipid nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 10373–10377.
- [157] UNRUH, T., WESTESEN, K., BÖSECKE, P., LINDNER, P., AND KOCH, M. Self-assembly of triglyceride nanocrystals in suspension. *Langmuir* 18 (2002), 1796–1800.
- [158] VAUTRIN, C., DUBOIS, M., AND ZEMB, T. Etude de mélanges de catanionique par diffusion de rayonnement. rapport interne R-5984, CEA, 2001.
- [159] VAUTRIN, C., DUBOIS, M., ZEMB, T., SCHMÖLTZER, S., HOFFMANN, H., AND GRADZIELSKI, M. Chain melting in swollen catanionic bilayers. *Coll. Surf. A* 217 (2003), 165–170.
- [160] VAUTRIN, C., ZEMB, T., SCHNEIDER, M., AND TANAKA, M. Balance of pH and ionic strength influences on chain melting transition in catanionic vesicles. *Phys. Chem. B* (2004).
- [161] WEN, X., AND FRANSES, E. Effect of protonation on the solution and phase behavior of aqueous sodium myristate. *J. Coll. Int. Sci.* 231 (2000), 42–51.
- [162] WHIDDON, C., BUNTON, C., AND SÖDERMAN, O. Titration of fatty acids in sugar-derived (APG) surfactants : a  $^{13}\text{C}$  NMR study of the effect of headgroup size, chain length, and concentration on fatty acid pKa at a nonionic micellar interface. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), 1001–1005.
- [163] YATCILLA, M., HERRINGTON, K., BRASHER, L., KALER, E., CHIRUVOLU, S., AND ZASADZINSKI, J. Phase behavior of aqueous mixtures of cetyltrimethylammonium bromide and sodium octyl sulfate. *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 5874–5879.
- [164] YUET, P., AND BLANKSCHTEIN, D. Effect of surfactant tail-length asymetry on the formation of mixed surfactant vesicles. *Langmuir* 12 (1996), 3819–3827.
- [165] YUET, P., AND BLANKSCHTEIN, D. Molecular thermodynamic modeling of mixed anionic/cationic vesicles. *Langmuir* 12 (1996), 3802–3818.
- [166] ZANA, R., LÉVY, H., DANINO, D., TALMON, Y., AND KWETKAT, K. Mixed micellization of cetyltrimethylammonium bromide and an anionic dimeric (gemini) surfactant in aqueous solution. *Langmuir* 13 (1997), 402–408.
- [167] ZEMB, T. The DOC model of microemulsions : microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints. *Coll. Surf. A* 129–130 (1997), 435–454.
- [168] ZEMB, T., DUBOIS, M., DEMÉ, B., AND GULIK-KRZYWICKI, T. Self-assembly of flat nanodiscs in salt-free catanionic surfactant solutions. *Science* 283 (1999), 816–820.
- [169] ZEMB, T., TACHÉ, O., NÉ, F., AND SPALLA, O. Improving sensibility of a small angle x-ray scattering camera with pinhole collimation using separated optical elements. *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003), 2456–2462.



## **Annexe : articles publiés sur ce travail**