

Solubilisation dans des micelles inverses et des vesicules : Influence des caractéristiques du film amphiphile

Céline Caillet

▶ **To cite this version:**

Céline Caillet. Solubilisation dans des micelles inverses et des vesicules : Influence des caractéristiques du film amphiphile. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10008 . tel-01748124

HAL Id: tel-01748124
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748124

Submitted on 29 Mar 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

FACULTÉ DES SCIENCES

U.F.R. S.T.M.P
G.F.D. Chimie et Physico-chimie Moléculaires et Théoriques

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

par **Céline CAILLET**

SOLUBILISATION DANS DES MICELLES INVERSES ET DES VESICULES : INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DU FILM AMPHIPHILE

Soutenue publiquement le 19 janvier 2000

Membres du jury

Rapporteurs:	M^me^ A. M. ALBRECHT
	M^me^ E. BARDEZ
Examinateurs:	M. C. TREINER
	M. J. L. RIVAIL
	M. C. TONDRE
	M. M. HEBRANT

Laboratoire de Chimie-Physique Organique et Colloïdale - UMR n°7565
Faculté des Sciences – BP 239 - 54 506 NANCY VANDOEUVRE Cedex

A mes parents,

à François,

à tous ceux qui me sont chers.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale de l'UMR UHP-CNRS n°7565, à l'Université Henri Poincaré-Nancy I.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Christian Tondre, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a accueillie au sein de son équipe au laboratoire et qui a été l'initiateur de ce sujet, pour la formation scientifique que j'y ai reçue et pour m'avoir fait bénéficier de sa parfaite connaissance de la physico-chimie moléculaire. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance pour avoir suivi constamment le déroulement de mes travaux avec grande attention et disponibilité et pour ses conseils avisés.

Madame Anne-Marie Albrecht, Directeur de Recherche au CNRS à l'ULP de Strasbourg, et Madame Elisabeth Bardez, Professeur au CNAM à Paris, ont accepté de consacrer de leur temps pour juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les en remercie sincèrement.

Je suis très honorée de la présence dans le jury de Monsieur Jean-Louis Rivail, Professeur à l'Université Henri Poincaré-Nancy I, ainsi que de Monsieur Claude Treiner, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université Paris VI, qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je ne pouvais évidemment pas oublier d'associer à ce travail Monsieur Marc Hébrant, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'a encadrée pendant toutes ces années et grâce à qui les mystères de nombreux appareils m'ont été révélés. Je lui exprime ici ma profonde gratitude pour son aide aussi bien technique que scientifique, pour son dynamisme débordant et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

Les mesures de fluorescence ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie des Colloïdes où Marie-José Stébé, Chargé de Recherche au CNRS, m'a gentiment ouvert ses portes et où Anne et Sabine m'ont soutenue pendant de longues heures.

J'adresse également mes remerciements chaleureux à mes collègues de bureau, Lydie Lefrançois, présente depuis le commencement et Patrick Oliger, notre successeur à toutes les deux, ainsi qu'à tous ceux qui ont séjourné à un moment ou à un autre dans ce lieu d'intenses réflexions.

Je remercie à cette occasion Monsieur Eric Dumortier pour son aide précieuse en informatique, pour les nombreux dépannages et la programmation.

Je n'oublie pas toutes les personnes que j'ai chaque jour côtoyées au Laboratoire de Chimie Physique Organique et Colloïdale et grâce auxquelles ces années de recherche resteront un souvenir joyeux et inoubliable. Je ne peux malheureusement pas toutes les citer, mais je leur adresse un grand merci pour leur sympathie, leur soutien et leur bonne humeur.

Malgré son caractère inhumain, je tiens également à remercier l'appareil de stopped-flow qui, outre la découverte d'une technique particulièrement intéressante, m'a permis de faire la connaissance d'une personne maintenant très chère à mon cœur.

Enfin, tout mon amour et ma reconnaissance vont à François qui a su m'épauler et m'encourager tendrement ces dernières années et être présent à tous les instants.

SOMMAIRE

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LE COMPORTEMENT DES FILMS AMPHIPHILES ET LES PHÉNOMÈNES CINÉTIQUES AFFECTANT LES PARTICULES COLLOÏDALES 5

I.1. LE FILM AMPHIPHILE 7
I.1.1. Définitions du film amphiphile et des tensioactifs 7
I.1.2. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs et applications 9

I.2. LES STRUCTURES EN MILIEUX MICROHÉTÉROGÈNES 12
I.2.1. caractéristiques de formes et de tailles 12
I.2.1.1. Paramètre critique d'empilement 13
I.2.1.2. Aspect macroscopique des solutions ou dispersions 15
I.2.2. Les micelles 16
I.2.3. Les microémulsions 21
I.2.3.1. Propriétés et structures 21
I.2.3.2. Les différentes phases de Winsor 24
I.2.4. Les vésicules 25

I.3. LE CONCEPT DE PERCOLATION 27
I.3.1. Définition de la percolation 27
I.3.2. Caractérisation de l'état de percolation des systèmes par conductivité 28

I.4. EFFETS DE SOLUTÉS SUR LE COMPORTEMENT DU FILM 30

I.5. NOTION DE RIGIDITÉ DE FILM – RELATIONS AVEC LES PHÉNOMÈNES CINÉTIQUES 32
I.5.1. Définition de la constante de rigidité du film 33
I.5.2. Méthodes de détermination de la constante de rigidité 34
I.5.2.1. Les films plans 34
I.5.2.2. Les interfaces courbes 35
I.5.3. Mesures cinétiques corrélées avec les propriétés du film interfacial 36

I.6. CONCLUSION 37

BIBLIOGRAPHIE 40

CHAPITRE II : PRODUITS, TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES D'ANALYSE 47

II.1. PRODUITS CHIMIQUES ET PRÉPARATION DES SYSTÈMES 48
II.1.1. Les constituants des microémulsions inverses 48
II.1.1.1. Le système microémulsion eau dans huile AOT/n-décane/eau 48
II.1.1.2. Les additifs 49
II.1.1.3. Détermination par titrage de la limite du domaine monophasique et préparation des microémulsions 50
II.1.2. Les constituants des vésicules 51
II.1.2.1. Les tensioactifs 51
II.1.2.1.1. Le système CTAB/SOS 51
II.1.2.1.2. Les systèmes "paires d'ions" (IPA : "Ion Pair Amphiphile") 52
II.1.2.2. Les sondes encapsulées 53
II.1.2.2.1. Les sondes fluorescentes 53
II.1.2.2.2. Le glucose 55

II.1.2.3. Le Triton X-100 55
II.1.3. Les tensioactifs zwitterioniques 56

II.2. TECHNIQUES DE MESURES CINÉTIQUES 57
II.2.1. Technique cinétique de l'écoulement bloqué ou "Stopped-flow" 57
II.2.1.1. Principe de la méthode et utilisation spécifique dans le cadre de l'étude des films tensioactifs 57
II.2.1.2. Dispositif expérimental 59
II.2.1.3. Matrice d'injection 62
II.2.1.4. Traitement des données 63
II.2.2. Technique d'injection dans une cellule agitée 64

II.3. TECHNIQUES ANALYTIQUES 65
II.3.1. Méthodes électrochimiques 65
II.3.1.1. Conductimétrie 65
II.3.1.2. Potentiométrie 66
II.3.1.2.1. pH-métrie 66
II.3.1.2.2. Dosage par argentométrie des ions Cl^- et Br^- 66
II.3.1.3. Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer 67
II.3.2. Méthodes spectroscopiques 67
II.3.2.1. Spectroscopie UV-visible 68
II.3.2.2. Spectroscopie de fluorescence 70
II.3.2.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique (S.A.A.) 73
II.3.3. Méthodes chromatographiques 74
II.3.3.1. Chromatographies échangeuses d'ions 74
II.3.3.1.1. Dosage de tensioactifs dans des mélanges 75
II.3.3.1.2. Protocole de préparation des paires d'ions CTA^+OS^- 76
II.3.3.1.2. Protocole de préparation des paires d'ions IPA-14 et IPA-16 76
II.3.3.2. Chromatographie d'exclusion stérique 76

II.4. TECHNIQUES DE DIALYSE ET DE FILTRATION 77
II.4.1. Transfert diphasique 77
II.4.2. Microdialyse 78
II.4.3. Ultrafiltration par centrifugation 79

II.5. AUTRES TECHNIQUES 80
II.5.1. Sonication 80
II.5.2. Densimétrie 80

BIBLIOGRAPHIE 81

CHAPITRE III : CINÉTIQUES D'INCORPORATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DANS DES MICELLES INVERSES D'AOT – RELATIONS AVEC LES PROPRIÉTÉS DU FILM AMPHIPHILE 83

III.1. INTRODUCTION 84
III.1.1. Les systèmes à base d'AOT 85
III.1.2. Cinétiques rapides d'incorporation 87
III.1.2.1. Données de la littérature 87
III.1.2.2. Comportement biphasique des cinétiques d'incorporation 88

III.2. EFFET DE L'ADDITION DE SEL 89
III.2.1. Caractérisation conductimétrique des systèmes 89
III.2.2. Limite d'incorporation d'eau 91
III.2.3. Mesures cinétiques 93
III.2.3.1. Détermination des conditions optimales d'injection par stopped-flow 93
III.2.3.2. Etude comparative d'un système percolant et d'un système non-percolant – Variation de la distance à la limite de phase à salinité constante 96
III.2.3.3. Variation de la salinité à w_{0i} constant 98
III.2.3.4. Mesures des vitesses de solubilisation à l'aide d'une cellule agitée 102

III.3. EFFET DE L'ADDITION DE POLYMÈRES HYDROSOLUBLES 103
III.3.1. Caractérisation conductimétrique des systèmes 103
III.3.2. Limite d'incorporation d'eau 105
III.3.3. Mesures cinétiques 106

III.4. EFFET DE L'ADDITION D'ALCOOLS LINÉAIRES 108
III.4.1. Caractérisation conductimétrique des systèmes 109
III.4.2. Limite d'incorporation d'eau 110
III.4.3. Mesures cinétiques 112

III.5. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET DISCUSSION 114
III.5.1. Effets comparés des additifs 114
III.5.2. Tentative d'évaluation de la taille des gouttelettes d'eau injectées 116
III.5.3. Interprétation des vitesses d'incorporation d'eau observées 119

III.6. CONCLUSION 122

BIBLIOGRAPHIE 123

CHAPITRE IV : TRANSFERT DIPHASIQUE D'EAU SALÉE D'UNE PHASE AQUEUSE VERS DES MICELLES INVERSES D'AOT – EVOLUTION DE L'ÉTAT DE COALESCENCE DU FILM 124

IV.1. INTRODUCTION 126
IV.1.1. Transferts de masse aux interfaces liquide-liquide phase aqueuse / microémulsion : revue bibliographique 126
IV.1.2. Hypothèses d'évolution du système 128

IV.2. MESURE DES CINÉTIQUES DE TRANSFERT DIPHASIQUE 130
IV.2.1. Conductivité des microémulsions au cours du transfert diphasique 131
IV.2.2. Cinétiques de transfert de l'eau et de transfert du sel 134
IV.2.3. Evolution de la composition des microémulsions dans le domaine monophasique 137

IV.3. DISCUSSION À PROPOS DU MÉCANISME DE TRANSFERT DIPHASIQUE 138

IV.4. CONCLUSION 142

BIBLIOGRAPHIE 143

CHAPITRE V : ENCAPSULATION PAR DES VÉSICULES CATANIONIQUES - TENTATIVES POUR ÉVALUER LA STABILITÉ DE LA MEMBRANE AMPHIPHILE BICOUCHE EN RELATION AVEC LES CARACTÉRISTIQUES DES TENSIOACTIFS 145

V.1. SYSTÈMES CATANIONIQUES ET PAIRES D'IONS : ÉTAT DES CONNAISSANCES 147

V.2. CHOIX DES SYSTÈMES – VARIATION DES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES ET HYDROPHOBES 152

V.3. DÉTERMINATION DE LA PHASE CONTINUE DES VÉSICULES CTAB/SOS 154

V.4. ENCAPSULATION PAR LES VÉSICULES 156
V.4.1. Encapsulation de sondes fluorescentes 157
V.4.2. Encapsulation du glucose 161

V.5. EXPÉRIENCES DE PERMÉATION 165
V.5.1. Expériences de relargage du glucose. Effet de la concentration en Triton X-100 165
V.5.1.1. Séparation du glucose libéré via ultrafiltration par centrifugation 165
V.5.1.2. Séparation du glucose relargué par microdialyse 167
V.5.1.3. Synthèse des résultats de libération du glucose encapsulé 169
V.5.2. Incorporation de glucose par les vésicules catanioniques 169

V.6. CONCLUSION 171

V.7. PERSPECTIVES 172

BIBLIOGRAPHIE 173

CONCLUSION GENERALE 175

ANNEXES 179

ANNEXE I 180

ANNEXE II 182

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AOT : Aérosol-OT = di-(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium
CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium (Cétyl = Héxadécyl)
SOS : Octylsulfate de sodium
PEG : Poly(éthylèneglycol)
CF : 5(6)-Carboxyfluorescéine
B_2 : Riboflavine (vitamine B_2)
HEPES : Acide N-[2-hydroxyéthyl]piperazine-N'-2-éthanesulfonique
TX-100 : Triton X-100 = p-(1,1,3,3-tétraméthyl)phénoxy polyoxyéthylène glycols
IPA-14 : Myristate de tétradécyltriméthylammonium (TTAM)
IPA-16 : Palmitate de cétyltriméthylammonium (CTAP)
SB-16 : Palmityl sulfobétaïne = N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3-ammonio-1-propanesulfonate
HePC : Hexadécylphosphocholine
DDAB : Bromure de didodécyldiméthylammonium
CTAT : Tosylate cétyltriméthylammonium
CTAPS : p-Toluènesulfonate de cétyltriméthylammonium
DTAB : Bromure de dodécyltriméthylammonium
DTAC : Chlorure de dodécyltriméthylammonium
DeTAB : Bromure de décyltriméthylammonium
DeTAC : Chlorure de décyltriméthylammonium
TTAB : Bromure de tétradécyltriméthylammonium
TTAC : Chlorure de tétradécyltriméthylammonium
DDAO : Oxyde de N,N-diméthyl-N-dodécylamine
SHS : Heptylsulfate de sodium
SDeS : Décylsulfate de sodium
SDS : Dodécylsulfate de sodium
STDS : Tétradécylsulfate de sodium
SDBS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium
SPFN : Perfluorononanoate de sodium
SD : Dodécanoate de sodium
SLT : N-Lauroyl-N-méthyltaurinate de sodium
SXS : Xylènesulfonate de sodium
Brij-30 : polyoxyéthylène (4) lauryl éther
$DHDA^+$: Dihéxadécyldiméthylammonium
HDM^{2-} : Héxadécylmalonate
E/H : Eau dans huile
H/E : Huile dans eau
HLB : Balance hydrophile-lipophile
cmc : Concentration micellaire critique
ILTJ : Saut de température par laser à iode

τ_i : Temps de relaxation
k_i : Constante de vitesse
A_i : Amplitude de l'absorbance
w_0 : Contenu en eau par molécule d'AOT =$[H_2O]/[AOT]$
w_{0i} : Contenu en eau initial
w_{0f} : Contenu en eau final
$w_{0\,max}$: Contenu en eau maximum à la limite de phase
Δw_0 : Distance à la limite de phase = $w_{0\,max} - w_{0i}$

$\mathbf{K}$: Constante de rigidité
ξ : Longueur de persistance
$\mathbf{p}$: Paramètre d'empilement
a : Surface par tête polaire
$\mathbf{R}$: Rayon du cœur aqueux des gouttelettes de microémulsion
$\mathbf{R^0}$: Rayon de courbure spontané
$\mathbf{R^C}$: Rayon critique
$\mathbf{r}$: Rayon des gouttelettes d'eau injectée
κ : Conductivité
γ : Tension superficielle ou interfaciale
λ : Longueur d'onde
$\mathbf{I_t}$: Intensité de la lumière transmise
$\mathbf{I_0}$: Intensité de la lumière incidente
$\mathbf{I_f}$: Intensité de fluorescence
$\mathbf{T}$: Transmittance
ε : coefficient d'extinction moléculaire
τ_λ : Turbidité
$\mathbf{N}$: Nombre de gouttelettes de microémulsion
$\mathbf{N_{inj}}$: Nombre de gouttelettes d'eau injectées par unité de volume
$\mathbf{L_2}$: Phase micellaire inverse
$\not{C}$: Cellule d'observation spectrophotométrique
ζ : Paramètre d'ellipticité
$\mathbf{k_B}$: Constante de Boltzmann
η : Viscosité

INTRODUCTION GENERALE

Les systèmes organisés colloïdaux dispersés en phase liquide, tels que les micelles inverses ou encore les vésicules, ont pris une importance grandissante dans la dernière décennie et sont amenés à investir de nombreux domaines d'applications. Dans ces structures, ce sont les propriétés particulières de tensioactivité des molécules qui constituent le film entourant les particules dispersées qui sont exploitées. Les micelles inverses renferment un cœur aqueux capable de solubiliser des solutés parfois dans de grandes proportions. Elles sont notamment utilisées en tant que microréacteur pour la catalyse de réactions chimiques (polymérisation en milieu microémulsion par exemple) et pour l'exploitation de réactions enzymatiques dans des procédés biotechnologiques, mais aussi comme pseudophase dispersée dans un milieu organique constituant une alternative aux techniques classiques d'extraction liquide-liquide (de protéines, d'acides aminés,...). Les vésicules quant à elles, qu'elles soient naturelles (liposomes) ou synthétiques, connaissent un essor formidable et offrent un volume aqueux confiné exploitable pour la vectorisation de principes actifs. L'encapsulation intéresse aussi bien le domaine médical (vectorisation de médicaments) que les domaines phytosanitaire ou même plus inattendus comme le textile, avec la mise au point de nouvelles fibres aux propriétés variées : hydratantes, hypoallergéniques, antibactériennes, antiodeurs... Le développement de l'utilisation de ces systèmes ne cesse de progresser et nécessite donc de connaître parfaitement leur comportement d'un point de vue fondamental.

Ainsi, la connaissance des phénomènes qui interviennent au niveau du film amphiphile, qui délimite la frontière entre régions hydrophiles et hydrophobes dans ces édifices tensioactifs, est indispensable au choix et à la maîtrise de la fonction qu'on leur destine. Elle permet de moduler la nature du film en vue d'une application précise. En effet, les caractéristiques du film interfacial de tensioactifs contrôlent divers processus, tels que la coalescence, les transitions de phases, les phénomènes de transport ou la réactivité, processus fortement dépendants de la structure, la stabilité, ou encore la dynamique des systèmes.

Dans cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement attachés à améliorer la compréhension des mécanismes dynamiques supramoléculaires qui interviennent dans ces différents cas au niveau de l'interface phase dispersée / phase continue. Considérant qu'un film tensioactif fluide facilitera les échanges entre particules dispersées, l'objectif de notre travail est de montrer qu'il est possible de corréler les cinétiques de solubilisation de solutés dans des micelles inverses ou de perméation de molécules sondes à travers la membrane de vésicules avec les propriétés du film amphiphile liées à sa rigidité. Notre travail consistera donc à modifier les caractéristiques du film par ajout de solutés ou par modulation structurale des molécules tensioactives elles-mêmes et à observer les effets de

ces modifications sur le comportement des particules. Une des motivations de notre étude est venue des fortes contradictions relevées dans la littérature à propos de l'effet d'ajout de sel sur la rigidité des films amphiphiles [1].

Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement les caractéristiques des structures avec lesquelles nous travaillons ainsi que celles des films amphiphiles qui les constituent et nous aborderons les notions fondamentales nécessaires à l'étude, telles que les concepts de percolation et de rigidité de film.

Nous décrirons ensuite les produits chimiques et les systèmes utilisés, avant de présenter les différentes techniques de mesures et procédés analytiques auxquels nous avons eu recours. La technique de "stopped-flow", abondamment employée pour les mesures de cinétiques rapides, dans une version assez sophistiquée, est largement détaillée. De nombreuses autres techniques qui ont été nécessaires à la caractérisation au préalable des systèmes ainsi qu'à l'analyse des résultats de mesures sont également décrites.

Dans notre première partie expérimentale, nous étudierons les cinétiques d'incorporation de solutions aqueuses par des microémulsions inverses d'AOT/n-décane/eau, non saturées en eau, à l'aide de la technique du stopped-flow. L'intérêt de cette étude nous a paru d'autant plus grand que, si de nombreux travaux ont permis de déterminer la rigidité de films amphiphiles plans (travaux de Meunier *et al* [2, 3] par exemple), les informations sont beaucoup plus difficiles à obtenir en ce qui concerne les interfaces courbes, qui recouvrent notamment les gouttelettes de microémulsions. Nous chercherons donc à répondre aux questions suivantes : lors du phénomène de collision entre des gouttelettes de phase aqueuse injectée et la phase dispersée de la microémulsion, le caractère plus ou moins rigide du film influence-t-il la vitesse d'incorporation ? Dans l'affirmative, cette vitesse peut-elle permettre de caractériser l'état de rigidité du film amphiphile ? Pour tenter d'y répondre, nous analyserons les effets de différents additifs susceptibles de modifier les propriétés physiques du film (sels, polymères hydrosolubles, alcools linéaires) afin de déterminer les variations qu'ils engendrent sur la vitesse d'incorporation. Le phénomène de percolation de conductivité sera utilisé pour caractériser la capacité ou au contraire la résistance des gouttelettes à la coalescence, propriété que nous chercherons à mettre en relation avec les vitesses de solubilisation mesurées.

Par ailleurs, nous tenterons de mieux comprendre le mécanisme du transfert diphasique qui s'établit lors de la mise en contact d'une phase aqueuse extérieure fortement salée avec une phase micelles inverses d'AOT plus faiblement salée, processus qui s'accompagne d'une chute de conductivité sur plusieurs ordres de grandeur. Nous suivrons au cours du transfert de matière l'évolution de la conductivité, ainsi que celle des contenus en eau et en sel dans le système microémulsion inverse.

Enfin, dans la continuité de notre étude sur les films amphiphiles dans les microémulsions eau dans huile, nous nous intéresserons aux films bicouches constituant la membrane des vésicules, l'originalité de ce travail résidant dans le fait qu'il porte sur des systèmes particuliers, catanioniques (mélanges de tensioactifs cationique et anionique), beaucoup moins étudiés que les systèmes phospholipidiques. Nos premières intentions seront de déterminer les capacités d'encapsulation de molécules sondes par les systèmes considérés. Notre but final sera d'évaluer ensuite la perméabilité de la membrane amphiphile bicouche suivant que le film est constitué d'un simple mélange de tensioactifs cationiques et anioniques ou des paires d'ions amphiphiles qu'ils forment après élimination de leurs contre-ions respectifs. D'autres modifications des caractéristiques moléculaires des films amphiphiles seront envisagées : modulation des interactions électrostatiques attractives entre têtes polaires des tensioactifs ou modulation de la longueur des chaînes hydrophobes pour varier l'épaisseur de la bicouche.

Nous conclurons par une synthèse des résultats expérimentaux et des interprétations qui en seront déduites.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, *Langmuir*, **1993**, *9*, 2045.

(2) J. Meunier, B. Jerome, *"Surfactants in Solution"*, K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, **1989**, *Vol.9*, 463.

(3) B. P. Binks, J. Meunier, O. Abillon, D. Langevin, *Langmuir*, **1989**, *5*, 415.

CHAPITRE I

Généralités sur le comportement des films amphiphiles et les phénomènes cinétiques affectant les particules colloïdales

Le domaine des colloïdes regroupe un ensemble important de systèmes qui ne peuvent être directement classés dans une des trois catégories solide, liquide ou gaz, mais où coexistent deux de ces états classiques de la matière, dispersés l'un dans l'autre. Les dispersions colloïdales sont donc souvent décrites comme des milieux "microhétérogènes" dont on distingue les deux composantes par les termes *phase dispersée*, pour qualifier les particules colloïdales elles-mêmes, et *milieu de dispersion*, pour désigner la phase dans laquelle les particules sont distribuées.

Le nom "colloïde" (colle en grec) a été introduit pour la première fois en 1861 par Thomas Graham pour souligner la faible vitesse de diffusion dans ces milieux et par opposition aux composés qu'il avait appelés "cristalloïdes". Tous les systèmes colloïdaux ont en commun le fait que la taille des particules dispersées est supérieure à celle des petites molécules habituelles. Mais d'autres facteurs, auxquels nous nous intéresserons par la suite plus en détails, caractérisent également la nature de ces systèmes : la forme et la déformabilité des particules, leurs propriétés de surface, les interactions particule-particule et particule-solvent.

Les différents types de **dispersions colloïdales** [1 - 3] correspondent à toutes les combinaisons possibles deux à deux des états solide, liquide et gaz, excepté l'association gaz-gaz (Tableau I-1). Ils concernent des domaines d'application variés, ce qui explique que cette science, relativement ancienne, a suscité et continue à motiver de nombreuses recherches afin de mieux comprendre leurs propriétés physico-chimiques et élargir leur potentiel pratique.

Phase dispersée	Milieu de dispersion	Notation	Nom	Exemples
Solide	Gaz	S/G	Aérosol solide	Fumées, poussières
Liquide	Gaz	L/G	Aérosol liquide	Brouillard, sprays
Solide	Liquide	S/L	Sol, suspension, colle	Peintures, encres d'impression, dentifrice
Liquide	Liquide	L/L	Emulsion (non équilibrée), microémulsion (équilibrée)	Lait, mayonnaise, vecteurs de principes actifs
Gaz	Liquide	G/L	Mousse	Mousses de savons ou d'extincteurs
Solide	Solide	S/S	Suspension solide	Plastiques et verres pigmentés, composites, bois, os
Liquide	Solide	L/S	Emulsion solide	Bitumes, perles, crèmes glacées
Gaz	Solide	G/S	Mousse solide	Mousses isolantes, polystyrène expansé, zéolithes

***Tableau I-1** : Différents types de dispersions colloïdales* [1 - 3].

On range également parmi les systèmes colloïdaux les **solutions macromoléculaires** (polymères synthétiques, protéines, etc...), qui s'apparentent plus à des solutions vraies.

La classe de dispersions colloïdales concernée plus particulièrement par ce travail est celle des systèmes moléculaires organisés en phase liquide, appelés **colloïdes d'association**, dans lesquels des molécules de taille normale s'associent physiquement pour former des agrégats. Ils regroupent notamment les émulsions, les microémulsions, les micelles et les vésicules.

I.1. Le film amphiphile

I.1.1. Définitions du film amphiphile et des tensioactifs

Une des caractéristiques principales des dispersions colloïdales est de développer une large aire de contact entre la phase dispersée et le solvant, dans un rapport surface sur volume important.

➢ Dans le cas de la séparation de deux phases liquides nous concernant, les interfaces bidimensionnelles qui délimitent les particules colloïdales ainsi que les interfaces macroscopiques entre deux liquides sont stabilisées par des molécules aux propriétés de surface particulières et définissent un **film** dit **amphiphile** (c'est-à-dire qui aime deux types de milieux). En effet, dans ces systèmes, l'énergie nécessaire à la création et au maintien de l'interface est apportée par la présence de molécules qui s'adsorbent fortement à cette interface sous forme d'une couche moléculaire orientée plane ou courbe. Elles permettent la coexistence de domaines habituellement non miscibles, tels que l'eau et l'huile (Figure II-1).

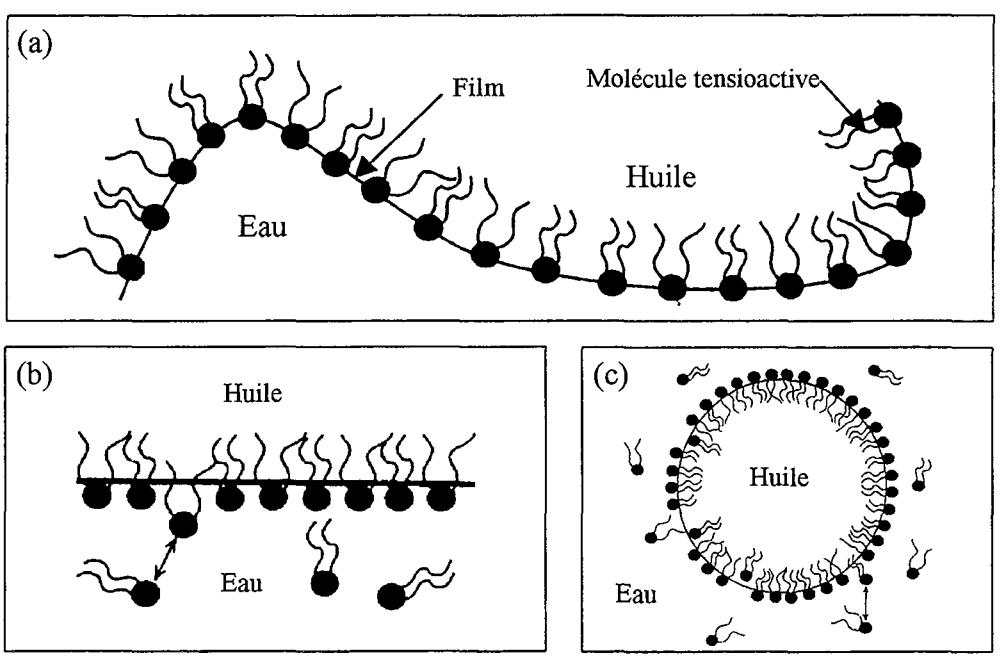


***Figure II-1** : (a) Représentation générale d'un film amphiphile à une interface eau-huile. (b) Film plan à une interface macroscopique. (c) Film courbe à l'interface d'une gouttelette. D'après Evans et Wennerström* [3].

Les films amphiphiles peuvent être monomoléculaires (dans les micelles ou les microémulsions) ou bimoléculaires (bicouches planes dans des phases lamellaires ou courbes dans le cas de vésicules).

➢ Les molécules qui constituent les films sont des composés organiques, naturels ou de synthèse, appelés **tensioactifs** ou encore **amphiphiles** ou **surfactants** [4]. Elles ont pour particularité de posséder en leur sein deux parties présentant des caractères de solubilité différents,

- ♦ une partie hydrophile polaire, chargée ou non, appelée tête polaire, interagissant de manière forte avec l'eau,
- ♦ une partie hydrophobe apolaire favorable à la solubilité dans l'huile, sous la forme d'une ou plusieurs chaînes grasses linéaires ou ramifiées, dans la plupart des cas hydrocarbonées (parfois fluorocarbonées) de longueur variable.

Les molécules tensioactives sont généralement classées selon la nature de leur tête polaire. Il en existe quatre grandes catégories [4, 5] :

- ♦ Les tensioactifs anioniques qui s'ionisent en solution aqueuse sous forme d'ions organiques chargés négativement. Les têtes polaires anioniques les plus courantes sont les carboxylates ($-COO^-$, appelés savons), les sulfates ($-OSO_3^-$) et les sulfonates ($-SO_3^-$). Les surfactants anioniques sont les plus largement utilisés en raison de leur faible coût et de leurs performances.
- ♦ Les tensioactifs cationiques qui exhibent des charges positives en solution aqueuse. Les deux grandes familles de surfactants cationiques sont les triméthylalkylammoniums ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+X^-$, $X^- = Cl^-, Br^-$) et les alkylpyridiniums.
- ♦ Les tensioactifs non ioniques dont la tête polaire ne porte pas de charge mais une fonction organique polaire simple ($C_nH_{2n+1}OH$, $C_nH_{2n+1}NH_2$) ou un polyether d'éthylène glycol ($C_nH_{2n+1}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_mH$). L'avantage de ces derniers surfactants non ioniques est de permettre de varier à la fois les longueurs des groupes hydrophile et hydrophobe.
- ♦ Les tensioactifs amphotères qui possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels susceptibles de s'ioniser pour donner un surfactant à caractère anionique ou cationique ou de charge totale nulle selon les conditions.

➢ Les caractéristiques du film amphiphile jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés physiques du système colloïdal tout entier en contrôlant la structure et la stabilité des édifices [6]. Pour cette raison, la compréhension du comportement du film interfacial séparant les régions hydrophile et hydrophobe est d'une grande importance dans la description de nombreux processus comprenant les phénomènes de coalescence et de transitions de phases, le transport de

solutés ou encore le contrôle de la réactivité en milieu colloïdal, entre autres exemples. Ainsi, quatre paramètres phénoménologiques rendent compte des propriétés mécaniques du film amphiphile à une interface eau-huile [3] :

- γ, la tension superficielle à une interface macroscopique,
- H_0, la courbure spontanée adoptée par un film sans contrainte dans son état d'énergie minimum (cette grandeur est notée R^0 dans le cas d'interfaces sphériques),
- K, la constante de rigidité du film,
- et K_a, le module élastique d'expansion de surface (ou K_a^{-1}, la compressibilité) qui traduit la réponse élastique du système sous l'effet d'un changement brutal de forme ou de volume.

Par la suite, nous nous intéresserons aux paramètres susceptibles d'influencer la rigidité du film amphiphile.

I.1.2. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs et applications

La grande capacité des molécules tensioactives à s'adsorber fortement aux interfaces, favorisant ainsi leur expansion, et à former des agrégats appelés micelles justifie qu'on les qualifie d'*agents de surface* et est à l'origine de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques ainsi que de leurs applications pratiques. Ces caractéristiques ont d'ailleurs été clairement traduites à travers la définition que donne le Comité International des Dérivés tensioactifs [7] d'un agent de surface comme étant :

" Un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques et chimiques d'intérêt pratique."

➢ Le comportement de ces molécules est directement lié à l'aversion de leur groupement apolaire pour l'eau, alors que leur partie polaire tend à être fortement hydratée. Ainsi, leurs propriétés tensioactives sont essentiellement dues à la balance entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe de la molécule, notée **HLB (Hydrophile-Lipophile Balance)**. Cette notion, qui consiste en une évaluation numérique, a été proposée par Griffin en 1949 [8]. Dans un premier temps, des nombres compris entre 0 et 20 avaient été attribués de manière empirique à des tensioactifs non ioniques en fonction de leur action. Ces valeurs peuvent être reliées au rapport massique entre les résidus poly(oxyéthylène) et la molécule tensioactive totale, le nombre 20 correspondant à 100% de caractère hydrophile.

Par la suite, de nombreux auteurs comme Griffin lui-même [9], Moore et Bell [10], Rimlinger [11] ont élaboré différentes méthodes de calculs pour déterminer les HLB pouvant s'appliquer à un plus grand nombre de tensioactifs. D'autres auteurs tels que Davies et Rideal [12], puis Aveyard et Vincent [13] ont présenté des versions plus sophistiquées de la même idée, décrites succinctement dans la référence 14.

Davies en 1957 [15] a proposé une alternative simple pour l'estimation des valeurs de HLB de tous les types de surfactants qui se base sur le principe de l'additivité des propriétés des groupes fonctionnels constitutifs des molécules tensioactives. Le nombre HLB, qui peut alors dépasser 20, est calculé en attribuant aux groupements chimiques des nombres positifs ou négatifs (Tableau I-2) selon leur degré d'hydrophilie ou d'hydrophobie et en appliquant la formule :

$$\mathbf{HLB} = 7 + \Sigma \text{ (nombres caractérisant les groupements hydrophiles)} + \Sigma \text{ (nombres caractérisant les groupements hydrophobes)} \qquad \text{(Eq. I-1)}$$

Groupements hydrophiles	HLB	Groupements hydrophobes	HLB
$-SO_4Na$	38,7	-CH-	
-COOK	21,1	$-CH_2-$	-0,475
-COONa	19,1	$-CH_3-$	
Sulfonate	≈ 11,0	-CH=	
-N (amine tertiaire)	9,4	$-(CH_2-CH_2-CH_2-O-)$	-0,15
Ester (liaison sorbitol)	6,8		
Ester (libre)	2,4		
-COOH	2,1		
-OH (libre)	1,9		
-O-	1,3		
-OH (liaison sorbitol)	0,5		

***Tableau I-2** : Nombres HLB qui caractérisent les groupements fonctionnels des molécules tensioactives, d'après Davies et Rideal [12].*

La valeur de HLB calculée est d'autant plus élevée que le tensioactif est hydrophile et fournit également des informations sur le signe de la courbure spontanée du film amphiphile. En effet, des comparaisons entre HLB et propriétés de courbure des films ont montré que l'état d'équilibre relatif à une courbure nulle ($H_0 = 0$) correspond à HLB ≈ 10. Une large valeur de HLB favorisera donc l'obtention d'un système huile dans eau (courbure positive), tandis qu'un système inverse eau dans huile (courbure négative) résultera d'une faible valeur de HLB.

Ainsi la détermination de la HLB peut donner une indication sur l'emploi préférentiel que l'on peut faire d'un tensioactif (émulsionnant, mouillant, dispersant ou solubilisant). Cependant, il est évident que cette seule notion, propre à la molécule tensioactive, ne peut suffire à la description complète

d'un système amphiphile qui dépend de nombreux autres facteurs : température, nature de l'huile, solutés...

➢ **La tension de surface** γ est une des grandeurs physiques importantes qui caractérisent les propriétés des solutions. En effet, l'ambivalence des molécules amphiphiles a également pour principale conséquence de diminuer les tensions superficielles (liquide/gaz) ou interfaciales (liquide/liquide) qui existent entre deux milieux non miscibles. L'état de surface final correspond à un équilibre entre la tendance à l'adsorption des molécules aux interfaces et l'effet opposé de mélange dans le volume gouverné par l'agitation thermique. Au-delà d'une certaine concentration en tensioactifs, les agrégats micellaires qui se forment constituent un partenaire supplémentaire de l'équilibre.
Nous examinerons de façon plus détaillée le phénomène de tension de surface lors de l'explication du principe de formation des micelles et des effets qui en découlent.

➢ **Domaines d'utilisation des tensioactifs :**

Le large spectre de propriétés proposées par les différents types de tensioactifs a abouti au fait que l'on retrouve aujourd'hui les agents de surface dans la plupart des activités humaines [5, 16-18]. Leurs principales applications couvrent des domaines aussi variés que :

- ♦ L'industrie du textile et du cuir : Elle a été la première utilisatrice des agents tensioactifs apparus au siècle dernier pour le dégraissage des fibres textiles en remplacement des savons, la teinture, la fixation des couleurs, l'adoucissage, l'apprêtage [5].
- ♦ La détergence : C'est le secteur d'application des tensioactifs le plus communément connu. Il englobe la détergence ménagère avec les savons, les lessives où les alkylbenzène sulfonates sont les plus utilisés, les adoucissants, les produits d'entretien, mais aussi la détergence industrielle qui concerne le nettoyage de tout type de surfaces (en métallurgie notamment) à travers le dégraissage et le décapage.
- ♦ Les traitements de surfaces : fluides de coupe, peintures, pigments, encres.
- ♦ L'industrie pétrolière à travers le traitement des eaux d'injection dans les gisements, la desémulsification du pétrole et surtout la récupération assistée du pétrole [19, 20]. Elle permet d'extraire le pétrole emprisonné dans les capillaires rocheux par injection d'une microémulsion et abaissement de la tension interfaciale huile / liquide extracteur.

- ♦L'industrie agro-alimentaire : Ce sont des additifs utilisés dans la préparation d'aliments tels que les assaisonnements et les mayonnaises, la microémulsification d'huiles parfumées pour les arômes [21], la fabrication de margarines et de beurres [22].
- ♦La cosmétologie [23] et les produits d'hygiène : Les tensioactifs sont les éléments de base pour la formulation de ces produits.
- ♦La pharmacologie [24] et la médecine : vectorisation de principes actifs, microémulsification d'huiles perfluorées en tant que substituts du sang [25-27].
- ♦Les matières plastiques : dispersions de PVC, plastiques antistatiques, polymérisation.
- ♦L'agriculture : Formulation et application d'engrais et de produits phytosanitaires.
- ♦Les milieux réactionnels sous forme de microémulsions [28-30] : Ces structures augmentent considérablement les surfaces de contact et mettent en présence les réactifs dans des espaces réduits, favorisant ainsi les réactions. Elles jouent alors un rôle de catalyseur. En outre, les interfaces amphiphiles induisent des orientations spécifiques qui permettent une certaine stéréosélectivité [31, 32].
- ♦L'extraction liquide-liquide de polluants organiques, de sels ou de métaux et le transport de solutés tous deux en milieux micellaires[33-35].

I.2. Les structures en milieux microhétérogènes

Les molécules amphiphiles, en s'autoassociant, forment une grande variété de structures moléculaires organisées. De plus, la forme et la taille de ces microédifices sont très sensibles aux faibles variations de concentration, de température ou des caractéristiques géométriques des tensioactifs.

I.2.1. caractéristiques de formes et de tailles

Les structures envisageables sont limitées par le besoin qu'ont les molécules amphiphiles de placer leurs parties polaire et apolaire dans un environnement favorable. Pour prédire la forme et la taille des agrégats tensioactifs, il a fallu développer des concepts qui relient à la fois les paramètres moléculaires des tensioactifs (volume hydrophobe, longueur de chaîne, surface par tête polaire) et les variables intensives (température, force ionique) à la microstructure.

I.2.1.1. Paramètre critique d'empilement

Un système cherche toujours à minimiser son énergie. La forme adoptée correspondra donc à l'enthalpie libre minimum. Celle-ci dépend :

- ♦ des interactions lipophiles qui apportent une contribution hydrophobe favorable, les chaînes grasses cherchant à éviter l'eau,
- ♦ des forces d'interaction opposées entre les têtes polaires qui tendent à la fois à s'agréger pour limiter les contacts eau/chaînes hydrocarbonées et à s'éloigner en raison des répulsions électrostatiques , de l'hydratation et de l'encombrement stérique,
- ♦ de l'énergie de courbure du film amphiphile à l'interface phase dispersée / phase continue.

L'idée que la compacité moléculaire des tensioactifs joue un rôle crucial dans la détermination des structures autorisées, du moins dans le cas des solutions diluées, proposée par Hartley en 1941 [36], a été reprise par Tanford [37], Mitchell et Ninham [38] et Israelachvili *et al* [39]. La structure des agrégats est alors déterminée par la grandeur **p**

$$p = \frac{v}{a.l} \qquad \text{(Eq. I-2)}$$

appelé **paramètre d'empilement** ("packing parameter" en anglais), défini à partir de données géométriques propres à la molécule amphiphile :

v est le volume de la partie hydrophobe du tensioactif,

a est la surface effective par tête polaire (elle tient compte des interactions entre tensioactifs),

et l est la longueur de la chaîne hydrocarbonée en configuration étendue.

v et l peuvent être estimés rapidement à partir d'équations proposées par Tanford [40] :

$$l\ (\text{Å}) = 1{,}5 + 1{,}265\ n_c \qquad \text{(Eq. I-3)}$$

avec n_c, nombre de carbones de la chaîne.

$$v\ (\text{Å}^3) = m\ (27{,}4 + 26{,}9\ n_c) \qquad \text{(Eq. I-4)}$$

m, nombre de chaînes hydrocarbonées dans la molécule.

La détermination de a sera discutée ultérieurement.

En se basant sur de simples considérations géométriques d'arrangement des molécules de tensioactif, des valeurs critiques de paramètre d'empilement ont été déterminées pour chaque type de structure (Tableau I-3).

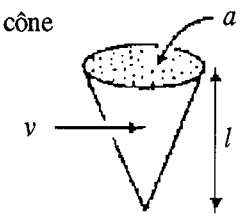
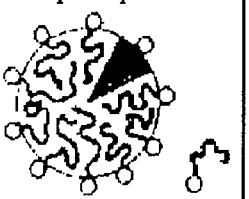
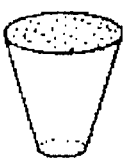
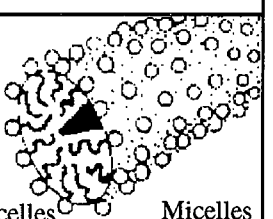
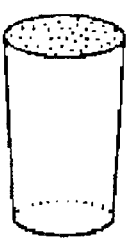
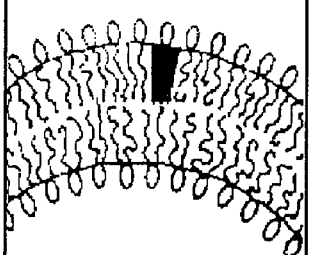
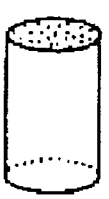
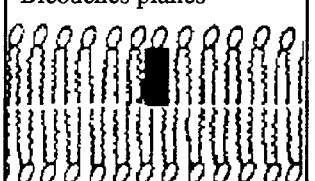
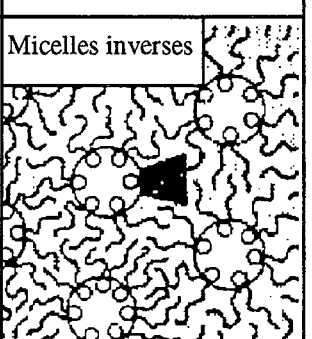
Molécule	Paramètre critique d'empilement *v/a.l*	Forme critique d'empilement	Structures formées
Molécules monocaténaires de larges surfaces par tête polaire : *SDS à faible salinité* *Quelques lysophospholipides*	< 1/3	cône 	Micelles sphériques 
Molécules monocaténaires de faibles surfaces par tête polaire : *SDS à forte salinité* *C_{16}TAB à forte salinité, lysolécithine* *Surfactants nonioniques*	1/3-1/2	Cône tronqué ou coin 	
Molécules bicaténaires de larges surfaces par tête polaire, chaînes fluides : *$(C_{12})_2$DAB, lécithine, sphingomyéline, phosphatidylsérine, phosphatidylglycérol, phosphatidylinositol,* *acide phosphatidique, diglycérides disaccharidiques*	1/2-1	Cône tronqué 	Vésicules, bicouches flexibles 
Molécules bicaténaires de faibles surfaces par tête polaire : *lipides anioniques à forte salinité* *chaînes saturées gelées, e. g. phosphatidyléthanolamine,* *phosphatidylsérine + Ca^{2+}*	~ 1	Cylindre 	Bicouches planes 
Molécules bicaténaires de faibles surfaces par tête polaire, molécules nonioniques, chaînes poly(cis) insaturées, forte T : *phosphatidyléthanolamine insaturée* *Cardiolipine + Ca^{2+}* *acide phosphatidique + Ca^{2+}* *diglycérides monosaccharidiques,* *cholestérol (rigide)*	> 1	Cône tronqué inversé 	Micelles inverses 

***Tableau I-3** : Valeurs du paramètre critique d'empilement selon la forme de la molécule amphiphile et structures correspondantes d'après Kreuter [41].*

Ce concept de paramètre d'empilement a été étendu aux microémulsions par Oakenfull [42] qui, en combinant la géométrie des molécules et la thermodynamique (qui gère la stabilité des édifices) détermine par exemple sous quelles conditions un tensioactif de structure moléculaire donnée (dans notre cas, l'AOT) formera des microémulsions. Il indique aussi quand un co-surfactant est nécessaire et donne une estimation de la taille ainsi que la distribution en taille des gouttelettes et de la valeur maximum du rapport eau/tensioactif.

Dans le même ordre d'idées, il a été montré que, dans le cas de mélange de tensioactifs, la compatibilité de longueurs de chaînes influençait la surface occupée par molécule et la stabilité [43, 44].

I.2.1.2. Aspect macroscopique des solutions ou dispersions

L'aspect d'une dispersion colloïdale est lié au diamètre des particules qui la constituent (Tableau I-4). La grande variété de structures présentées au paragraphe précédent couvre une large gamme de tailles, comprises entre le nanomètre et le micromètre, domaine caractéristique des particules colloïdales.

Aspect	Exemples	Diamètre moyen des particules
Particules visibles à l'œil nu	Sable très fin	500 µm
Limite de visibilité à l'œil nu	Amidon de pomme de terre	100 µm
Opaque laiteux	Lait naturel	10 µm
Laiteux très blanc	Lait homogénéisé	1 µm
Laiteux bleuté	Les plus fines émulsions possibles	0,1 µm
Transparent bleuté	Microémulsions	50 nm
Transparent	Microémulsions	10 nm
Transparent	Milieux micellaires	2-6 nm
Transparent	Molécules ; atomes	1 nm ; 0,1 nm

***Tableau I-4** : Correspondance entre l'aspect et l'estimation visuelle de la taille des particules illustrée par des exemples, d'après Berthod [45].*

Cependant, la séparation en taille de ces structures n'est pas franche : un intervalle de taille donné et l'aspect qui s'y rattache ne sont pas forcement propres à un seul type d'édifice colloïdal. Ainsi, des microémulsions qui présentent des tailles de gouttelettes importantes côtoient les mêmes ordres de grandeurs que des vésicules de petites tailles.

Le critère essentiel qui détermine l'aspect des dispersions est basé sur le principe suivant : un système est transparent lorsqu'il contient des particules dont le diamètre est inférieur à 1/20 de la longueur d'onde d'une radiation située dans le domaine visible ($1/20 \times 400$ nm $< d < 1/20 \times 800$ nm). Dans le cas d'un système polydisperse, ce sont les particules les plus grosses qui conditionnent l'aspect général de la solution.

I.2.2. Les micelles

Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs dépendent de leur concentration. L'agrégation de ces molécules en structures moléculaires organisées appelées micelles, à partir d'une concentration donnée nommée **concentration micellaire critique (cmc)**, est la transition de phase la plus simple et la mieux comprise.

Les micelles sont des agrégats qui regroupent plusieurs dizaines de molécules tensioactives (50 à 200 monomères [30]) en équilibre avec des tensioactifs libres, non micellisés, selon le schéma :

$$m\ S \rightleftharpoons S_m \qquad \text{(Eq. I-5)}$$

où S représente une molécule de tensioactif et m est le nombre d'agrégation, c'est-à-dire le nombre de monomères par micelle S_m [45].

➢ A faible concentration, les tensioactifs dissous se comportent comme des solutés classiques et, dans le cas de tensioactifs ioniques, comme des électrolytes forts, entièrement dissociés. Le principe de la micellisation repose sur le caractère amphipatique des molécules amphiphiles qui s'adsorbent d'abord fortement à l'interface air/eau, en s'orientant de manière à éloigner leurs queues hydrophobes de l'eau (Figure I-2a).

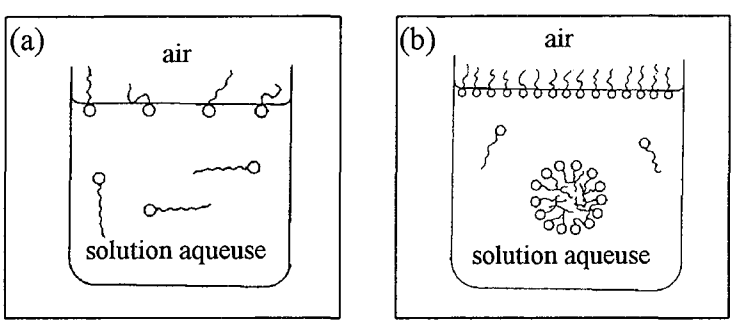


***Figure I-2 : (a)** Arrangement schématique des molécules de tensioactif à faible concentration dans l'eau ; **(b)** Formation de micelles au-delà de la cmc ; d'après Hunter [2].*

Lorsque toutes les interfaces sont saturées en molécules adsorbées, la formation des micelles permet de diminuer l'énergie interfaciale de la solution de tensioactifs en créant des pseudo-phases dans lesquelles les têtes polaires s'orientent vers l'eau, tandis que les chaînes hydrocarbonées se rassemblent à l'intérieur de l'agrégat [3, 45] (figure I-2b). Ce processus s'accompagne d'une augmentation d'entropie [1], due surtout au fait que l'organisation de l'eau autour des chaînes alkyles n'est plus prépondérante et que les chaînes hydrocarbonées ont une plus grande liberté de mouvement à l'intérieur de la micelle qu'en contact avec le milieu aqueux. Cette compétition entre énergie et entropie a été décrite par Israelachvili [39a]. La concentration micellaire critique, à laquelle

se produit la micellisation, est donc considérée comme la concentration à saturation du tensioactif non micellisé.

Dans cette configuration, la **micelle** dispersée dans un milieu aqueux est dite **directe** (Figure I-3a). Mais, lorsque le milieu continu est de l'huile et que le tensioactif possède les caractéristiques géométriques appropriées (cf. § I.2.1.1.), les queues hydrophobes sont tournées vers l'extérieur de l'agrégat qui se nomme alors **micelle inverse** (Figure I-3b).

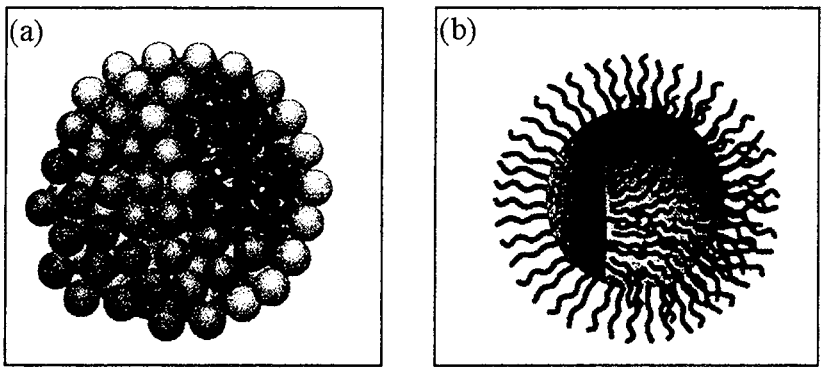


Figure I-3 : *Représentations schématiques des deux types de micelles :* ***(a)*** *Micelle directe ;* ***(b)*** *Micelle inverse ; d'après Evans et Wennerström* [3].

➢ L'agrégation des molécules amphiphiles lors de la formation de micelles à partir de la concentration micellaire critique se traduit par une variation plus ou moins brutale d'un certain nombre de propriétés physiques de la solution de tensioactifs, comme le montre la figure I-4. La notion de cmc est donc très utile pour caractériser la faculté d'un tensioactif à former des micelles, d'autant plus que cette grandeur est sensible à de nombreux paramètres concernant la molécule amphiphile et son environnement : longueur de chaîne hydrocarbonée, nature du contre-ion, présence de solutés (sels essentiellement), température.

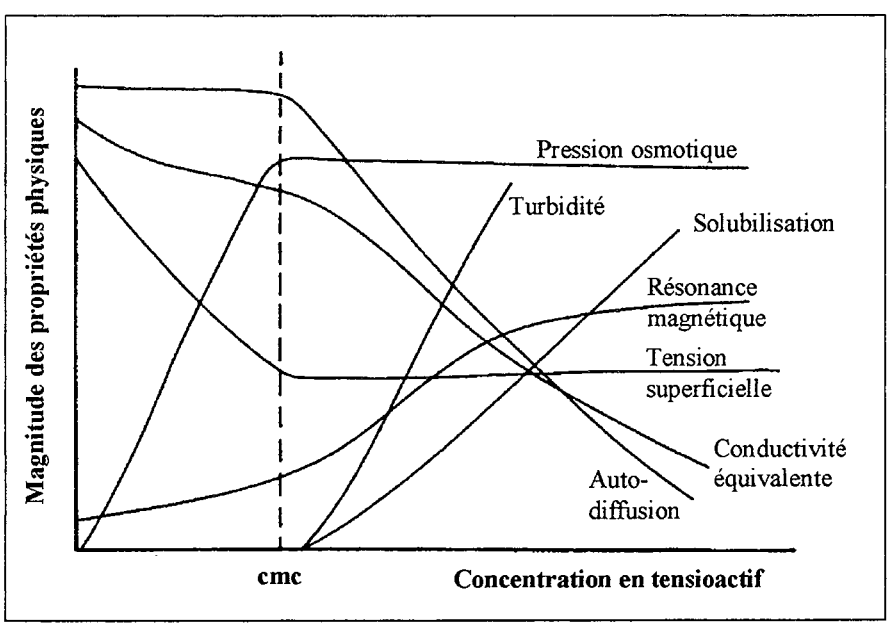


Figure I-4 : *Variation des différentes propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif, d'après Lindman et Wennerström* [46].

Parmi ces grandeurs physiques, la variation de la tension superficielle γ de la solution aqueuse de tensioactif en fonction de sa concentration est souvent employée pour déterminer la valeur de la cmc du surfactant , mais fournit également d'autres informations importantes telles que la surface par tête polaire *a*. γ est le travail qu'il faut fournir pour augmenter, de façon isotherme et réversible, l'aire de l'interface d'une unité.

Le fait que γ soit sensible à la micellisation vient des échanges permanents qui existent entre le tensioactif libre dissous dans le volume, le tensioactif adsorbé à l'interface eau/air et les micelles. Lorsque la surface est saturée, les échanges dans le volume entre les molécules amphiphiles libres et les micelles deviennent prépondérants. La tension superficielle ne diminue plus et on observe alors une cassure dans l'évolution de γ en fonction de la concentration en tensioactif, qui correspond à la valeur de la cmc. Auparavant, la variation de γ obéit à l'équation de Gibbs (Equation I-6) jusqu'à la cmc :

$$-d\gamma = \Sigma \Gamma_i \, d\mu_i \qquad \text{(Eq. I-6)}$$

avec μ_i, potentiel chimique de l'espèce i, et Γ_i, concentration d'excès de surface.

Pour une seule espèce adsorbée, l'équation I-6 devient :

$$d\gamma = -\Gamma \, d\mu \qquad \text{(Eq. I-7)}$$

Le potentiel chimique μ étant donné par $\mu = \mu_0 + RT \ln C$ (Eq. I-8) lorsque C est faible et que l'on peut confondre activité et concentration,

$$d\mu = RT \, d\ln C \qquad \text{(Eq. I-9)}$$

On obtient alors pour un tensioactif non ionique,

$$\Gamma = -\frac{d\gamma}{d\mu} = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d\ln C} \qquad \text{(Eq. I-10)}$$

Dans le cas d'un tensioactif ionique, il faut tenir compte des deux espèces chargées, le tensioactif et son contre-ion :

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT}\frac{d\gamma}{d\ln C} \qquad \text{(Eq. I-11)}$$

$d\gamma/d\ln C$ représente la pente de la droite $\gamma = f(\ln C)$ avant la cmc. On déduit donc des équations I-10 ou I-11 l'aire occupée à l'interface par la molécule de tensioactif, Γ étant directement relié à *a* par l'équation :

$$a = \frac{1}{\Gamma \times N_A} \qquad N_A, \text{ nombre d'Avogadro} \qquad \text{(Eq. I-12)}$$

Une fois que les agrégats sont formés, monomères et micelles établissent un équilibre dynamique avec une concentration en monomère libre qui reste approximativement constante, sensiblement égale à la cmc.

➢ Dans le cas de tensioactifs ioniques, la micelle, du fait de sa charge, crée un champ électrostatique au voisinage de sa surface, ce qui engendre une distribution non uniforme des ions répartis autour d'elle et l'existence d'une **double couche électrostatique** [1, 30, 45, 47] décrite figure I-5.

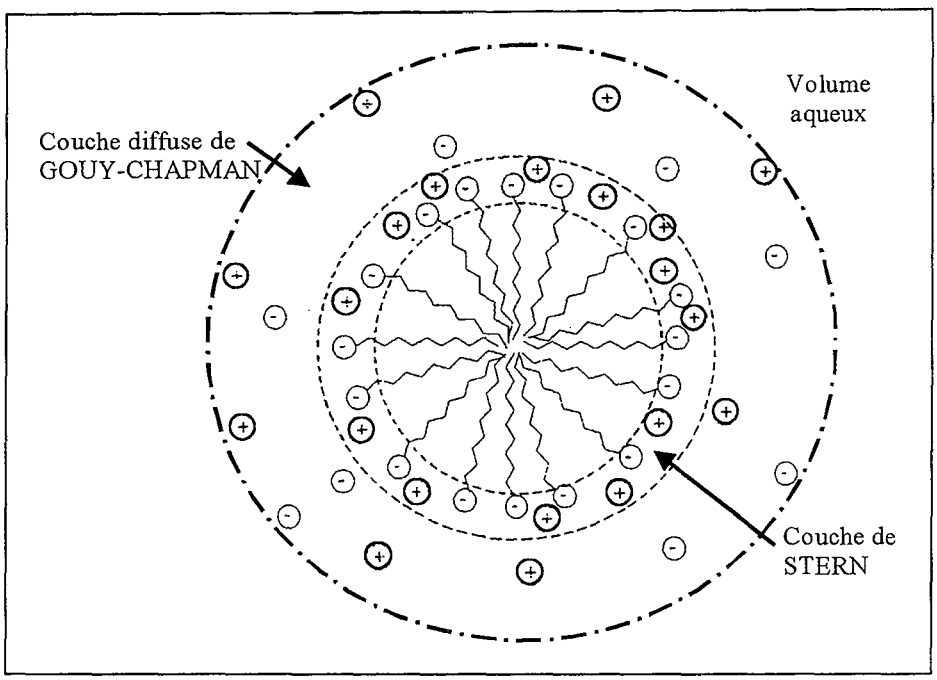


***Figure I-5** : Représentation schématique des différentes régions d'une micelle sphérique ionique, d'après Fendler* [30].

On y distingue :

- le cœur de la micelle constitué des parties hydrophobes du tensioactif, d'un diamètre de 1 à 5 nm.
- **la couche de Stern**, d'une épaisseur de 0,4 nm environ, formée des têtes polaires anioniques ou cationiques et des contre-ions associés qui réduisent la charge de la micelle. Cette couche est cependant caractérisée par un fort champ électrique. Dans la couche de Stern, le taux de recouvrement de la micelle par des ions adsorbés est décrit par l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{qn_0}{1+qn_0} \qquad \text{(Eq. I-13)}$$

avec q, constante,
n_0, concentration des ions en solution,
θ, fraction des sites occupés sur la surface.

- **la couche de Gouy-Chapman**, appelée également couche diffuse, dans laquelle les ions en solution sont soumis à la fois au potentiel électrostatique de la micelle et à l'agitation thermique.

Elle couvre une épaisseur de quelques dizaines d'angströms à quelques dizaines de nanomètres. Dans cette couche, l'interaction électrostatique diminue avec la distance à la surface de la micelle et les ions suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{n_i}{n_0} = \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{k_B T}\right) \qquad \text{(Eq. I-14)}$$

avec n_i, nombre d'ions près de la surface de la micelle,
n_0, nombre d'ions dans le volume,
z_i, charge des ions,
k_B, constante de Boltzmann,
T, température absolue,
ψ, potentiel au point considéré, déterminé par la loi de Poisson.

Du fait de la valeur élevée du potentiel électrique de la couche de Stern, les ions multivalents vont se lier plus fortement à la micelle. Ainsi, lorsque des ions différents du contre-ion du tensioactif par leur taille et leur charge sont ajoutés à la solution micellaire, les variations d'affinité de la couche de Stern selon les ions conduisent à un processus d'échange suivant l'équation :

$$n\,(M^{+})_{mic} + (M^{n+})_{aq} \rightleftharpoons n\,(M^{+})_{aq} + (M^{n+})_{mic} \qquad \text{(Eq. I-15)}$$

mic = phase micellaire
aq = phase aqueuse

➢ On attribue généralement aux micelles une forme sphérique, proposée par Hartley en 1936 [48], de rayon maximum égal à la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif étendue. Ces micelles, relativement monodisperses malgré une distribution en taille, existent au delà de la cmc sur un large domaine de concentration (jusqu'à ~ 0,3M) [49]. Cependant la forme des micelles peut varier en fonction du milieu (température, force ionique, pH) et lorsque la concentration en amphiphiles devient plus importante (figure I-6).

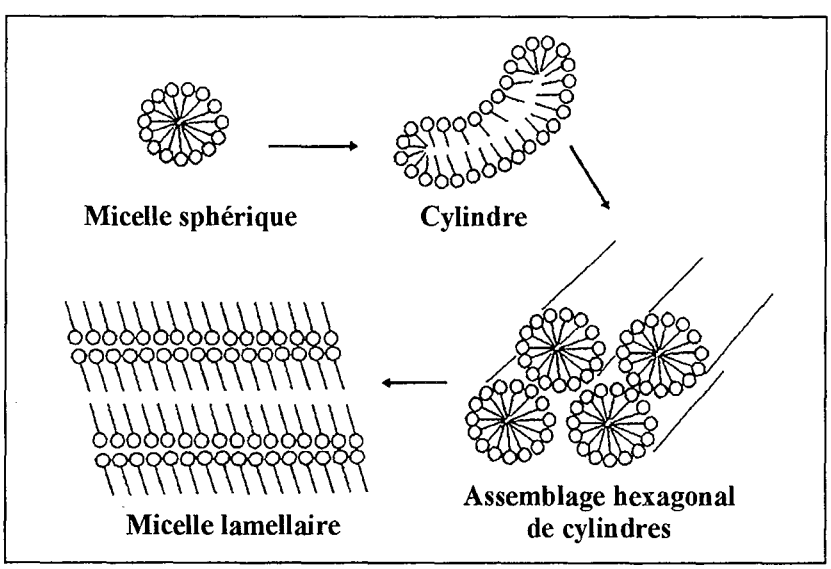


***Figure I-6** : Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif quand la concentration en surfactant augmente, d'après Missel et al [50].*

On passe alors successivement par des micelles cylindriques [50- 52], puis par des structures plus organisées liquides cristallines telles que des associations hexagonales de micelles cylindriques et des micelles lamellaires, pour aboutir finalement à des micelles inverses [53].

I.2.3. Les microémulsions

I.2.3.1. Propriétés et structures

Les microémulsions sont des systèmes ternaires ou pseudo-ternaires contenant de l'huile et de l'eau en présence d'un agent tensioactif (le plus souvent accompagné d'un co-tensioactif) qui stabilise les interfaces [54, 55] sous forme de film monomoléculaire en abaissant la tension interfaciale. Les deux types de microémulsions les plus nettement définis consistent en des dispersions de petites gouttelettes sphériques d'huile dans l'eau (**H/E**) ou d'eau dans l'huile (**E/H**) obtenues respectivement en solubilisant de l'huile dans le cœur hydrophobe des micelles directes ou de l'eau dans la partie polaire des micelles inverses (Figure I-7). Dans le cas des microémulsions eau dans huile, on parle de "water pool" (piscine d'eau) pour désigner le cœur aqueux des gouttelettes, dans lequel peuvent être solubilisés de nombreux solutés hydrosolubles. C'est avec ces systèmes inverses que nous travaillerons dans la première partie de notre étude sur le film amphiphile en relation avec les cinétiques d'incorporation d'eau par des microémulsions eau dans huile à base d'AOT.

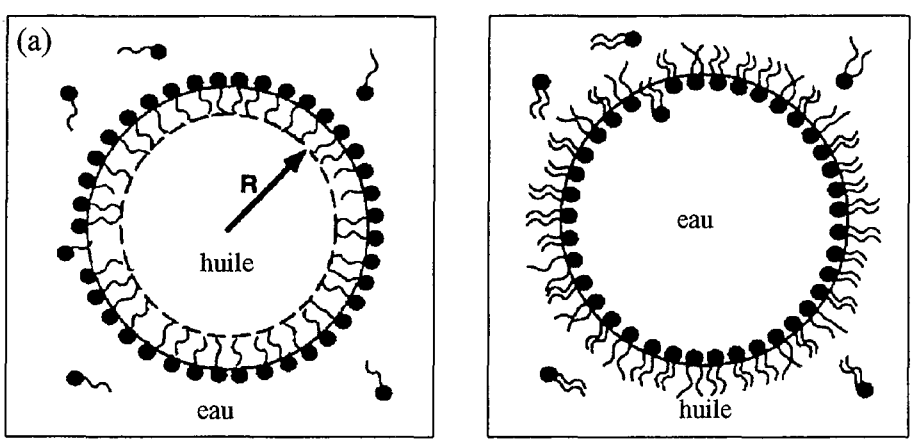


***Figure I-7** : Représentation de gouttelettes de microémulsions ; **(a)** Microémulsion huile dans eau (H/E) ; **(b)** Microémulsion eau dans huile (E/H) ; d'après Evans et Wennerström [3].*

➢ Les microémulsions diffèrent des émulsions classiques par plusieurs propriétés particulières intéressantes [55- 57] : elles sont relativement monodisperses, isotropes, et optiquement transparentes, parfois bleutées pour des dispersions de gouttelettes de diamètre moyen de l'ordre de 50 nm, mais la

plupart du temps claires, indiquant que la dispersion s'effectue à une échelle petite devant les longueurs d'onde du spectre visible, de l'ordre de 10 nm.

En outre, elles se forment spontanément, sans nécessiter l'apport d'énergie et sont thermodynamiquement stables. A ce propos, de nombreuses études ont été menées pour tenter d'expliquer la thermodynamique de formation des microémulsions [58, 59] en postulant tout d'abord que la tension interfaciale devait être négative pour que l'énergie libre du système soit également négative afin d'assurer la formation spontanée. En réalité, γ est proche de zéro [60]. Ruckenstein et Chi [61], puis Stecker et Benedek [62] ont ensuite complété l'expression de l'énergie libre du mélange et suggéré qu'il fallait considérer la variation totale de cette énergie.

➢ On utilise couramment des diagrammes de phases triangulaires, à T et P constantes, pour représenter les compositions et les domaines monophasiques d'existence des microémulsions (Figure I-8). Les trois sommets correspondent généralement à l'eau pure, à l'huile pure et au tensioactif pur ou au mélange tensioactif/co-tensioactif de rapport massique défini (diagramme pseudo-ternaire). Les trois côtés figurent les mélanges binaires. La composition d'un système M, en pourcentages massiques des trois composants, y est déterminée par les distances respectives aux trois côtés.

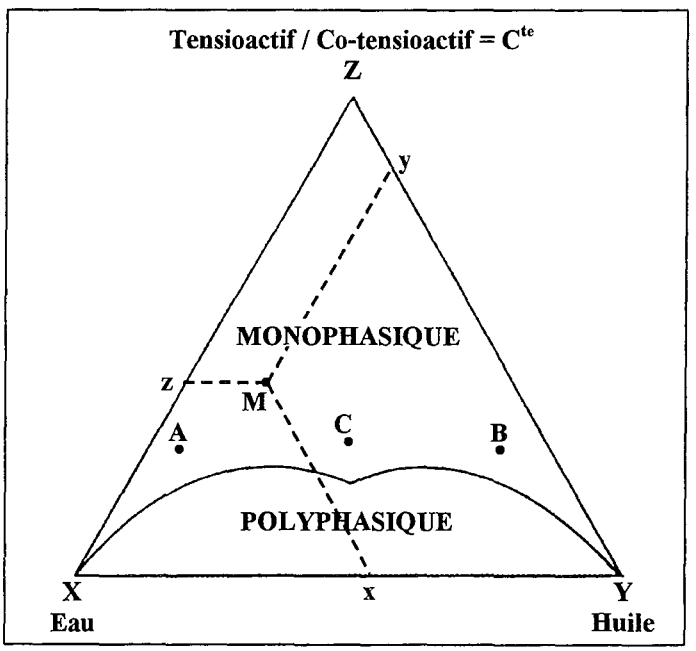


***Figure I-8** : Diagramme pseudo-ternaire d'un système eau/huile/amphiphile idéalisé ; ----- indique la composition du mélange M ; %eau = Yx, %huile = Zy ; %tensioactifs = Xz.*

Dans la zone monophasique, on observe une inversion de phase en modifiant progressivement la proportion d'huile par rapport à l'eau.

- Une microémulsion de type A, située du côté riche en eau, est constituée de gouttelettes d'huile dans une phase aqueuse (H/E, figure I-7a).

♦Une microémulsion de type B, du côté riche en huile, présente une structure inversée de gouttelettes d'eau dans l'huile (E/H, figure I-7b).

Ces microémulsions correspondent respectivement aux domaines L_1 et L_2 dans la terminologie de Winsor [63]. Dans ces deux types de structures, les gouttelettes ont une forme classique, plus ou moins sphérique.

♦Par contre, les microémulsions représentées par le point C possèdent une structure plus complexe, bicontinue (Figure I-9) qui consiste en un enchevêtrement de deux réseaux indépendants et continus de canaux d'eau et d'huile, séparés par le film amphiphile. Cette situation correspond à une courbure moyenne du film amphiphile H_0 environ égale à 0 du fait de l'égalité des deux rayons de courbure de signes opposés [64].

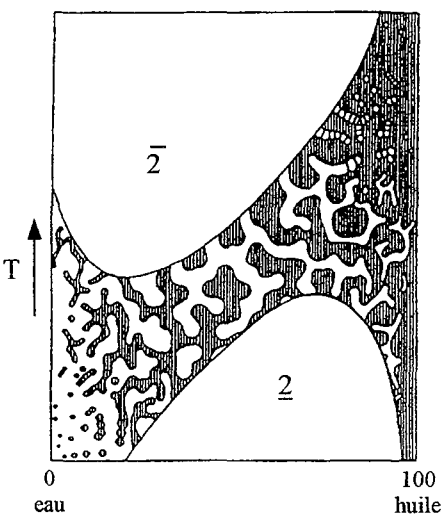


Figure I-9 : *Représentation schématique de la région monophasique d'un mélange ternaire eau/alcane/tensioactif non ionique en fonction de la composition et de la température [65]. La structure bicontinue apparaît à compositions environ équivalentes en eau et en huile. Le chiffre 2 indique les domaines biphasiques, la microémulsion étant la phase supérieure ou la phase inférieure selon la position de la barre.*

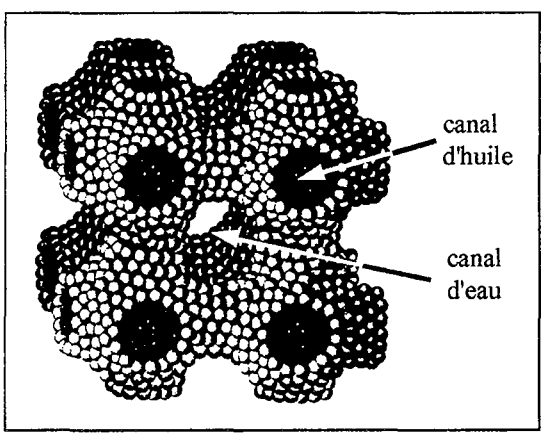


Figure I-10 : *Représentation de la structure bicontinue éponge [3].*

Les différents modèles proposés pour les structures bicontinues ont été recensés par Chevalier et Zemb [66]. Un des concepts prédominants est celui de Scriven [67] qui envisage une structure de type éponge, provenant de la fusion de micelles directes et inverses (Figure I-10).

I.2.3.2. Les différentes phases de Winsor

La préparation d'un mélange, dont la composition correspond à la zone polyphasique du diagramme de phases de la figure I-8, aboutit généralement à la séparation du système en deux ou trois phases en équilibre thermodynamique. Dans la plupart des cas, l'une des phases est une microémulsion, les autres étant constituées d'eau ou d'huile en excès. Winsor [63] a été le premier à caractériser ces différentes phases et à établir une nomenclature qui distingue trois cas (Figure I-11) :

- **Type I ou Winsor I :** microémulsion huile dans eau en équilibre avec une phase huile supérieure en excès.
- **Type II ou Winsor II :** microémulsion eau dans huile en équilibre avec une phase eau inférieure en excès.
- **Type III ou Winsor III :** phase microémulsion bicontinue intermédiaire en équilibre avec une phase eau inférieure et une phase huile supérieure en excès.

Le domaine monophasique d'existence des microémulsions est nommé **Winsor IV**.

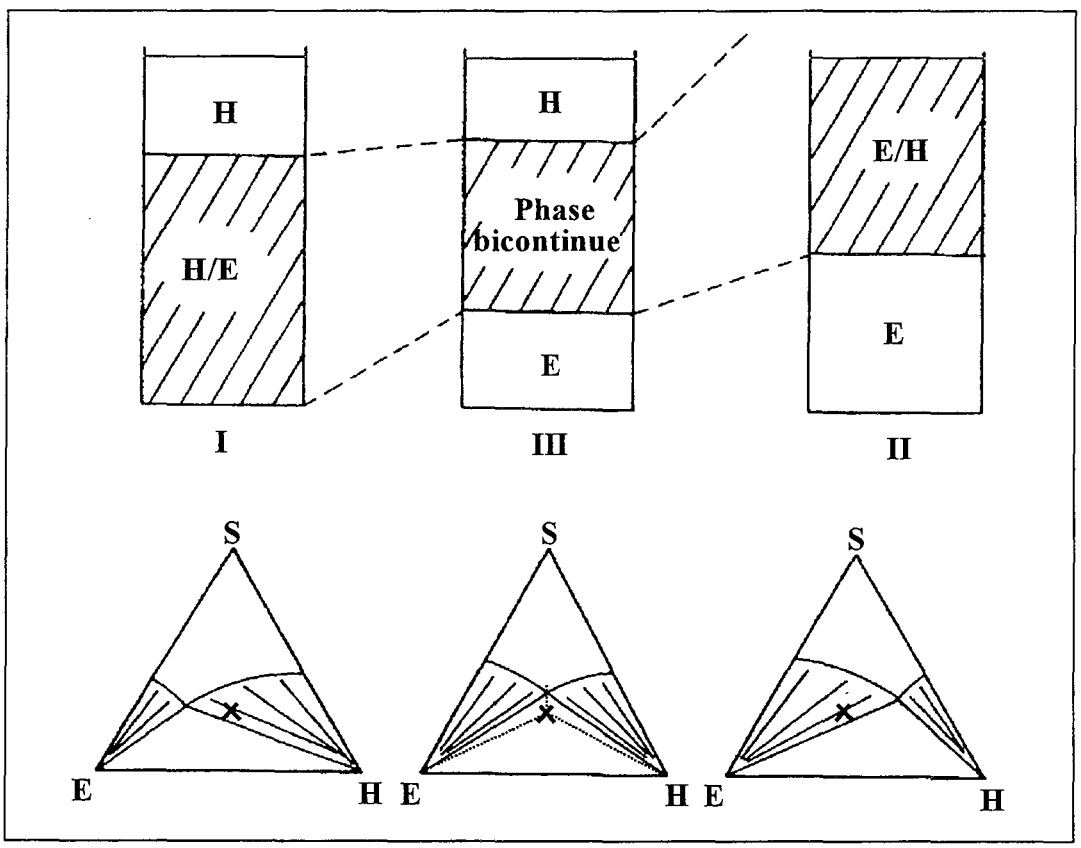


***Figure I-11** : Système de Winsor I ⇋ III ⇋ II. Equilibration de la phase microémulsion avec l'huile ou l'eau ou les deux et représentation des diagrammes de phases ternaires correspondants, d'après Hunter [14]. La croix indique la composition du système considéré.*

Plusieurs paramètres influencent l'allure de la zone polyphasique du diagramme et peuvent permettre des transitions d'un Winsor I à un Winsor II via le Winsor III. L'évolution des équilibres dépend de l'affinité du tensioactif pour l'eau et pour l'huile et peut être provoquée, dans le cas de tensioactifs ioniques, par l'ajout progressif de sel [68, 69]. La température produit le même phénomène pour les tensioactifs non ioniques [70].

Les variations de phases sont illustrées sur la figure I-11 où l'on peut voir les modifications du diagramme d'un système idéalisé. Dans les zones diphasiques, les droites tracées, appelées lignes de conjugaison, indiquent le mode de séparation des phases : le mélange démixte en donnant une phase sur la ligne de demixtion et l'autre dans le coin eau ou huile. Dans la zone triphasique (Winsor III), les compositions des phases finales sont indiquées par les trois sommets du triangle limitant la zone. Les volumes respectifs des phases suivent la règle du levier.

I.2.4. Les vésicules

Le terme vésicules est utilisé pour décrire des structures bicouches fermées, sphériques ou ellipsoïdales, unilamellaires ou plurilamellaires [30], renfermant un petit volume du milieu dans lequel elles ont été préparées, le plus souvent une solution aqueuse (Figure I-12).

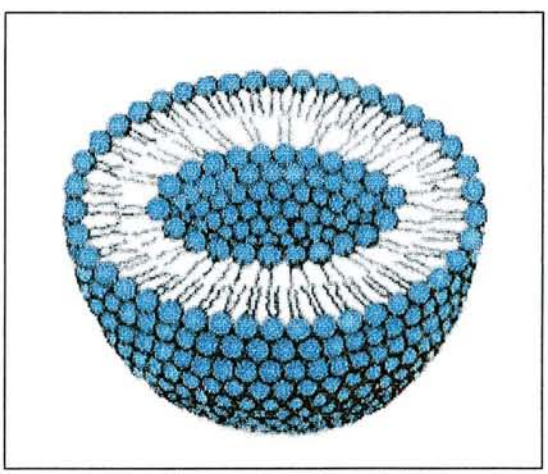


Figure I-12 : *Représentation en coupe d'une vésicule sphérique, unilamellaire. La membrane est constituée d'un film bicouche de tensioactifs dans lequel les queues hydrophobes sont face à face. Les têtes polaires sont quant à elles tournées vers la phase aqueuse de dispersion et celle encapsulée dans la vésicule.*

Les vésicules composées de phospholipides naturels ou synthétiques, cas les plus couramment rencontrés, sont dénommées **liposomes** et ont été caractérisées pour la première fois par microscopie électronique par Bangham [71]. Par contre, les structures formées à partir de tensioactifs totalement synthétiques sont appelées simplement **vésicules**. L'exploitation de ces dernières pour mimer les fonctions des membranes a été favorisée par leur facilité de formation et leur stabilité.

➢ La classification des vésicules est faite sur la base de leurs propriétés structurales et de leur taille qui dépendent généralement de leur mode de préparation (pour revues, se référer à Lasic [72a] et à New [72b]).

On distingue essentiellement trois types de vésicules [30, 41] :

- **Les vésicules multilamellaires de grande taille (MLV : Multi Lamellar Vesicles)**, de 1000 à 8000 Å de diamètre, sont les premières structures obtenues et les plus facilement formées par hydratation de films phospholipidiques [71, 73]. Cependant, leur hétérogénéité en taille et leur structure mutilamellaire ne convient pas à la majorité des applications scientifiques et médicales actuelles.
- **Les grandes vésicules unilamellaires (LUV : Large Unilamellar Vesicles)**, d'un diamètre de 0,1 à 10 µm, sont généralement préparées par la méthode d'évaporation de phase inverse [74] (REV) suivie d'une extrusion par la méthode d'injection lente.
- Enfin, **les petites vésicules unilamellaires (SUV : Small Unilamellar Vesicles)**, de 200 à 1000 Å de diamètre, sont obtenues par sonication suivie d'une filtration sur gel [75] ou par la méthode d'injection d'une solution éthanolique de tensioactifs dans une solution aqueuse agitée [76].

➢ La formation de vésicules préférentiellement à des structures lamellaires dépend de la nature du tensioactif et de la longueur des chaînes alkyles. Les tensioactifs synthétiques sont la plupart du temps bicaténaires, comme les phospholipides, pour répondre aux contraintes géométriques imposées par le paramètre critique d'empilement (cf. § I.2.1.1.). Toutefois, des vésicules peuvent être obtenues à partir de surfactants monocaténaires [77, 78]. Les relations entre les structures des amphiphiles et les morphologies des vésicules ont été établies, notamment par Kunitake *et al* [78b].

Des vésicules particulières, également formées à partir de tensioactifs monocaténaires, mais dans ce cas sous forme de mélange de surfactants anioniques et cationiques, ont été mises en évidence par Kaler *et al* [79]. Cependant, les interactions attractives entre les têtes ioniques peuvent donner un caractère "bicaténaire" à l'association de deux tensioactifs de charges opposées. Nous utiliserons ce type d'arrangements dans la dernière partie de ce travail, dans des expériences de modulation des capacités d'encapsulation et de relargage par des vésicules en relation avec les propriétés du film amphiphile.

Enfin, des systèmes vésiculaires inverses ont été récemment obtenus par Kunieda *et al* [80] dans la région riche en huile du diagramme de phases de mélanges eau / alkyléther de polyoxyéthylène / huile.

➢ Leur structure constituée d'un film bicouche, rappelant les membranes biologiques, et leur capacité à emprisonner dans leur compartiment aqueux des ions ou des substances lors de leur formation, puis à les libérer, confèrent aux vésicules un grand intérêt en tant que vecteurs de principes actifs [41, 81, 82]. De plus, la possibilité de fabriquer des vésicules à base de tensioactifs fonctionnalisés, de composition chimique et de morphologie désirées, les rend très attrayantes et potentiellement utiles pour de nombreuses applications [83].

I.3. Le concept de percolation

I.3.1. Définition de la percolation

La percolation permet de décrire un grand nombre de phénomènes physiques, biologiques ou encore sociologiques au moyen des mêmes concepts géométriques et statistiques. Ce terme a été introduit par un mathématicien anglais, J. M . Hammersley, en 1957 pour décrire le passage d'un fluide à travers un milieu poreux. D'après la définition donnée par l'Encyclopédie Universalis [84] :
"La percolation est un problème de communication qui se pose dans un milieu étendu dans lequel sont distribués régulièrement un grand nombre de sites susceptibles de relayer localement une information....Suivant que la proportion de liaisons actives [entre ces sites] *est ou non supérieure à une valeur seuil, il existe ou non la possibilité de transmettre l'information à grande distance."*
Ce phénomène est donc caractérisé par l'existence d'un seuil critique, appelé **seuil de percolation**, à partir duquel l'information, qui peut être aussi bien une propriété physique ou biologique qu'un fluide, "percole", c'est-à-dire suit un chemin continu reliant les sites.

Dans les milieux colloïdaux, les systèmes microémulsions eau dans huile sont constitués par un grand nombre de microgouttelettes susceptibles de percoler lorsqu'une valeur seuil de la fraction volumique dispersée (14% en théorie), correspondant à une concentration en gouttelettes suffisante, est atteinte. Ce phénomène de percolation dans les milieux dispersés a été initialement introduit par Lagues *et al* [85] et observé par des auteurs tels que Zana *et al* [86] : il peut ainsi exister dans la phase huileuse au moins un chemin continu de gouttelettes d'eau.

Dans le cas des microémulsions , la percolation peut se produire entre 10 et 26% en volume de phase dispersée, selon le système considéré. Cette variation du seuil de percolation par rapport à la valeur théorique de 14% est due au rôle joué par les interactions entre gouttelettes et par leur non sphéricité dans leur capacité à coalescer. En effet, une interface souple va favoriser de fortes interactions entre

gouttelettes d'eau, et donc leur coalescence, à l'inverse d'un film rigide qui conduit à un comportement de sphères dures, même si le volume de phase dispersée est important (Figure I-13).

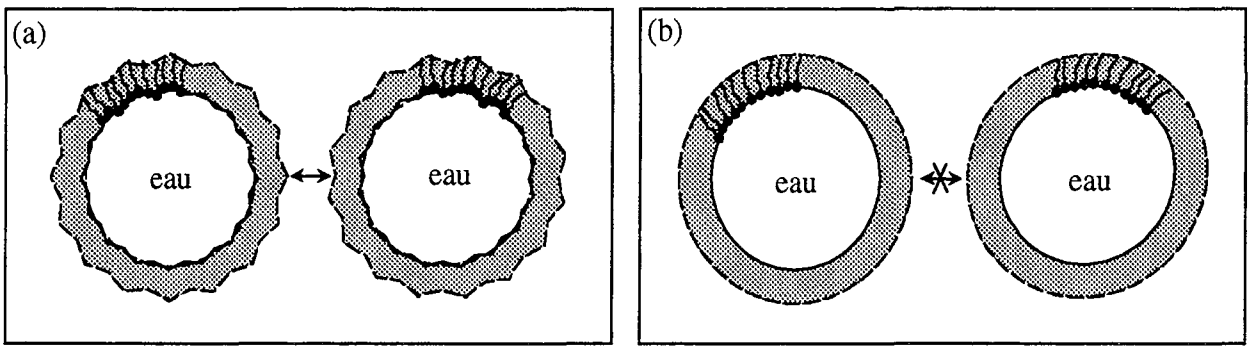


***Figure I-13** : Représentation schématique de gouttelettes à interfaces fluides qui interagissent **(a)** et de gouttelettes se comportant en sphères dures **(b)**.*

Remarque : Nous reviendrons sur la rigidité des films tensioactifs et sur les moyens de la modifier dans les paragraphes I-4 et I-5.

Ainsi, la percolation est un état dans lequel la concentration en phase dispersée et la fluidité du film amphiphile entraînent des interactions attractives entre gouttelettes telles qu'elles coalescent à grande échelle. Elle peut s'apparenter à une structure localement bicontinue , bien qu'il apparaisse que la structure des gouttelettes soit maintenue dans le régime percolant [87].

I.3.2. Caractérisation de l'état de percolation des systèmes par conductivité

Une des propriétés physiques des microémulsions qui est sensible à la percolation est la conductivité électrique, qui s'accroît considérablement lorsque la valeur seuil est atteinte.

Les microémulsions eau dans huile sont des milieux particuliers compartimentés, non conducteurs lorsque les espèces ionisées restent emprisonnées dans le cœur aqueux des gouttelettes. Le phénomène de percolation correspond à la création de chemins privilégiés de gouttelettes d'eau interconnectées, au sein de la phase huile non conductrice, dans lesquels les charges sont très mobiles (Figure I-14) : le milieu devient alors conducteur électrique.

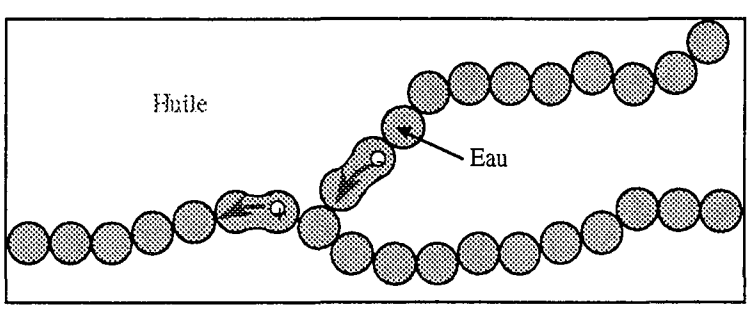


***Figure I-14** : Représentation schématique des gouttelettes d'eau interconnectées dans lesquelles les ions peuvent se déplacer.*

La mesure de la conductivité de la solution est donc une technique abondamment utilisée pour caractériser l'état d'un système microémulsion, percolant ou non-percolant, ainsi que le seuil de percolation. Les travaux de Lang *et al* par exemple l'exploitent pour étudier la structure et la dynamique de microémulsions eau dans huile en relation avec l'échange de matière entre gouttelettes [88-90].

➢ Le phénomène de percolation peut apparaître quand on fait varier le contenu en eau de la microémulsion [88-90] ou sa température [91]. Le seuil de percolation quant à lui est sensible à de nombreux paramètres tels que la composition du système, l'ajout de solutés [92] comme nous le verrons par la suite, ou encore l'application d'un champ électrique [87, 91].

➢ Lors de l'augmentation du contenu en eau des microémulsions eau dans huile à base de tensioactifs ioniques, les courbes représentant l'évolution de la conductivité κ se décomposent en trois parties [88] (Figure I-15). Le maximum de conductivité, plus ou moins marqué, observé à faible contenu en eau, résulte de deux effets antagonistes.

- ① Tout d'abord, l'hydratation croissante des paires d'ions tensioactifs / contre-ions entraîne une augmentation de la conductivité du système.
- ② Inversement, la croissance en taille des gouttelettes avec le contenu en eau [93] fait diminuer leur concentration et leur mobilité, ce qui provoque une chute de conductivité. Cet effet devient prédominant quand toutes les paires d'ions sont hydratées.
- ③ Enfin, à plus fort contenu en eau, certains systèmes atteignent un seuil de percolation à partir duquel κ augmente de plusieurs ordres de grandeur.

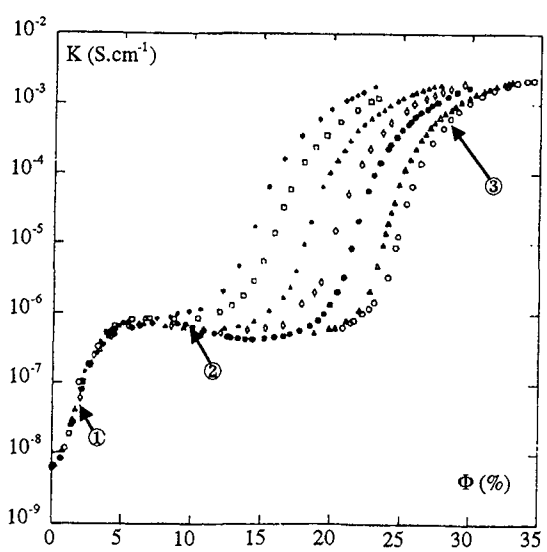


***Figure I-15** : Exemple de courbes de conductivité présentant une évolution en trois parties au cours de l'incorporation d'eau, d'après Suarez et al [90]. Φ représente la fraction volumique de phase aqueuse.*

I.4. Effets de solutés sur le comportement du film

La capacité de solubilisation d'eau par les microémulsions eau dans huile est influencée par plusieurs paramètres liés aux constituants du système et passe par un maximum d'incorporation d'eau lorsqu'on les fait varier (Figure I-16).

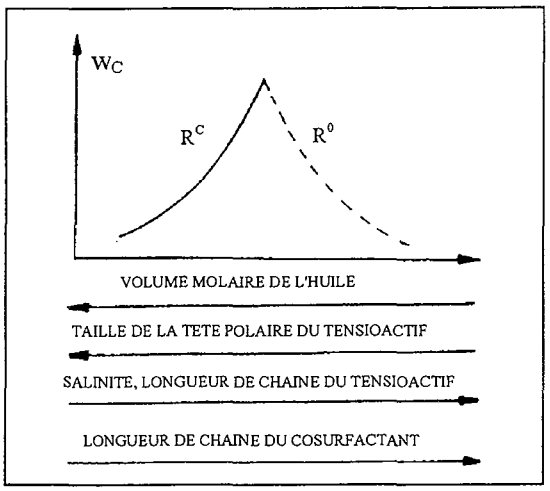


***Figure I-16** : Représentation schématique de la variation de solubilité de l'eau dans des microémulsions E/H avec différents paramètres, selon Jada et al [94].La solubilité de l'eau w_C correspond à la situation dans laquelle le système microémulsion monophasique devient instable et se sépare en deux phases par addition d'un faible excès d'eau.*

➢ Le modèle d'interprétation de ce maximum a été proposé par Hou et Shah [95], et repris par la suite par d'autres auteurs tels que Jada *et al* [94] et Derouiche et Tondre [92]. Shah explique, à partir de considérations théoriques, que la capacité de solubilisation d'eau est gouvernée par le rayon des gouttelettes à saturation R^*, lui-même lié à la stabilité thermodynamique des microémulsions, puis valide son modèle expérimentalement. L'allure de la courbe résulte de la compétition entre deux phénomènes distincts : l'effet de courbure du film interfacial et l'interaction attractive entre gouttelettes de microémulsion, qui sont tous deux fortement influencés par les structures moléculaires de l'interface et de la phase continue.

- Dans la partie droite de la courbe représentée figure I-16, la stabilité des microémulsions est déterminée par le rayon de courbure spontané R^0 du film interfacial (Figure I-17b). Au cours de l'addition d'eau, le rayon R des gouttelettes croît jusqu'à atteindre la valeur R^0 qui fixe la limite d'incorporation d'eau. L'énergie de courbure est alors minimisée en expulsant l'eau en excès et la microémulsion se sépare en deux phases pour former un système Winsor II (Figure I-18b) dont la phase microémulsion est constituée de gouttelettes se comportant en sphères dures de rayon optimum R^0.

♦Dans la partie gauche de la courbe I-16, les interactions attractives entre gouttelettes deviennent prépondérantes (Figure I-17a). La force de ces interactions augmente avec la taille des gouttelettes et le film interfacial est fluide et déformable. Ainsi, dans les systèmes où le rayon de courbure spontané est grand, l'augmentation du rayon des gouttelettes par ajout d'eau entraîne des interactions attractives telles que le système démixte lorsque R atteint la valeur critique R^C. La séparation de phase conduit à l'obtention de deux microémulsions E/H, qui diffèrent par leurs concentrations en gouttelettes : la phase inférieure est riche en microgouttelettes d'eau, l'autre phase est plus diluée (Figure I-18a).

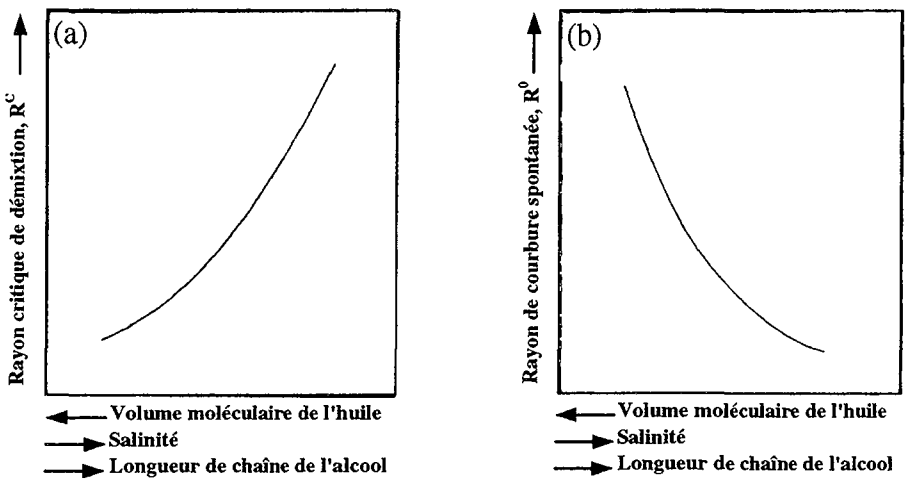


***Figure I-17** : Illustration schématique de l'effet de la variation du volume moléculaire de l'huile, de la salinité et de la longueur de chaîne de l'alcool (co-tensioactif) **(a)** sur le rayon critique R^C; **(b)** sur le rayon de courbure spontané R^0; d'après Hou et Shah [95].*

R^0 et R^C variant de manière opposée avec les paramètres qui contrôlent la solubilité de l'eau dans les microémulsions E/H (Figure I-17a et b), le modèle prédit bien le passage par un maximum lorsqu'on varie ces paramètres. La limite d'incorporation d'eau pour un système donné dépend alors des grandeurs relatives de R^0 et R^C, le rayon des gouttelettes ne pouvant dépasser la valeur R^* :

$$R^* = \min (R^C, R^0) \qquad \text{(Eq. I-16)}$$

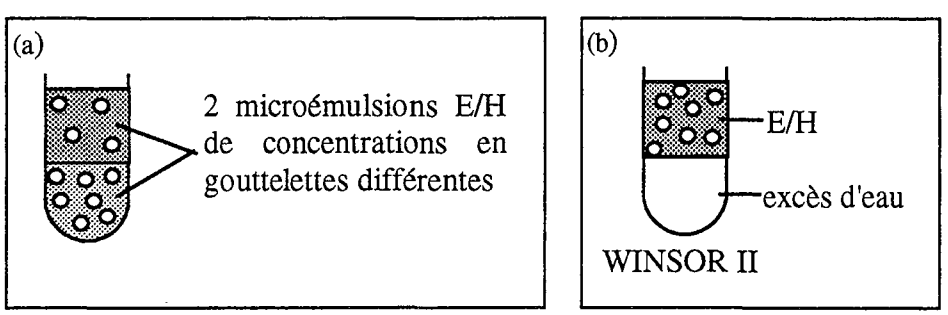


***Figure I-18** : Représentation schématique de la séparation de phase lorsque la stabilité des microémulsions est contrôlée par les interactions attractives entre gouttelettes et R^C **(a)** ou par le rayon de courbure spontané R^0 **(b)**.*

➢ Parmi les différents paramètres qui agissent sur la limite de solubilisation d'eau par les microémulsions E/H, l'effet de sel présente un grand intérêt et a notamment été étudié en détail, au cours de l'incorporation d'eau dans des systèmes à base d'AOT, par Derouiche et Tondre [92], qu'il s'agisse de l'effet de la salinité précédemment évoqué aussi bien que de l'effet de la nature du sel. Le déplacement de la position du maximum d'incorporation vers les faibles salinités, constaté lors du passage d'ions monovalents à des ions divalents, s'explique par l'augmentation des interactions électrostatiques attractives entre cations et têtes polaires d'AOT. Il s'ensuit une diminution des répulsions entre têtes polaires par écrantage des charges. L'hydratation variable d'un ion à l'autre occasionne également des différences de comportement au sein d'une même famille d'ions.

Parallèlement, Leodidis et Hatton [96] se sont intéressés aux effets spécifiques de différents cations sur la capacité d'incorporation d'eau de systèmes équivalents en présence d'un excès de phase aqueuse. Un modèle théorique a permis aux auteurs d'expliquer les différences de solubilisation observées sur la base de la charge électrique portée par les cations, de leur rayon hydraté et de l'énergie d'hydratation.

En outre, des mesures de conductivité réalisées pendant l'incorporation d'eau dans des systèmes situés de part et d'autre du maximum de solubilisation illustrent le fait que, pour une faible variation de salinité, les gouttelettes perdent leur caractère attractif pour adopter un comportement de sphères dures [92]. En effet, ces travaux révèlent l'existence d'un comportement percolant pour les microémulsions dont la stabilité est contrôlée par R^C. La conductivité mesurée dans un tel système près de la limite de phase est élevée, alors que ce comportement disparaît lorsqu'on continue à augmenter la salinité. Il a d'ailleurs été montré que la chute de conductivité était corrélé de manière satisfaisante avec le maximum d'incorporation d'eau.

I.5. Notion de rigidité de film – Relations avec les phénomènes cinétiques

Comme nous l'avons entrevu à travers les descriptions des différentes structures organisées colloïdales en phase liquide, du phénomène de percolation et de la détermination des limites de solubilisation par des microémulsions E/H, une des caractéristiques les plus importantes du film interfacial de tensioactifs est sa rigidité. C'est pourquoi, depuis environ 25 ans, une quantité conséquente de travaux [97-110, 113-115] a été consacrée à la caractérisation et à la quantification de cette grandeur essentielle, qui contrôle le comportement des systèmes.

I.5.1. Définition de la constante de rigidité du film

La notion de rigidité de film est quantifiée par la grandeur **K**, appelée **constante de rigidité**, module de courbure , ou encore module d'élasticité, qui a été introduite par Helfrich [97, 98] dans son modèle d'énergie de courbure des interfaces, appliqué dans un premier temps aux vésicules.

Remarque : L'inverse de K est parfois utilisé pour caractériser la flexibilité du film [99].

Si on associe à l'interface considérée une énergie élastique $E_{él}$, **K représente** deux fois cette énergie, c'est-à-dire **deux fois l'énergie à fournir pour modifier une unité d'aire d'interface d'une unité de courbure** [98, 100].

En effet, dans le cas de gouttelettes, l'énergie élastique de la surface est définie par :

$$E_{él} = \frac{1}{2} kR^2 \qquad \text{(Eq. I-17)}$$

avec k, constante de ressort,
et R, dimension caractéristique de la gouttelette.

k étant égale à K/R^2, l'équation I-17 devient :

$$E_{él} = \frac{1}{2} K \qquad \text{(Eq. I-18)}$$

K a donc la dimension d'une énergie et s'exprime en unités k_BT (k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue). On distingue d'ailleurs généralement deux situations pour K vis à vis de l'énergie thermique k_BT [99, 101] :

- $K < k_BT$: l'énergie de courbure est plus petite que l'énergie thermique. Le film monomoléculaire de surfactants est alors fluide et déformable.
- $K > k_BT$: l'interface est alors rigide.

Dans ce même contexte, De Gennes et Taupin [99] définissent une **longueur de persistance** ξ_K pour tenir compte de l'effet de l'élasticité sur les fluctuations thermiques du film. Cette longueur correspond à la distance caractéristique maximale sur laquelle on peut considérer que l'interface est lisse et ne fluctue pas. ξ_K, qui croît exponentiellement avec K (Eq. I-19), est donc très sensible à la rigidité du film.

$$\xi_K = a \exp\left(\frac{2\pi K}{k_B T}\right) \qquad \text{(Eq. I-19)}$$

où a est une longueur moléculaire de l'ordre de la taille de la molécule de tensioactif.

Ainsi, une grande valeur de ξ_K rend compte d'une interface rigide, alors que, pour une longueur ξ_K petite, l'interface apparaît fluide et rugueuse, lorsqu'on l'observe à des échelles de taille supérieures à ξ_K.

I.5.2. Méthodes de détermination de la constante de rigidité

La mesure de la constante de rigidité K est loin d'être aisée. Différentes approches expérimentales ont été tentées pour déterminer cette grandeur. Elles nécessitent généralement un équipement sophistiqué et conduisent à des valeurs qui ne sont pas toujours en accord les unes avec les autres [102, 103], comme nous le verrons par la suite.
En outre, le type d'interfaces considérées (planes ou courbes) rend la détermination de K plus ou moins compliquée. C'est pourquoi, les mesures de K dont on dispose concernent en majorité les films amphiphiles plans aux interfaces macroscopiques eau/huile [101 - 104].

I.5.2.1. Les films plans

Dans le cas d'interfaces macroscopiques planes constituées d'une monocouche de tensioactifs, l'ellipsométrie et la diffusion de lumière sont les principales techniques utilisées pour mesurer K et observer les effets de paramètres tels que le type de tensioactif [104, 105], la longueur de chaîne des alcanes [103, 106, 107] ou la salinité de l'eau [101 - 108].

Le principe de la méthode optique de mesure par ellipsométrie [108] consiste à irradier la surface par un faisceau lumineux et à regarder l'ellipticité de la lumière réfléchie à l'interface. Le paramètre d'ellipticité ζ est inversement proportionnel à la racine carrée de la constante de rigidité K :

$$\zeta \propto -\sqrt{\frac{1}{\gamma K}} \qquad \text{(Eq. I-20)}$$

où γ est la tension superficielle à l'interface.

La constante de rigidité K est déduite de la pente de la droite $\zeta = f\left(\frac{1}{\sqrt{\gamma}}\right)$

I.5.2.2. Les interfaces courbes

La constante de rigidité K est une grandeur beaucoup plus difficile à atteindre dans le cas d'interfaces courbes, ce qui correspond notamment à la situation du film amphiphile recouvrant les gouttelettes de microémulsion. Elle a été par conséquent moins étudiée. Dans ce contexte, la plupart des méthodes mises en œuvre pour obtenir des informations sur la rigidité du film sont indirectes.

➢ Une des possibilités de mesure a consisté à utiliser une méthode introduite par Eicke [111, 112] : l'effet Kerr dynamique. La détermination de la constante de rigidité par effet Kerr consiste à induire une déformation des gouttelettes par application d'un champ électrique qui les polarise et crée ainsi une anisotropie. On suit alors la relaxation de la biréfringence induite, liée à la vitesse de changement de forme du film interfacial [113].

Sur la base de l'équation I-21 établie par De Gennes et Taupin [99], le temps de relaxation τ est inversement proportionnel à la constante de rigidité K qui peut être déduite de la pente de la droite $\tau=f(\eta)$.

$$\tau = \frac{6\pi\eta R^3}{K} \qquad \text{(Eq. I-21)}$$

avec η : viscosité,
R : rayon des gouttelettes.

Schlicht *et al* [87, 91, 114] ont également utilisé cette méthode pour étudier la dynamique du film en relation avec l'induction de la percolation électrique par effet Kerr dans les systèmes.

Néanmoins, la technique de l'effet Kerr n'est pas facile à mettre en œuvre et l'interprétation des mesures est compliquée par le fait que :

- l'aire de surface peut changer durant le processus de relaxation en raison de l'échange rapide des molécules de surfactants entre le volume et l'interface,
- le signal étant proportionnel à R^3, il est très sensible à la polydispersité des gouttelettes qui influence donc les calculs [103].

➢ Récemment, la dynamique interfaciale des gouttelettes de microémulsion eau dans huile a également été analysée par une technique de saut de température par laser à iode (ILTJ : Iodine Laser Température Jump) associée à une détection de la lumière diffusée [100, 115]. Le principe de la méthode consiste à perturber l'équilibre du système par une rapide augmentation de température de quelques degrés qui provoque une déformation des gouttelettes par chauffage de leur cœur aqueux.

La relaxation observée dans ces expériences est attribuée à la dynamique de réorganisation du film interfacial entourant les gouttelettes vers sa nouvelle position d'équilibre.

Comme pour l'effet Kerr, le temps caractéristique de relaxation de la forme de la gouttelette τ est inversement proportionnel à la constante de rigidité K du film de tensioactifs, selon la même loi décrite par l'équation I-21.

Ces travaux de Holzwarth *et al* aboutissent à une légère décroissance de K mesurée par ILTJ sous l'effet de l'addition de sel.

I.5.3. Mesures cinétiques corrélées avec les propriétés du film interfacial

Outre les déterminations de la constante de rigidité K précédemment citées, de nombreuses autres études rendent compte de corrélations existant entre les propriétés dynamiques du film amphiphile et la résistance à la coalescence des gouttelettes.

➢ Lang *et al* [88 - 90, 116, 117] se sont par exemple intéressés à l'échange de matière contenue dans des gouttelettes de microémulsion quand elles entrent en collision. L'échange est illustré par le transfert d'une molécule "quencher" d'une gouttelette vers une autre contenant déjà une sonde fluorescente, alors que ,dans le même temps, le transfert d'un contre-ion de tensioactif s'effectue dans le sens inverse (Figure I-19).

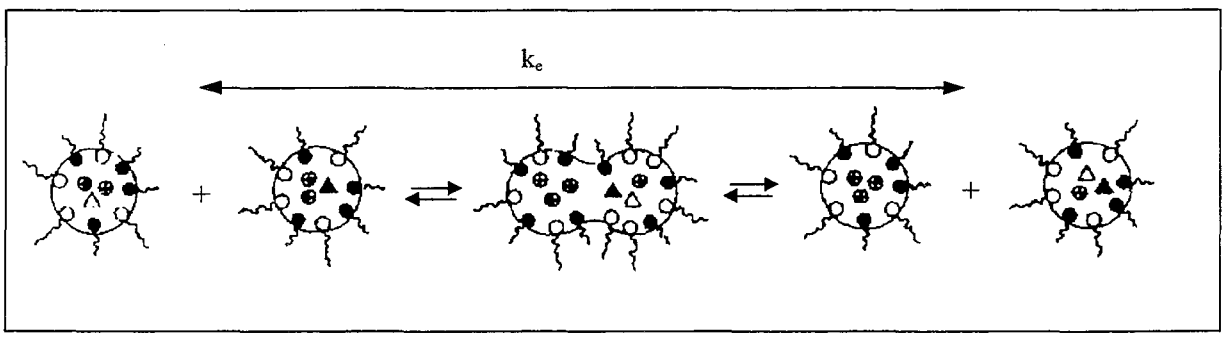


***Figure I-19** : Echange de matière entre gouttelettes lors d'une collision occasionnant une fusion temporaire, d'après Lang et al [90]. Δ Molécule quencher, ▲ sonde fluorescente, ⊕ contre-ion, ○〰 tensioactif, ●〰 co-tensioactif.*

Il apparaît que le phénomène de percolation détecté par mesure de la conductivité est corrélé avec une valeur seuil de la constante de vitesse d'échange k_e, mesurée par la méthode de quenching de fluorescence résolue dans le temps.

Des techniques similaires ont été utilisées par Fletcher *et al* [118] pour démontrer que la résistance à la coalescence de différents films de tensioactifs entourant les gouttelettes augmentait avec la constante de rigidité mesurée indépendamment sur des films monomoléculaires plans par ellipsométrie.

➢ Enfin, Patist *et al* [43] ont établi à travers la mesure de temps de relaxation τ des corrélations entre les propriétés microscopiques du film amphiphile, telles que sa rigidité, et des propriétés macroscopiques telles que la tension de surface, la viscosité, l'aptitude à mousser et la stabilité des mousses.

I.6. Conclusion

Bien que les résultats présentés précédemment apportent de nombreuses informations sur les propriétés du film amphiphile et leurs conséquences dans différents domaines, confirmant ainsi l'importance d'un paramètre tel que la rigidité de film, il demeure cependant plusieurs points controversés.

La détermination de la constante de rigidité K n'est pas une tâche facile et les différentes méthodes utilisées pour y parvenir conduisent souvent à des résultats différents, comme l'ont déjà fait remarquer certains auteurs [119].

En outre, il n'est pas évident que des valeurs mesurées sur des films plans puissent être appliquées aux films tensioactifs des interfaces fortement courbées des gouttelettes de microémulsions.

Mais avant tout, la plus forte interrogation porte sur les interprétations contradictoires et le désaccord important qui existent à propos de l'effet de sel sur la rigidité du film amphiphile.

- D'une part, plusieurs travaux concluent à une absence de dépendance de la constante de rigidité vis à vis de la salinité [101, 120] (Figure I-20) ou encore à une décroissance de K avec le contenu en sel [100, 101, 121].

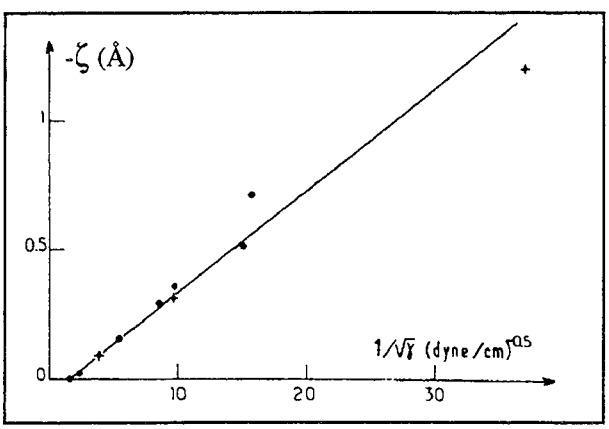


***Figure I-20** : Paramètre ellipsométrique ζ en fonction de $1/\sqrt{\gamma}$ pour un film d'AOT à l'interface heptane/solution aqueuse salée à différentes salinités, d'après Meunier et al [101] : (+) salinité S<à une valeur S* (•) salinité S>S*. Les points sont dans les deux cas alignés.*

Une décroissance de K a été observée à la fois sur des interfaces planes dans des systèmes de Winsor par Meunier *et al* [101] (Figure I-21) et sur des films courbes de gouttelettes de microémulsion par Holzwarth *et al* [100] en accord avec le modèle théorique de Lekkerkerker [121] (Figure I-22).

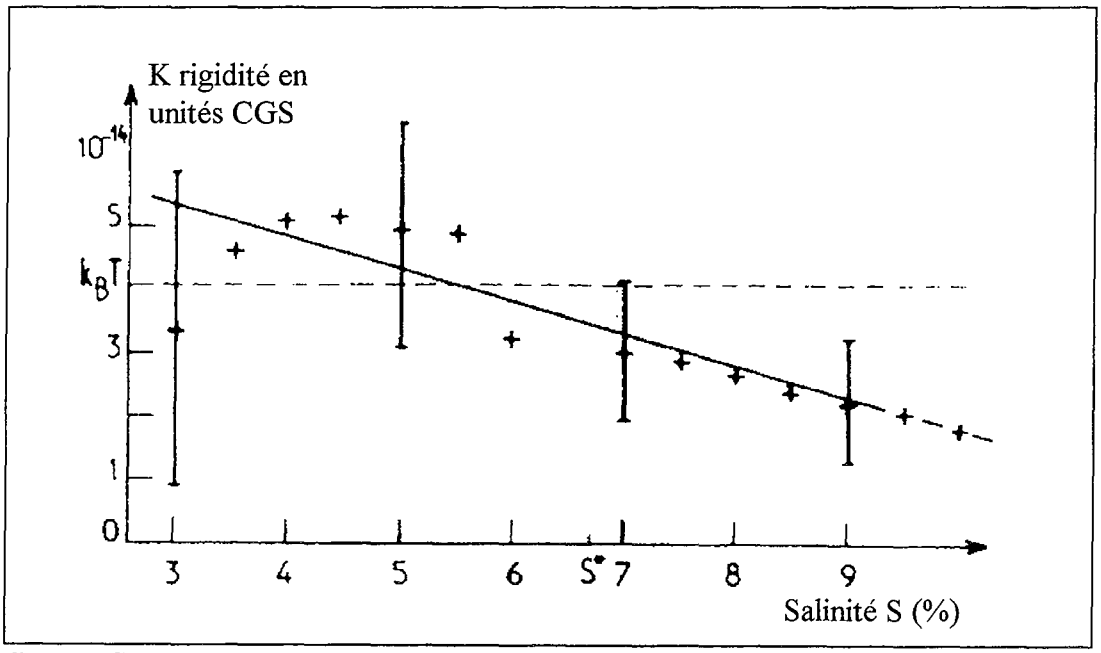


***Figure I-21** : Constante de rigidité K mesurée à l'interface huile/eau d'un système de Winsor, d'après Meunier et al [101].*

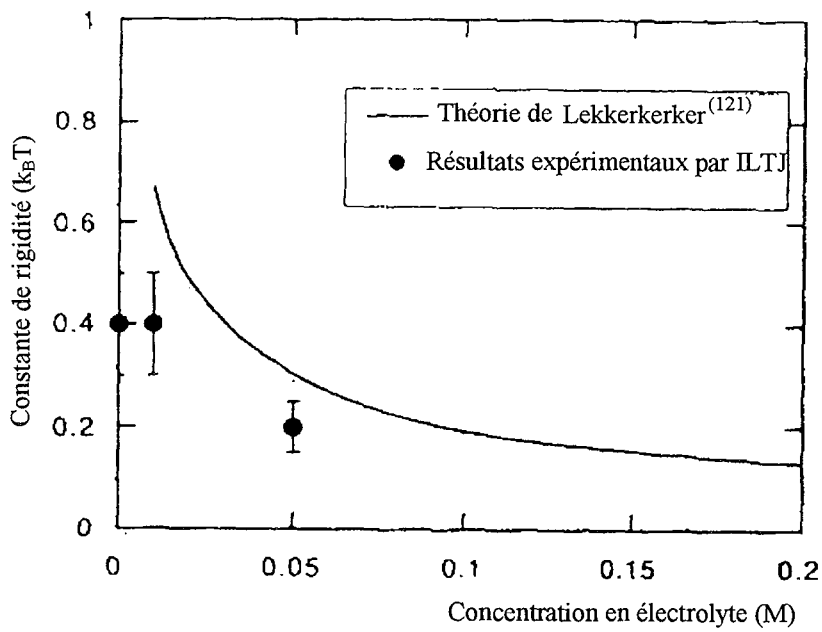


***Figure I-22** : Effet de la concentration en électrolyte sur la constante de rigidité du film de gouttelettes de microémulsion, d'après Holzwarth et al [100]. La courbe théorique en trait plein est basée sur les résultats de Lekkerkerker [121].*

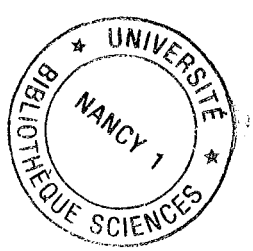
Ce point de vue suggère que le film amphiphile devient plus fluide quand la salinité augmente et que, par conséquent, la résistance à la coalescence est moins forte.

♦ D'autre part, l'effet de sel complètement opposé décrit par Hou et Shah [95, 122] a été confirmé par d'autres auteurs [92, 123]. Ces auteurs ont analysé la capacité de solubilisation d'eau dans des microémulsions eau/huile en fonction des valeurs relatives du rayon critique R^C et du rayon de courbure spontané R^0, décrits précédemment. Il apparaît qu'à faible concentration en sel où R^C contrôle l'équilibre, le film est fluide et déformable, ce qui favorise la coalescence des gouttelettes. Puis, l'augmentation de la salinité entraîne une diminution des interactions attractives entre gouttelettes, attribuée à l'écrantage par le sel des charges des surfactants dans le film. Ceci a pour conséquence de décroître la surface par tête polaire des tensioactifs qui, en se rapprochant, rendent l'interface plus rigide.

Dans la même optique, Ennis [124] utilise un modèle appliqué aux films de tensioactifs à chaînes courtes qui prédit une légère augmentation de K avec la salinité.

Holzwarth *et al* [100] citent également le travail de thèse de Barneveld [125] qui, quant à lui, calcule la constante de rigidité K de bicouches et monocouches de tensioactifs ioniques à partir d'un modèle incorporant les interactions ioniques. Celui-ci prédit deux effets opposés du sel sur K, mais l'effet prédominant aboutit à une augmentation de K avec la salinité.

L'évidence des difficultés posées par l'interprétation de l'effet de sel sur la constante de rigidité K souligne la nécessité d'expériences supplémentaires pour rationaliser les résultats et nous a poussés à nous y intéresser plus particulièrement.



BIBLIOGRAPHIE

(1) D. J. Shaw, *"Introduction to Colloid and Surface Chemistry"*, 3ème édition, Butterworths & Co. (Publishers) Ltd, Londres, **1980**.

(2) R. J. Hunter, *"Foundations of Colloid Science"*, Volume I, Oxford Science Publications, New York, **1987**.

(3) F. Evans, H. Wennerström, *"The Colloidal Domain, where chemistry, biology and technology meet"*, Advances in Interfacial Engineering Series, VCH Publishers Inc., New York, **1994**.

(4) Th. F. Tadros, *"Surfactants"*, Academic Press Inc., Londres, **1984**.

(5) J. Poré, *"Emulsions, microémulsions, émulsions multiples"*, Editions Techniques des Industries des Corps Gras, Neuilly, **1992**.

(6) V. Degiorgio, M. Corti, *"Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions"*, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", North-Holland Physics Publishers, Elsevier, **1985**.

(7) Comité International des Dérivés tensioactifs (C.I.D.), *"Vocabulaire des Agents de Surface"*, Paris, **1972**.

(8) W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1949**, *1*, 311.

(9) W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1954**, *5*, 249.

(10) C. D. Moore, M. Bell, *Perfumery and Cosmeti.*, **1956**, *29*, 893.

(11) G. Rimlinger, *Parf. Cosmet. Sav.*, **1968**, *11*, 22.

(12) J. T. Davies, E. K. Rideal, *"Interfacial Phenomena"*, 2ème édition, Academic Press, New York, **1963**.

(13) R. Aveyard, B. Vincent, *Progr. Surface Sci.*, **1977**, *8*, 59.

(14) R. J. Hunter, *"Foundations of Colloid Science"*, Volume II, Oxford Science Publications, New York, **1989**.

(15) J. T. Davies, *Proceeding of the 2nd International Congress on Surface Activity*, Butterworths, Londres, **1957**, *Vol. 1*, 426.

(16) K. L. Lissant, *"Emulsions and Emulsion Technology, Part III"*, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, **1984**, *Vol. 6*.

(17) Comptes Rendus du 2ème Congrès Mondial des Agents de Surface, *"Agents de Surface dans notre monde – aujourd'hui et demain"*, **1988**, *Vol. III et IV*.

(18) D. R. Karsa, *"Industrial Applications of Surfactants"*, Proceeding of the Symposium organised by the North West Region of the Industrial Division of the Royal Society of Chemistry, University of Salford, 15-17 avril 1986, Londres, **1987**.

(19) M. Bavière, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **1974**, *29*, 49.

(20) V. K. Bansal, D. O. Shah, *"Micellization, Solubilization and Microemulsions"*, K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, **1977**, pp87-113, *Micellar Solutions for Improved Oil Recovery.*

(21) L. M. Prince, *"Microemulsions"*, Academic Press, New York, **1977**, 25.

(22) L. Faur, *"Additifs et auxiliaires de fabrication de la margarinerie"*, Ed. Lavoisier, **1984**, 575 ; A. Andersen, *"Emulsions Stabilized and Emulsions"*, Pergamon Press, **1954**, 127 ; C. Summer, *"The Theories of Emulsions and their Technical Treatment"*, Clayton, **1968**, 101.

(23) A. Jayakrichnan, K. Kalaiarase, D. O. Shah, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1983**, *34*, 335.

(24) M. R. Gasco, F. Pattarino, I. Voltani, *Il Farmaco*, **1987**, *43*, 1 ; M. Gallarate, M. R. Gasco, M. Trotta, *Acta Pharm. Technol.*, **1988**, *34(2)*, 102 ; B. Fubini, M. R. Gasco, M. Gallarate, *Int. J. Pharmaceuties*, **1988**, *42*, 19.

(25) L. C. Clark, *Children's Hospital, Inc. of Cincinnati*, Ohio, US Patent 3, 778, 381, **1973**.

(26) H. L. Rosano, W. E. Gerbacia, *Allied Chemical Corp.*, US Patent 3, 778, 381, **1973**.

(27) G. Mathis, J. –J. Delpuech, *Eur. Patent Appl.*, **1982**, *EP 51*, 526 et *PCT Int. Appl.*, **1982**, *WO 8201*, 467 ; B. Castro, J. –J. Delpuech, T. Gartiser, G. Mathis, A. Robert, C. Selve, G. Serratrice, M. –J. Stebe, C. Tondre, *Médecine et Armées*, **1984**, *12*, 2 ; G. Mathis, P. Leempoel, J. –C. Ravey, C. Selve, J. –J. Delpuech, *J. Am.Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6162 ; J. –J. Delpuech, G. Mathis, J. –C. Ravey, C. Selve, G. Serratrice, M. –J. Stebe, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1985**, *4*, 578.

(28) B. H. Robinson, P. C. Steytler, R. D. Tack, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, *75*, 481.

(29) R. A. Mackay, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1981**, *15*, 131.

(30) J. H. Fendler, *"Membrane Mimetic Chemistry, Characterization and Applications of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host Guest Systems and Polyions"*, Wiley Interscience Publication, New York, **1982**.

(31) J. A. Nickles, C. Sukenik, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 4211.

(32) R. Fargues-Sakellarion, M. Rivière, A. Lattes, *Nouveau Journal de Chimie*, **1985**, *9(2)*, 95.

(33) J. F. Scamehorn, R. T. Ellington, S. D. Christian, B. W. Penney, R. O. Dunn, S. N. Bhat, *A.I.Ch.E. J.*, **1987**, *250(82)*, 48 ; J. F. Scamehorn, S. D. Christian, D. A. El-Sayed, H. Uchiyama, S. S. Younis, *Sep. Sci. Technol.*, **1994**, *29(7)*, 809.

(34) M. Ismael, C. Tondre, *Langmuir*, **1992**, *8*, 1039 et *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, *160*, 252.

(35) M. Hébrant, N. François, C. Tondre, *Colloids Surf.*, **1998**, *143*, 77 ; C. Tondre, M. Hébrant, *J. Mol. Liq.*, **1997**, *72*, 279.

(36) G. S. Hartley, *Trans. Faraday Soc.*, **1941**, *37*, 130.

(37) C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 3020.

(38) D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1981**, *77*, 601.

(39) (a) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, 1525 ; (b) J. N. Israelachvili, B. W. Ninham, *J. Colloid Interface Sci.*, **1977**, *58*, 14 ; (c) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *Biochim. Biophys. Acta*, **1977**, *470*, 185.; (d) J. N. Israelachvili, S. Marcelja, R. G. Horn, *Q. Rev. Biophys.*, **1980**, *13*, 121.

(40) C. Tanford, *"The Hydrophobic Effect : Formation of Micelles and Biological Membranes"*, 2ème édition, Wiley Interscience Publication, New York, **1973**.

(41) J. Kreuter, *"Colloidal Drug Delivery Systems"*, Marcel Dekker Ed., New York, **1994**.

(42) D. Oakenfull, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1980**, *76*, 1875.

(43) A. Patist, V. Chhabra, R. Pagidipati, R. Shah, D. O. Shah, *Langmuir*, **1997**, *13*, 432.

(44) S. Y. Shiao, V. Chhabra, A. Patist, M. L. Free, P. D. T. Huibers, A. Gregory, S. Patel, D. O. Shah, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *74*, 1.

(45) A. Berthod, *J. Chim. Phys.*, **1983**, *80(5)*, 410.

(46) B. Lindman, H. Wennerström, *Current Topics in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**, 93.

(47) J. N. Israelachvili, *"Intermolecular and Surface Forces, with Applications to Colloidal and Biological Systems"*, Academic Press, Londres, **1985**, 161.

(48) G. S. Hartley, *"Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts"*, Hermann, **1936**.

(49) P. Lianos, R. Zana, *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, *84*, 100.

(50) P. J. Missel, N. A. Mazer, M. C. Carey, G. B. Benedek, *"Solution Behavior of Surfactants"*, K. L. Mittal et E. J. Fendler, Plenum Press, New York, **1982**, *Vol. 1*, 373.

(51) W. D. Harkins, *"The Physical Chemistry of Surface Films"*, Reinhold, **1952**.

(52) J. S. Kim, P. L. Song, K. H. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, *80*, 294.

(53) K. L. Mittal, P. Mukerjee, *"Micellization, Solubilization and Microemulsions"*, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, **1977**, *1*, 1.

(54) J. H. Schulman, W. Stoeckenium, L. Prince, *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63.

(55) J. Th. G. Overbeek, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1978**, *65*, 7 et *ibid*, **1978**, *65*, 144.

(56) S. Levine, K. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 876.

(57) J. Danielsson, B. Lindman, *Colloids Surf.*, **1981**, *3*, 391.

(58) J. H. Schulman, J. A. Friend, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1949**, *1*, 381; J. H. Schulman, J. B. Montagne, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1961**, *92*, 366.

(59) P. Hall, J. Mitchell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1983**, *79*, 185.

(60) W. Gerbacia, H. L. Rosano, *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, *44*, 242.

(61) E. Ruckenstein , J. C. H. Chi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1975**, *71*, 1690.

(62) L. M. Stecker, G. B. Benedek, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 6519.

(63) P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, **1948**, *44*, 376.

(64) A. De Geyer, J. Tabony, *Chem. Rev. Lett.*, **1985**, *113(1)*, 83.

(65) M. –J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 849.

(66) Y. Chevalier, T. Zemb, *Rep. Prog. Phys.*, **1990**, *53*, 279.

(67) L. E. Scriven, *Nature*, **1976**, *263*, 123.

(68) O. Abillon, B. P. Binks, C. Otero, D. Langevin, R. Ober, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 4411.

(69) K. E. Benett, J. C. Atfield, H. T. Davies, C. W. Macosko, L. E. Scriven, *"microemulsions"*, Ed. I. S. Robb, Plenum Press, New York, **1982**, 65.

(70) M. Kahlweit et al, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *118*, 2.

(71) A. D. Bangham, M. M. Standish, J. D. Watkins, *J. Mol. Biol.*, **1965**, *13*, 238.

(72) (a) D. Lasic, *"Liposomes"*, *American Scientist*, **1992**, *80*, 20 ; (b) R. C. New, *"Liposomes : a practical approach"*, R. C. New Ed., IRL Press, Oxford, **1990**, 33.

(73) (a) R. E. Pagano, J. N. Weinstein, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.*, **1978**, *7*, 435 ; (b) F. Jr. Szoka, D. Papahadjopoulos, *ibid*, **1980**, *9*, 467.

(74) F. Jr. Szoka, D. Papahadjopoulos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1978**, *75*, 4194.

(75) C. Huang, *Biochemistry*, **1969**, *8*, 344.

(76) S. Batzri, E. D. Korn, *Biochim. Biophys. Acta*, **1973**, *298*, 1015.

(77) J. M. Gebicki, M. Hicks, *Nature*, **1973**, *243*, 232 et *Chem. Phys. Lipids*, **1976**, *16*, 142.

(78) (a) T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 549 ; (b) T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. Yasunami, K. Takarabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 5945.

(79) E. W. Kaler, K. L. Herrington, A. K. Murthy, J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 6698.

(80) H. Kunieda, K. Nakamura, D. F. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1051 ; H. Kunieda, K. Shigita, M. Suzuki, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3118.

(81) J. Delattre, P. Couvreur, F. Puisieux, J. –R. Philippot, F. Schuber, *"Les liposomes – Aspects technologiques, biologiques et pharmacologiques"*, les éditions INSERM, Paris, **1993**.

(82) F. Puisieux, J. Delattre, *"Les liposomes – Applications thérapeutiques"*, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, **1985**.

(83) P. Coutrot, P. Oliger, C. Grison, S. Joliez, M. Hébrant, C. Tondre, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 981.

(84) Jean Roussenq, *Encyclopaedia Universalis*, *"Percolation"*.

(85) M. Lagues, R. Ober, C. Taupin, *J. Phys. Lett.*, **1978**, *39*, 487.

(86) R. Zana, J. Lang, O. Sorba, A. M. Cazabat, D. Langevin, *J. Phys. Lett.*, **1982**, *43*, 829.

(87) L. Schlicht, J. –H. Spilgies, G. Ilgenfritz, *J. Mol. Liq.*, **1997**, *72*, 295.

(88) A. Jada, J. Lang, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 10.

(89) J. Lang, N. Lalem, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9533.

(90) M. –J. Suarez, H. Levy, J. Lang, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9808.

(91) L. Schlicht, J. –H. Spilgies, F. Runge, S. Lipgens, S. Boye, D. Schübel, G. Ilgenfritz, *Biophys. Chem.*, **1996**, *58*, 39.

(92) A. Derouiche, C. Tondre, *J. Disp. Sci. Technol.*, **1991**, *12(5/6)*, 517.

(93) P. D. I. Fletcher, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *141*, 357.

(94) A. Jada, J. Lang, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 381.

(95) M. –J. Hou, D. O. Shah, *Langmuir* , **1987**, *3*, 1086.

(96) E. B. Leodidis, T. A. Hatton, *Langmuir*, **1989**, *5*, 741.

(97) W. Helfrich, *Phys. Letters*, **1973**, *43A*, 409.

(98) W. Helfrich, *Z. Naturforsch. C.*, **1973**, *28*, 693.

(99) P. G. De Gennes , C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 2294.

(100) P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, *Langmuir*, **1993**, *9*, 2045.

(101) J. Meunier, B. Jerome, *"Surfactants in Solution"*, K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, **1989**, *Vol.9*, 463.

(102) H. Kellay, B. P. Binks, Y. Hendrikx, L. T. Lee, J. Meunier, *Adv. Colloid interface Sci.*, **1994**, *49*, 85.

(103) H. Kellay, J. Meunier, *J. Phys. Condens. : Matter*, **1996**, *8*, 49.

(104) B. P. Binks, J. Meunier, D. Langevin, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1989**, *79*, 208.

(105) L. T. Lee, D. Langevin, R. Strey, *Physica A*, **1990**, *168*, 210.

(106) B. P. Binks, H. Kellay, J. Meunier, *Europhys. Lett.*, **1991**, *16*, 53.

(107) B. P. Binks, H. Kellay, J. Meunier, *Thin Solid Films*, **1992**, *210/211*, 118.

(108) J. Meunier, *J. Phys. Lett.*, **1985**, *46*, 1005.

(109) P. Bassereau, J. Appell, J. Marignan, *J. Phys. II*, **1992**, *2*, 1257.

(110) E. Freyssingeas, D. Roux, F. Nallet, *J. Phys. Condens. : Matter*, **1996**, *8*, 2801.

(111) H. –F. Eicke, Z. Markovic, *J. Colloid interface Sci.*, **1981**, *79*, 151.

(112) H. –F. Eicke, Z. Markovic, *J. Colloid interface Sci.*, **1982**, *85*, 198.

(113) E. v. d. Linden, D. Bedeaux, R. Hilfiker, H. –F. Eicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 876.

(114) F. Runge, L. Schlicht, J. –H. Spilgies, G. Ilgenfritz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 506.

(115) C. Petit, J. F. Holzwarth, M. P. Pileni, *Langmuir*, **1995**, *11*, 2405.

(116) J. Lang, N. Lalem, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 4667.

(117) J. Lang, N. Lalem, R. Zana, *Colloids Surf.*, **1992**, *68*, 199.

(118) P. D. I. Fletcher, D. I. Horsup, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, *88*, 855.

(119) M. Gradzielski, D. Langevin, B. Farago, *Phys. Rev. E*, **1996**, *53*, 3900.

(120) B. P. Binks, J. Meunier, O. Abillon, D. Langevin, *Langmuir*, **1989**, *5*, 415.

(121) H. N. W. Lekkerkerker, *Physica A*, **1989**, *159*, 319.

(122) M. –J. Hou, M. Kim, D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, *129*, 398.

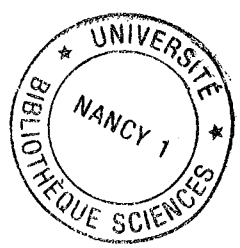
(123) L. Garcia-Rio, J. R. Leis, J. C. Mejuto, M. E. Pena, *Langmuir*, **1994**, *10*, 1676.

(124) J. Ennis, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 663.

(125) P. A. Barneveld, *Thèse*, Wageningen Agricultural University, **1991**, 91.

CHAPITRE II

Produits, Techniques expérimentales et Méthodes d'analyse



II.1. Produits chimiques et préparation des systèmes

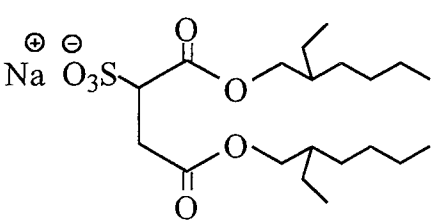
II.1.1. Les constituants des microémulsions inverses

L'étude des films monomoléculaires, sur lesquels porte la première partie de ce travail, a été effectuée dans sa totalité sur le système micellaire inverse, AOT/n-décane/eau. Les modifications des propriétés du film amphiphile ont quant à elles été apportées par l'ajout de différents solutés au système.

II.1.1.1. Le système microémulsion eau dans huile AOT/n-décane/eau

➢ **Le tensioactif :**

Le **di-(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium** (SIGMA, qualité purum)[1], plus couramment appelé **Aérosol OT** ou encore **AOT**, est un tensioactif anionique bicaténaire de formule



MM = 444.6 g/mol

Les valeurs de surface par tête polaire *a*, fournies par la littérature, varient selon la méthode de calcul et le milieu (notamment en présence de sel) de 50 $Å^2$ à 73 $Å^2$ [2,3].

Un dosage systématique de l'eau contenue dans les lots utilisés (par la méthode de Karl Fischer décrite ultérieurement) a permis de déterminer que la teneur des échantillons d'AOT est de 1,85 ± 0,4%. Cette valeur étant faible par rapport aux quantités d'eau introduites ultérieurement dans les systèmes, elle a été négligée lors des calculs de composition des microémulsions.

➢ **L'huile :**

Le solvant organique qui constitue la phase continue des microémulsions inverses est le **n-décane** (FLUKA, qualité purum, densité 0,8).

Le choix de l'huile s'est fait sur la base de travaux précédents [2,4]de manière à favoriser des conditions dans lesquelles le film interfacial peut être fluide. Le n-décane répond à ces attentes (limite de phase contrôlée par le rayon critique R^C, cf. Partie I) et permet l'incorporation de quantités importantes d'eau.

Dans toute cette étude, le rapport massique %AOT/% n-décane est maintenu constant, égal à 25/75.

II.1.1.2. Les additifs

L'ajout de solutés au système ternaire AOT/n-décane/eau nous permet de moduler la rigidité du film de tensioactifs et, par ce fait, de retarder voire faire disparaître le phénomène de percolation.
Trois types d'additifs, qui possèdent des modes d'interaction différents avec le film de tensioactif, ont été utilisés.

➢ **Des électrolytes :**

Le **chlorure de sodium NaCl** (MERCK, pour analyse) a servi à observer l'effet de l'écrantage des charges des têtes polaires anioniques de l'AOT sur l'incorporation d'eau et sur les propriétés du film amphiphile. NaCl a été solubilisé à des concentrations comprises entre 0 et 0,3M dans l'eau ensuite dispersée dans les microémulsions inverses.
Le **chlorure de zinc $ZnCl_2$** a été utilisé ponctuellement pour étudier l'effet de la valence de l'électrolyte (charge 2+) dans une expérience de transfert diphasique d'eau salée d'une phase aqueuse vers une microémulsion inverse.

➢ **Des polymères hydrosolubles de type poly(éthylène glycol) :**

Solubilisés dans la phase dispersée des microémulsions, ils agissent quant à eux en s'associant par adsorption aux molécules d'AOT de l'interface.
Leur formule générale est $H(OCH_2CH_2)_nOH$ et ils sont caractérisés par leur masse moyenne en poids M_w : nous avons utilisé un **PEG 2000** (ALDRICH) et un **PEG 10 000** (HOECHST).

➢ **Des alcools linéaires, les alcan-1-ols du butanol au décanol :**

Présents en tant que co-tensioactifs, ils s'intercalent dans le film interfacial entre les molécules d'AOT, modifiant la structure du film amphiphile de façons différentes selon la longueur de chaîne.
La série des alcan-1-ols du butan-1-ol à l'octan-1-ol (qualité puriss.) et le nonan-1-ol (qualité purum) sont fournis par FLUKA; le décan-1-ol provient de PROLABO.
En raison de la faible solubilité dans l'eau de la plupart de ces alcools (cf. tableau II-1 ci-après), ils sont systématiquement introduits dans le mélange AOT/n-décane (25/75) à un rapport constant [alcan-1-ol]/[AOT] égal à 0,5. Cette valeur, choisie en référence aux travaux précédents de Hou et Shah [4], correspond à un pourcentage en masse d'alcool dans le mélange initial variant de 2,04% pour le butanol à 4,26% pour le décanol, avec une correction corrélée des contenus en AOT et n-décane de sorte à maintenir leur rapport égal à 25% / 75%.

Alcan-1-ols	Solubilité (mol/L)
C_4H_9OH	0,97
$C_5H_{11}OH$	0,25
$C_6H_{13}OH$	0,059
$C_7H_{15}OH$	0,0146
$C_8H_{17}OH$	0,0038
$C_9H_{19}OH$	0,00097
$C_{10}H_{21}OH$	0,000234

***Tableau II-1** : Solubilité des alcan-1-ols dans l'eau à 25°C* [5]

II.1.1.3. Détermination par titrage de la limite du domaine monophasique et préparation des microémulsions

L'AOT est un tensioactif très faiblement soluble dans l'eau. La solubilisation de l'AOT sous agitation dans le n-décane à un rapport massique fixé à 25/75 constitue donc systématiquement la première étape de fabrication des échantillons.

La solution mère ainsi obtenue sert de point de départ à la détermination des limites du domaine d'existence des microémulsions. La capacité maximale de solubilisation d'eau des différents systèmes à caractériser est définie par titrage, dans une cellule agitée et thermostatée à 25°C, du mélange AOT/n-décane par des solutions aqueuses de concentrations croissantes en sel ou en polymère. En présence des alcools de longueur de chaîne variable, qui se trouvent initialement dans la solution mère, on titre par de l'eau pure. Au cours de cette détermination, le rapport AOT/n-décane reste constant. Les solutions aqueuses sont ajoutées progressivement goutte à goutte dans le mélange binaire AOT/n-décane tant que l'incorporation est complète (retour à la transparence). On considère que la limite de phase est atteinte à l'obtention d'une turbidité permanente sous agitation. les titrages sont effectuées pour plusieurs concentrations en sel ou en polymère et pour chaque longueur de chaîne d'alcool. Le dernier point avant persistance de la turbidité correspond à la limite d'incorporation d'eau du système.

La solution mère est également utilisée pour la préparation des microémulsions inverses de compositions déterminées dans le domaine monophasique. Les mélanges se font par pesée. Une masse définie de solution aqueuse (susceptible de contenir différentes concentrations de sel ou de PEG) est ajoutée au système binaire AOT/n-décane, puis le mélange est homogénéisé par agitation manuelle jusqu'à obtention de la transparence, caractéristique des microémulsions.

II.1.2. Les constituants des vésicules

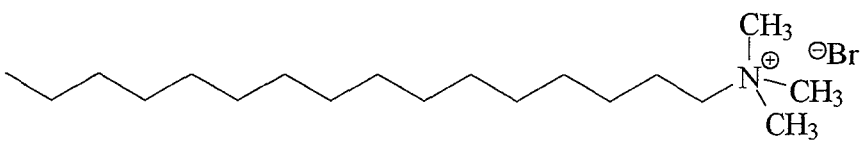
Les vésicules sur lesquelles nous avons travaillé ont pour particularité d'être **catanioniques**, terme signifiant qu'elles sont constituées d'un mélange de deux tensioactifs, monocaténaires dans notre cas, l'un cationique et l'autre anionique.

II.1.2.1. Les tensioactifs

II.1.2.1.1. Le système CTAB/SOS

Il constitue la base de notre étude sur les systèmes vésiculaires catanioniques et résulte du mélange de deux tensioactifs synthétiques de longueurs de chaînes fortement asymétriques.

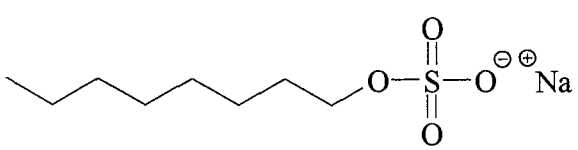
➢ **Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)** est cationique et possède la chaîne la plus longue (16 carbones).



MM = 364,46 g/mol
CMC = $8,8.10^{-4}$ M [6], $9,2.10^{-4}$ M [7]

Le CTAB, fourni par FLUKA (qualité purum ~ 98%), est purifié par deux recristallisations successives dans un mélange 1/1 d'éther et de méthanol.

➢ **L'octyl sulfate de sodium (SOS)**, tensioactif anionique de chaîne linéaire en C_8, est un produit ACROS (qualité HPLC 99%) utilisé sans purification supplémentaire suite aux observations de la littérature[8].



MM = 232,28 g/mol
CMC = 0,120 M [6], 0,129 M [7]

UNIVERSITÉ NANCY 1 BIBLIOTHÈQUE SCIENCES

➢ L'aspect pratique de la préparation de ce système vésiculaire réside dans le fait qu'elle ne nécessite pas l'apport d'une forte énergie. En effet, les vésicules de CTAB/SOS présentent l'avantage non négligeable de se former spontanément par simple mélange, volume à volume, des solutions micellaires de CTAB et de SOS à des concentrations massiques choisies pour correspondre au domaine d'existence des vésicules. Dans cette étude, nous nous sommes placés à une composition en masse, notée C, de 0,75% de CTAB et 1,7% de SOS (mélange volume à volume de solutions de CTAB 1,5% et de SOS 3,4%), fixée à partir des informations fournies par O'Connor et al [8].

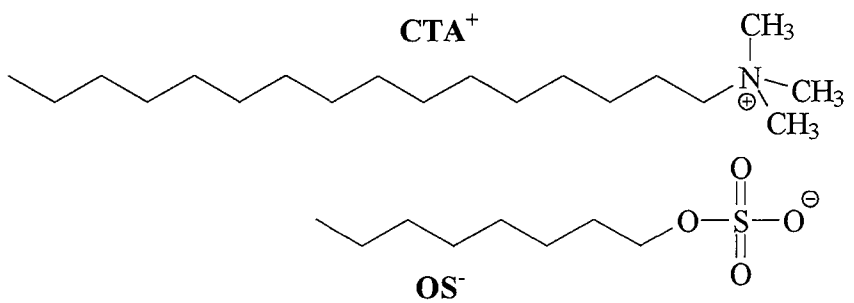
L'expression "formation spontanée" doit cependant être tempérée, les systèmes atteignant en fait leur taille d'équilibre après plusieurs heures [8].C'est pourquoi nous attendons au minimum 24 heures avant d'utiliser les vésicules de CTAB/SOS.

II.1.2.1.2. Les systèmes "paires d'ions" (IPA : "Ion Pair Amphiphile")

Les paires d'ions sont des mélanges catanioniques spécifiques par l'absence de contre-ions. Ils correspondent à l'équimolarité des deux molécules, de sorte que chaque tensioactif cationique devient le contre-ion d'un tensioactif anionique et réciproquement.

Deux types de paires d'ions ont été utilisés.

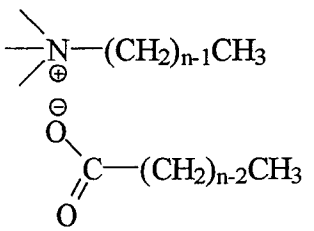
➢ **La paire d'ions CTA^+OS^-**, plus particulièrement, est issue du système vésiculaire CTAB/SOS précédemment cité.



Elle résulte du mélange de solutions équimolaires de CTAOH et de OSH, obtenues à partir de CTAB et de SOS échangés sur résines basique et acide respectivement. Pour consulter le protocole de préparation de CTA^+OS^- se référer au paragraphe II.3.3.1.3.

➢ **Des dérivés de bromures de trimethyl-n-alkylammonium et d'acides gras** [9], appelés IPA-14 et IPA-16, ont été également abordés dans quelques expériences préalables d'investigation d'autres systèmes paires d'ions. Contrairement au cas précédent, les deux tensioactifs qui constituent ces paires d'ions possèdent des chaînes grasses de même longueur.

Leur formule générale est :



♦ ***IPA-14*** (n=14) : Myristate de tétradécyltriméthylammonium (**TTAM**) issu du bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB, produit ACROS, 99%) et de l'acide myristique (produit PROLABO)

♦ ***IPA-16*** (n=16) : Palmitate de cétyltriméthylammonium (**CTAP**) issu du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et de l'acide palmitique (produit FLUKA, qualité puriss.)

Ces paires d'ions obtenues anhydres (cf. synthèse, paragraphe II.3.3.1.4.) sont dispersées dans l'eau, à la concentration massique de 3mg/mL, par sonication.

II.1.2.2. Les sondes encapsulées

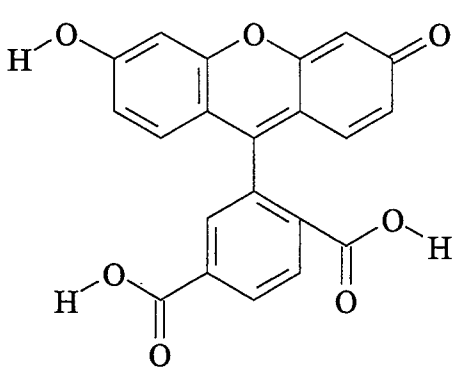
Les capacités d'encapsulation et de relargage des systèmes vésiculaires sont déterminées par l'intermédiaire de molécules sondes, enfermées dans le compartiment aqueux des vésicules. Elles doivent être solubles dans l'eau et peu lipophiles pour minimiser leur localisation dans la membrane des vésicules, ce qui pourrait d'une part faire croire à une encapsulation et qui, d'autre part, favoriserait la perméation spontanée. Elles doivent également être facilement détectables et quantifiables.

Nous avons testé trois sondes de nature et de propriétés différentes.

II.1.2.2.1. Les sondes fluorescentes

Leur avantage réside dans leur mode de détection direct par spectroscopie de fluorescence.

➢ **5(6)-Carboxyfluorescéine (CF):** produit Eastman Kodak

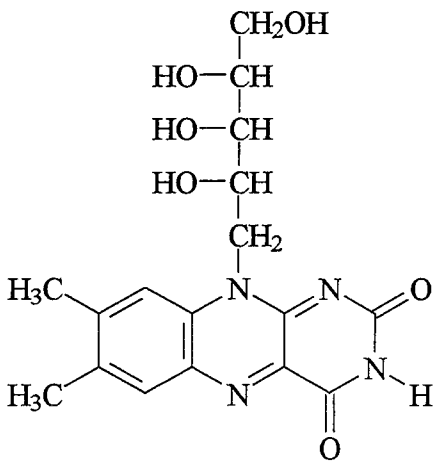


MM = 376,32 g/mol

La fluorescence de la carboxyfluorescéine a pour particularité d'être "quenchée" par l'interaction entre molécules fluorophores voisines lorsque la sonde est suffisamment concentrée [10,11]. C'est pourquoi la concentration initiale de la carboxyfluorescéine encapsulée dans les vésicules est fixée à 50 mM (pas de fluorescence). La libération, et donc la dilution, de la sonde dans le milieu extérieur aux vésicules permet la réapparition de la fluorescence.

La molécule, qui porte deux fonctions carboxyliques, n'est pas soluble dans l'eau à pH acide. Elle est solubilisée sous forme dianionique dans un tampon HEPES* 10mM, ajusté à pH 7,4 par NaOH (0,1M de soude au minimum sont nécessaires à la solubilisation de 50mM de CF). La solution de carboxyfluorescéine est conservée par précaution à l'abri de la lumière au réfrigérateur.

➢ **Riboflavine** , plus couramment appelée **vitamine B2:** produit SIGMA

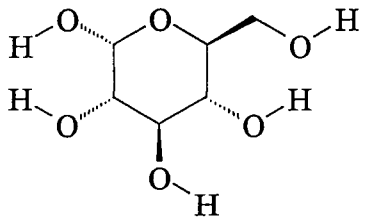


MM = 376,36 g/mol

La riboflavine, molécule non-ionique, soluble dans l'eau pure (contrairement à la carboxyfluorescéine qui nécessite l'emploi d'un tampon), a été choisie afin de limiter les interactions électrostatiques entre la sonde et les tensioactifs ioniques qui constituent le film des vésicules. En outre, sa fluorescence est sensible au pH : la molécule est fortement fluorescente à la neutralité, mais perd sa fluorescence lorsqu'elle est déprotonée (pKa~10) [12]. Les solutions aqueuses de riboflavine (solubilité = $1,77.10^{-4}$M [13]) ont un pH de 6,8 qui correspond à l'optimum de fluorescence. Etant données ces caractéristiques, la riboflavine est encapsulée à une concentration de 2.10^{-5}M dans les vésicules. Sensible aux radiations, les solutions de riboflavine sont conservées à l'abri de la lumière et à basse température.

* **HEPES :** acide N-[2-hydroxyethyl]piperazine-N'-2-ethanesulfonique, produit SIGMA (99,5%)

II.1.2.2.2. Le glucose



D-(+)-glucose (produit SIGMA, 99,5%)

MM = 180,2 g/mol

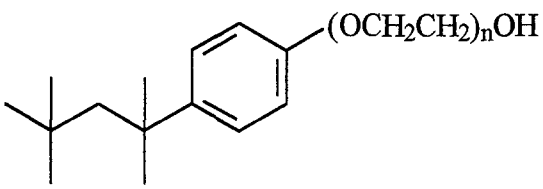
Afin de s'affranchir des inconvénients des mesures de fluorescence en présence de tensioactifs (interactions sonde-tensioactifs, quenching dû aux ions bromures) et de compléter les données obtenues avec les sondes précédemment citées, le glucose a été encapsulé dans les vésicules à une concentration de 0,5M.

Cette molécule neutre, soluble dans l'eau, inerte vis à vis des tensioactifs, peut ainsi être facilement utilisée avec tous les systèmes vésiculaires de ce travail et a d'ailleurs constitué notre principale source d'informations lors de l'étude des membranes amphiphiles bicouches.

Remarque : dans les expériences d'encapsulation de molécules, les tensioactifs sont micellisés dans les solutions aqueuses contenant la sonde appropriée. Le mode de préparation des vésicules catanioniques reste ensuite identique à celui décrit dans le paragraphe II.1.2.1., par mélange des solutions micellaires.

II.1.2.3. Le Triton X-100

Ce nom générique désigne une préparation commerciale polydisperse de p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénoxypolyoxyéthylène glycols avec une moyenne de 9,5 groupements oxyéthylène par molécule (produit FLUKA).



MM moyenne = 628,4 g/mol

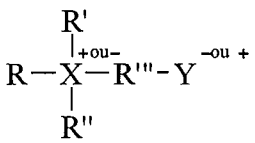
CMC = $2,4.10^{-4}$M (n =9-10) [7]

Le **Triton X-100 (TX-100)**, tensioactif non-ionique couramment utilisé pour ses propriétés de destruction de biomembranes, a servi à déstabiliser les vésicules lors des expériences de relargage de molécules encapsulées.

II.1.3. Les tensioactifs zwitterioniques

L'appellation zwitterion désigne les molécules qui portent deux charges opposées, séparées par un nombre variable de liaisons.

Leur structure générale est donc du type:



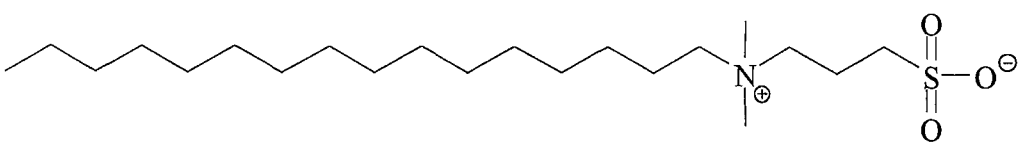
avec $X^{+ ou -}$, $Y^{+ ou -}$: N^+, PO_4^-, SO_3^-, OSO_3^-, COO^-

Le zwitterion acquiert un caractère tensioactif lorsque X porte une ou plusieurs chaînes grasses.

Des zwitterions tensioactifs à deux chaînes du type phosphatidylcholine entrent couramment dans la composition de membranes biologiques ou vésiculaires.

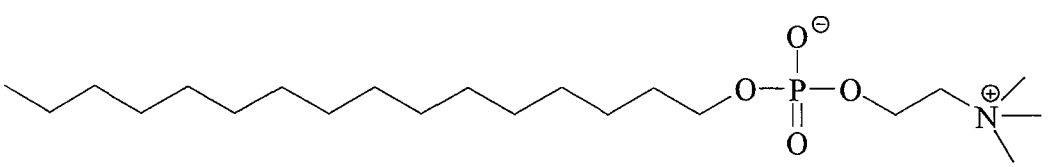
Dans l'optique de la formation de paires d'ions, nous avons cherché à associer deux tensioactifs zwitterioniques monocaténaires, l'un portant la chaîne grasse au niveau de la charge positive et l'autre, la queue hydrophobe ancrée sur l'atome chargé négativement. Nous voulons par ce biais renforcer les interactions électrostatiques attractives entre les tensioactifs qui constituent la paire d'ions et minimiser ainsi *a* dans le paramètre d'empilement. Pour optimiser ces conditions, les deux tensioactifs zwitterioniques sont choisis avec des longueurs de chaînes égales et un nombre de liaisons séparant leurs charges équivalent :

➢ **Le N-hexadécyl-N,N-diméthyl-3-ammonio-1-propanesulfonate**, plus couramment appelé **palmityl sulfobétaïne** et noté **SB-16** : produit SIGMA



MM = 391,7 g/mol

➢ **L'hexadécylphosphocholine**, notée **HePC**, est un don de Asta Medica (Frankfort – Allemagne) dont nous remercions le Docteur Gerhard Noessner.



MM = 407,6 g/mol

La molécule nous a été fournie sous forme monohydratée.

Toutes les solutions aqueuses utilisées dans ce travail sont préparées dans de l'eau déionisée, soit bidistillée, soit osmosée (appareil ELIX 3, MILLIPORE).

II.2. Techniques de mesures cinétiques

II.2.1. Technique cinétique de l'écoulement bloqué ou "Stopped-flow"

II.2.1.1. Principe de la méthode et utilisation spécifique dans le cadre de l'étude des films tensioactifs

La méthode de l'écoulement bloqué est une technique particulièrement adaptée à la mesure de cinétiques de réactions rapides en solution[14] grâce au mélange de deux réactifs dans un temps très court de l'ordre de quelques millisecondes. Elle permet généralement l'étude de mécanismes de réactions inorganiques, organiques, biologiques, ainsi que la caractérisation de leurs étapes élémentaires.

Le principe de la méthode consiste à initier une réaction ou une modification de l'état d'équilibre initial du système par une perturbation thermodynamique externe. La réponse du système au cours du temps, qui correspond à un changement de concentration des espèces réagissantes dans le cas d'une réaction chimique, est mesurée en suivant la variation d'un paramètre physique approprié, jusqu'à ce que le nouvel état d'équilibre soit atteint.

Dans le cas d'un équilibre simple, décrit par l'équation $A + B \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftharpoons}} C$,

où seule l'espèce C absorbe à une certaine longueur d'onde, l'évolution de l'absorbance de la solution au cours du temps peut être suivie lorsque l'équilibre est déplacé.

Si la perturbation est faible, les concepts des méthodes de relaxation chimique [14,15] peuvent être appliqués et la courbe cinétique de relaxation suit alors une variation monoexponentielle (figure II-1) d'équation $d = d_0 \exp(-t/\tau)$.

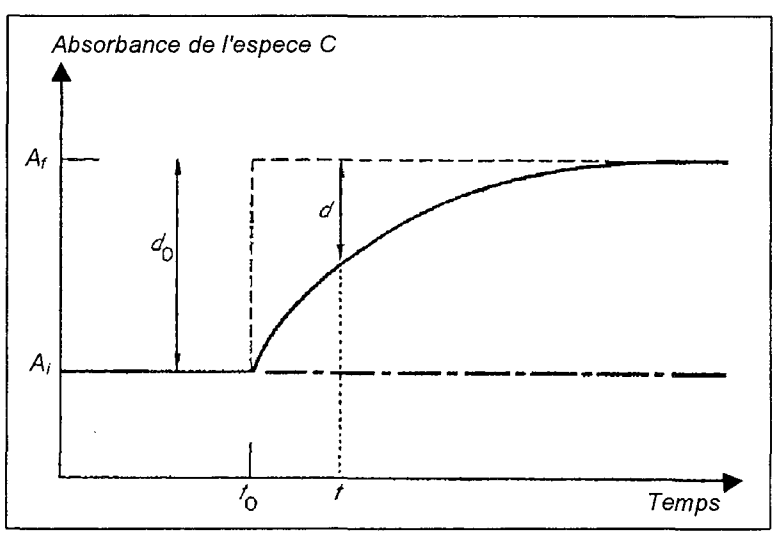


***Figure II-1** : Modèle de relaxation chimique, d'après Hague [14].*

Le temps t_0 correspond à l'instant où la perturbation est appliquée au système.
La variation d'absorbance entre l'état initial et l'état final est donnée par d_0.
d représente la différence d'absorbance entre le nouvel état d'équilibre et la situation au temps t.
τ est le temps de relaxation du système, qui, dans le cas des méthodes de relaxation chimique, dépend uniquement de la particularité du système étudié et est indépendant de la méthode de mesure et du temps t_0.

C'est pourquoi la méthode du stopped-flow n'est pas à proprement parler une méthode de relaxation chimique. En effet, elle ne remplit pas forcément la condition importante de perturbation faible et le phénomène cinétique observé n'est pas toujours décrit par une variation monoexponentielle. Des modèles cinétiques adaptés doivent être développés pour chaque cas particulier (réaction du second ordre par exemple). Dans certains cas et notamment dans celui qui nous concerne, où les réactions s'apparentent à un premier ordre ou à un pseudo-premier ordre, le signal peut être décrit par une somme d'exponentielles. L'évolution multiexponentielle du signal correspond alors aux différentes étapes du mécanisme étudié, avec autant de temps de relaxation qu'il y a d'étapes.
La variation globale de l'amplitude du système sera alors définie comme

$$A = A_1\exp(-t/\tau_1) + A_2\exp(-t/\tau_2) + A_3\exp(-t/\tau_3) + \ldots \qquad \text{(Eq. II-1)}$$

où A est l'amplitude totale de la réaction,
A_1, A_2, A_3, ... les amplitudes propres à chaque étape,
et τ_1, τ_2, τ_3, ... les temps de relaxation qui caractérisent les étapes.

Remarque : Les constantes de vitesse de premier ordre sont données par $k=1/\tau$.

Dans le cadre particulier de notre étude sur les films tensioactifs, la technique du stopped-flow est utilisée pour caractériser non pas une réaction chimique, mais le mécanisme physique de l'incorporation d'une goutte d'eau par une microémulsion inverse. La perturbation thermodynamique du système est ici assurée par l'injection rapide d'une petite quantité d'eau dispersée dans la microémulsion initialement à l'équilibre. Le système est alors brusquement porté dans un état hors-équilibre qui se traduit par une forte turbidité due à la taille importante des objets dispersés. Dans ce cas, le principe ne consiste pas à observer l'apparition d'une espèce absorbante dont la concentration varie, mais à suivre la disparition de la turbidité en mesurant, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, la dépendance vis à vis du temps de la lumière transmise à travers le système. Contrairement au schéma décrit par la figure II-1, on observe la décroissance de l'absorbance en fonction du temps (figure II-2). Le mélange frais, au temps t_0, est initialement turbide. Cependant, la composition de la microémulsion initiale avant mélange et la quantité d'eau

injectée sont toujours choisies telles que le système final se maintienne dans le domaine monophasique d'existence des microémulsions inverses et redevienne transparent lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint. Ce dernier correspond à l'incorporation complète de l'eau injectée par la microémulsion et à une homogénéisation en taille des objets dispersés. L'absorbance du système est alors nulle.

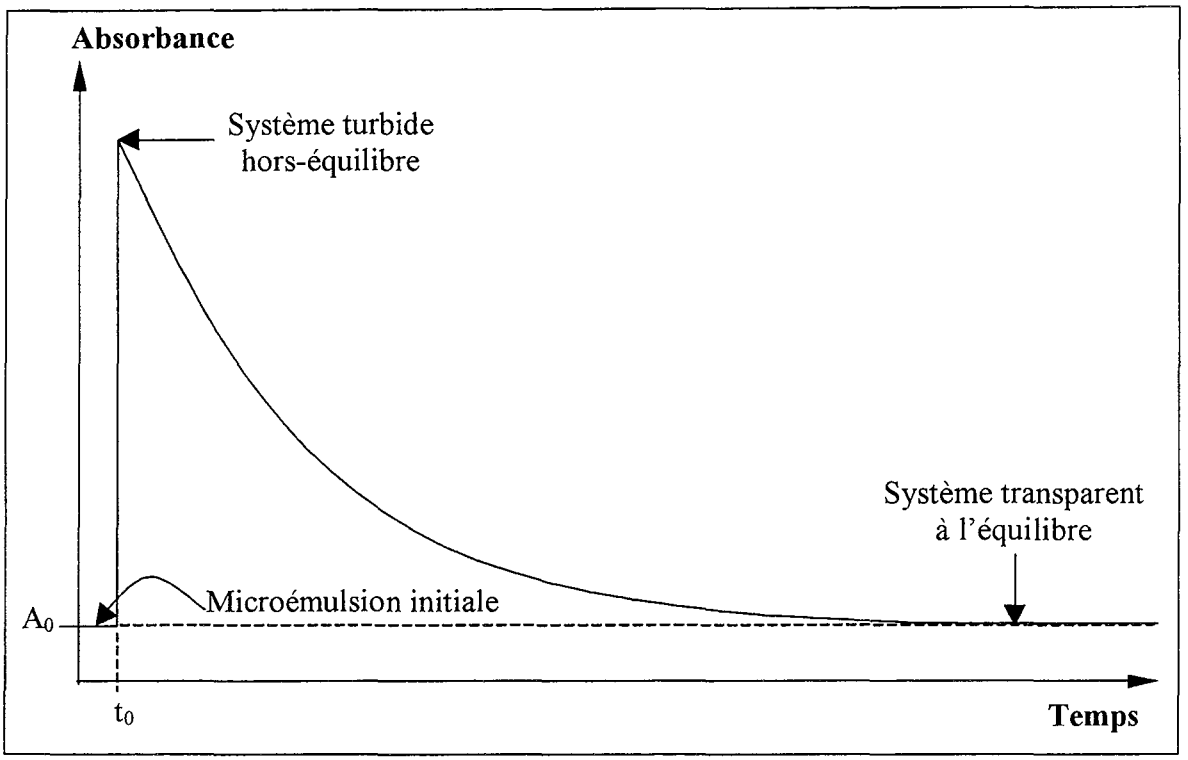


***Figure II-2** : Représentation schématique de la décroissance de l'absorbance au cours du temps lors des expériences d'incorporation d'eau par des microémulsions inverses.*

II.2.1.2. Dispositif expérimental

La méthode de l'écoulement bloqué est utilisée dans le cas où les phénomènes à observer nécessitent un temps de mélange court et mettent en jeu des vitesses très grandes devant les vitesses de mélange atteintes par les méthodes ordinaires. Ainsi l'appareil de stopped-flow permet la réalisation d'un mélange rapide et uniforme et peut être connecté à différents systèmes de détection rapide.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un stopped-flow à détection spectrophotométrique UV-visible de type **SFM-3 Bio-Logic** (Bio-Logic S.A., France). Le schéma de principe de l'appareil est présenté ci-après figure II-3. L'appareil dispose de trois seringues verticales (pour faciliter l'évacuation des bulles), poussées indépendamment par des moteurs pas à

pas permettant de choisir les volumes à injecter, ainsi que de deux mélangeurs. Il est entièrement automatisé et piloté par un logiciel informatique **SFM-3** qui gère l'interface seringues-ordinateur.

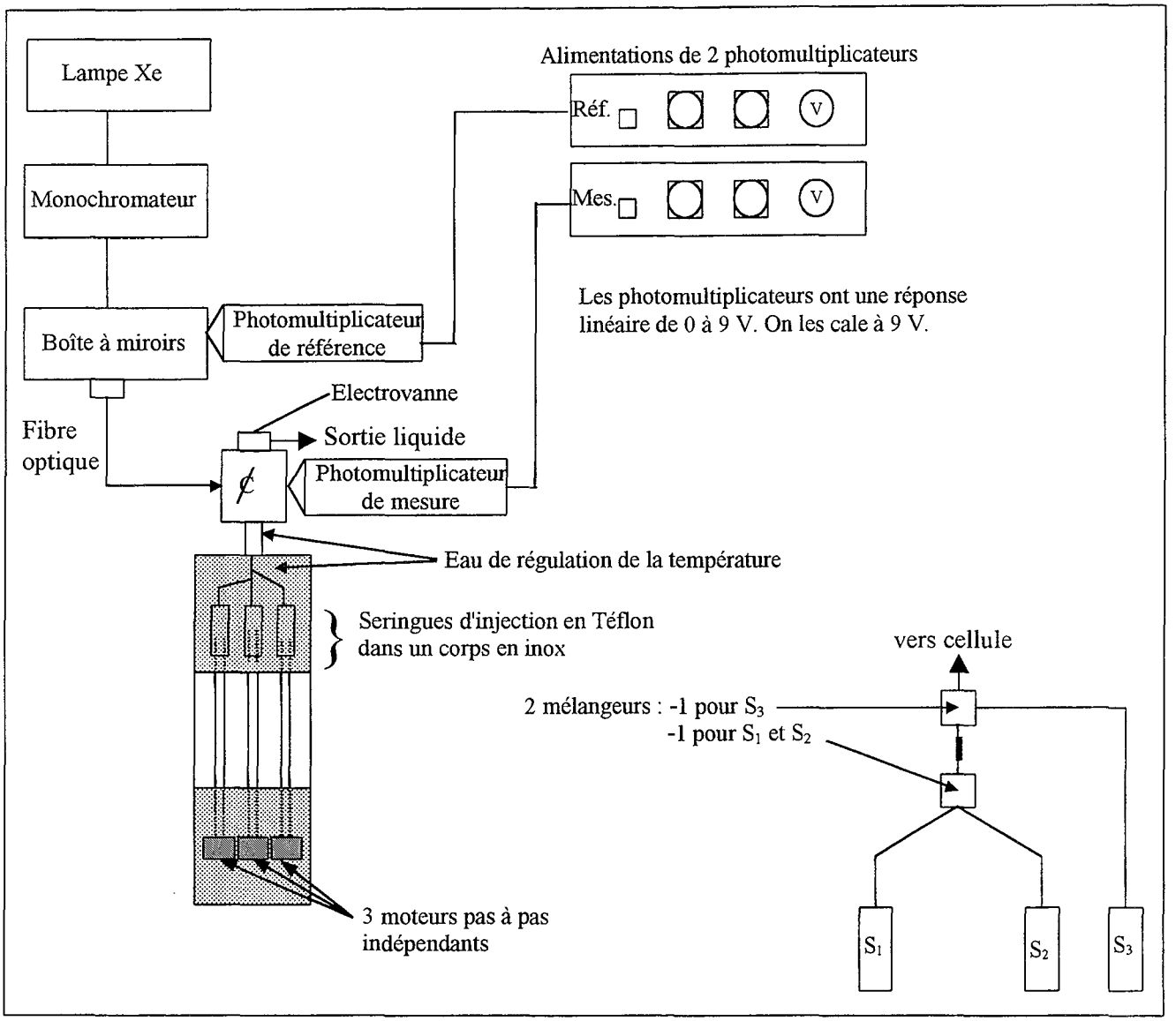


***Figure II-3** : Schéma de principe de l'appareil de stopped-flow **SFM-3 Bio-Logic**.*

La microémulsion initiale et la solution aqueuse à incorporer sont transférées de seringues réservoirs en verres (5 mL), placées dans des puits, vers les seringues d'injection par l'intermédiaire de vannes trois voies qui orientent le liquide soit vers les puits, soit vers la cellule d'observation. Pour améliorer la finesse de la dispersion, nous n'utilisons que les seringues d'injection S_1 (microémulsion) et S_2 (solution aqueuse) afin que les solutions passent par un premier mélangeur puis soient à nouveau homogénéisées dans un second mélangeur séparé du premier par une courte ligne à retard. La seringue S_3 est remplie de phase aqueuse identique à S_2, mais n'intervient jamais dans les injections.

Le mélange obtenu après avoir poussé brutalement les deux liquides l'un contre l'autre arrive ensuite dans la cellule d'observation où il reste statique pendant la mesure. En effet, une fois le

temps d'injection écoulé, le liquide est stoppé dans la cellule de mesure par l'arrêt de la poussée des moteurs et l'enclenchement d'une électrovanne qui ferme la sortie de la cellule (d'où l'appellation d'écoulement bloqué). L'acquisition des données spectroscopiques en fonction du temps débute à cet instant et est assurée, ainsi que l'analyse ultérieure des résultats, par le logiciel **Bio-Kine**.
La cellule spectrophotométrique (figure II-4) de type **TC 100-10** présente un pas optique de 1 cm et son volume est de 23 µL, ce qui implique que son contenu est renouvelé un grand nombre de fois durant le temps d'injection.

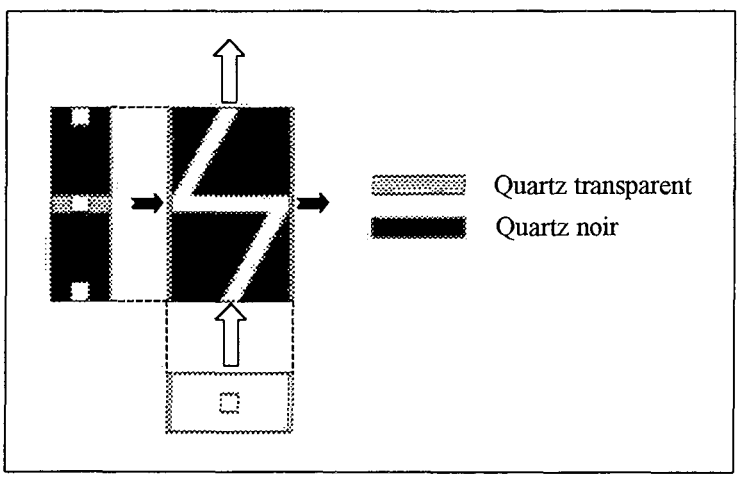


Figure II-4 : *Représentation de la cellule d'observation* ***TC 100-10*** *d'après des documents Bio-Logic.* ➡ *donne la direction de l'observation lors de la mesure d'absorbance.* ⇨ *indique le sens de circulation du liquide au cours de l'injection.*

L'ensemble constitué des seringues, des valves et de la cellule d'observation est thermostaté à 25°C.

Dans sa configuration habituelle, le dispositif travaille à une longueur d'onde monochromatique choisie. Mais l'appareil dispose également d'un spectrophotomètre rapide multi-longueurs d'onde à barrettes de diodes **Tidas Bio-Logic** qui permet d'enregistrer, simultanément et en fonction du temps, le spectre à toutes les longueurs d'onde entre 300 nm et 600 nm en éclairant l'échantillon par de la lumière blanche. Le signal cinétique multi-longueurs d'onde est analysé à l'aide du logiciel **Kinspec**. Cette installation nous a notamment permis de vérifier que les constantes de vitesse k mesurées sur nos systèmes étaient indépendantes de la longueur d'onde de travail. C'est pourquoi par la suite les changements de turbidité ont été enregistrés à 500 nm. Dans toutes les configurations, une lampe à arc au xénon d'une puissance de 150 W a été utilisée.

II.2.1.3. Matrice d'injection

L'appareil de stopped-flow utilisé est particulièrement adapté aux expériences de ce travail puisqu'il permet de contrôler des paramètres importants tels que l'état de dispersion du système. En effet, toute expérience d'incorporation implique un processus de mélange qui aboutit à une dispersion plus ou moins fine selon les conditions choisies : vitesse d'injection, nombre de mélangeurs traversés par le liquide, ... Par conséquent, les vitesses mesurées sont directement liées à la configuration de l'appareil et au temps de mélange. Les résultats cinétiques sont donc relatifs et vont permettre d'établir des comparaisons entre systèmes en prenant garde de travailler toujours dans les mêmes conditions. Dans nos expériences d'incorporation d'eau par des microémulsions inverses, les conditions choisies sont les suivantes :

- 25 µL de phase aqueuse contenus dans la seringue S_2 sont mélangés à 500 µL de microémulsion inverse placés dans la seringue S_1. Les 25 µL représentent le plus petit volume qui peut être injecté avec précision dans la configuration utilisée et le volume de 500 µL est par conséquent le seul moyen d'obtenir le rapport de mélange de 1/20 imposé comme minima par l'appareil.
  Les seringues réservoirs employées habituellement ont une capacité de 20 mL (diamètre de 17 mm). Afin d'améliorer la précision de l'injection des 25 µL de phase aqueuse, nous avons utilisé une seringue S_2 de volume 5 mL et de diamètre plus petit, égal à 8 mm, ce qui correspond, lors de la poussée du moteur, à un déplacement plus important du piston en Téflon dans le corps en inox. Cette configuration minimise les éventuelles erreurs de volume dues au démarrage et à l'arrêt de la poussée sur une petite distance.

- Le temps d'injection fixé dans nos expériences (cf. détermination optimale dans la partie III.2.3.1.) est de 75 ms pour la totalité des 525 mL injectés, ce qui correspond à une vitesse d'injection de 7 mL/s. Le temps mort après le second mélangeur est de 3,3 ms.

Ainsi, dans les expériences d'incorporation d'eau, toutes les injections ont été réalisées en une étape selon la matrice représentée par le tableau II-2 ci-après.

	Phase 1	**Vitesse du flux**
Temps	75 ms	*Totale* 7,0 mL/s
S_1	500 µL	6,667 mL/s
S_2	25 µL	0,333 mL/s
S_3	0 µL	0 mL/s

***Tableau II-2** : Matrice d'injection*

La précision des volumes injectés a été vérifiée par dosage de l'eau contenue dans les microémulsions inverses avant et après mélange.

II.2.1.4. Traitement des données

L'analyse des courbes Absorbance = f(temps), issues de la moyenne effectuée sur plusieurs tirs successifs reproductibles, est réalisée à l'aide du logiciel Bio-Kine.
L'équation générale qui représente l'évolution du signal d'absorbance en fonction du temps est la suivante :

$$A = ct + b + \sum_{i=1}^{N} A_i e^{-k_i t} \qquad \text{(Eq. II-2)}$$

où b et c sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la ligne de base,

N indique le nombre d'exponentielles employées pour simuler le signal,

k_i et A_i représentent respectivement les constantes de vitesses et les amplitudes associées à chaque exponentielle.

Bio-Kine fournit plusieurs outils de calcul des constantes de vitesse par ajustement numérique : détermination de la ligne de base et évaluation multiexponentielle à l'aide des algorithmes de **Padé-Laplace** et du **Simplex**.
Puisque l'absorbance n'évolue plus et est quasiment nulle à l'équilibre, la pente c de la ligne de base est fixée à zéro et $b = A_0$ (absorbance résiduelle proche de 0). L'équation II-2 devient alors

$$A = A_0 + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + \ldots \qquad \text{(Eq. II-3)}$$

➢ La méthode de **Padé-Laplace** permet une première détermination grossière de A_0, des constantes de vitesse et des amplitudes sans imposer à priori un nombre d'exponentielles.

➢ Après avoir choisi le nombre d'exponentielles qui simule le plus efficacement (valeur minimale de l'écart type χ^2) et le plus raisonnablement (un nombre N trop grand ne reflète pas forcément la réalité d'un processus) le signal cinétique, la méthode du **Simplex** est initialisée avec les valeurs fournies par la méthode de Padé-Laplace. Cet algorithme de minimisation de l'erreur quadratique entre le signal et la simulation permet d'affiner la détermination des grandeurs cinétiques.

II.2.2. Technique d'injection dans une cellule agitée.

Quelques expériences complémentaires d'incorporation d'eau par des microémulsions inverses ont été effectuées dans une cellule sous agitation contrôlée [16], dont le schéma de principe est décrit figure II-5.

A la différence de la technique de l'écoulement bloqué, le mélange est réalisé ici par des méthodes ordinaires : l'injection de la phase aqueuse se fait à l'aide d'un diluteur (Microlab M, Hamilton) à la surface de la microémulsion qui se trouve initialement dans la cellule d'observation.

L'incorporation est ensuite assurée par un barreau magnétique dont la vitesse de rotation est contrôlée.

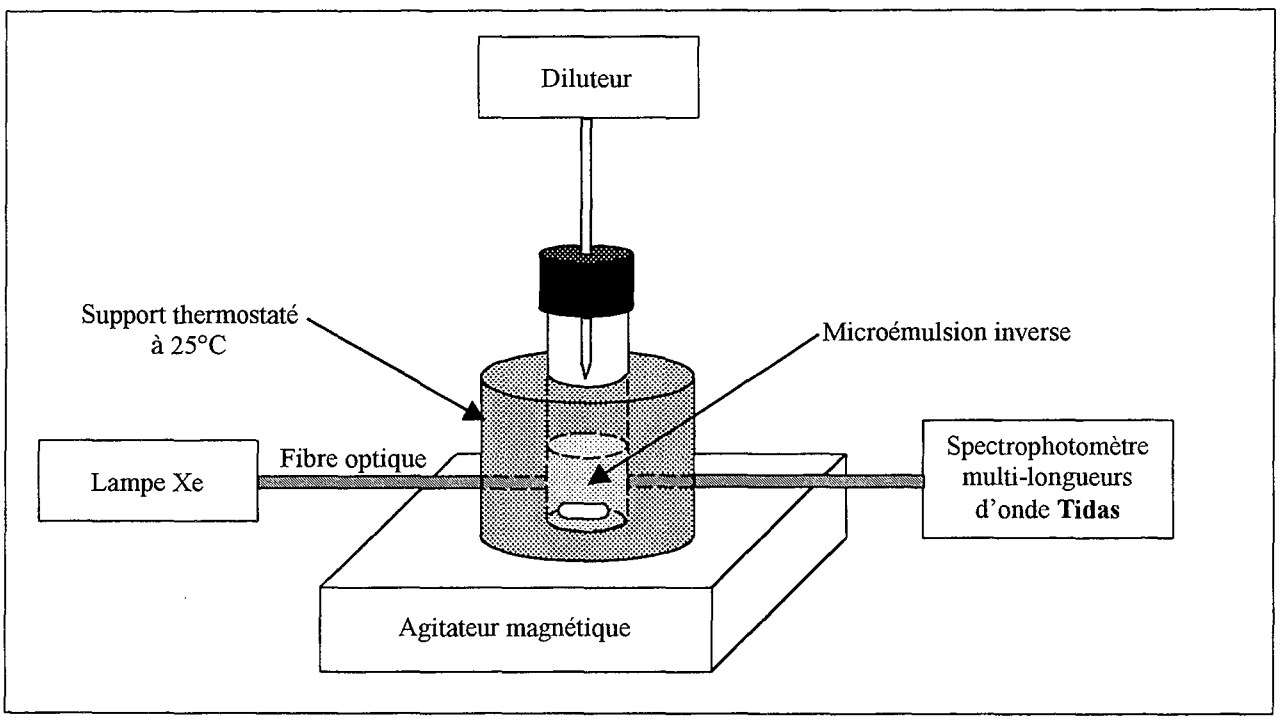


***Figure II-5** : Schéma du dispositif d'injection dans une cellule agitée et du système de détection de la turbidité*

Ce dispositif utilise la source lumineuse du stopped-flow SFM-3 et la disparition de la turbidité est enregistrée par le spectrophotomètre rapide multi-longueurs d'onde à barrettes de diodes Tidas. Ces éléments sont reliés à la cellule agitée par des fibres optiques. L'analyse du signal en vue de la détermination des constantes de vitesse k a été faite à 500 nm.

Les injections sont de 75 µL de solution aqueuse dans 1,5 mL de microémulsion inverse, de manière à conserver le même rapport volumique de mélange que dans les expériences d'écoulement bloqué. Ces volumes sont choisis de sorte que le niveau de liquide dans la cellule soit suffisant pour que le faisceau lumineux le traverse sans être gêné par le barreau magnétique, tout en assurant une agitation efficace de la surface.

II.3. Techniques analytiques

II.3.1. Méthodes électrochimiques

II.3.1.1. Conductimétrie

Le passage du courant électrique dans un électrolyte provoque la migration des espèces chargées à condition qu'elles soient mobiles. Dans les solutions classiques, la concentration de cet électrolyte gouverne la résistance de la solution, et par conséquent sa conductance. Dans les milieux particuliers compartimentés que sont les microémulsions inverses, la mobilité des espèces ionisées dépend de l'état du système : état percolant qui favorise la circulation des charges dans la phase aqueuse dispersée, ou non-percolant (cf. chapitre I, § I.3.2.). La conductimétrie nous a donc servi à caractériser cet état.

Nous avons suivi l'évolution de la conductivité κ ($S.cm^{-1}$) des systèmes microémulsions inverses d'AOT au cours des expériences de titrage par des solutions aqueuses. κ est alors relevée après l'incorporation complète de chaque goutte d'eau ajoutée. Les courbes de titrage obtenues représentent le logarithme de la conductivité en fonction du contenu en eau de la microémulsion.

La conductivité de la phase microémulsion a également été mesurée en fonction du temps durant les expériences de transfert diphasique d'eau salée d'une phase aqueuse vers des micelles inverses d'AOT.

Deux types d'appareils ont été utilisés pour les mesures de conductivité :

- un pont autoéquilibré de précision **Wayne Kerr B331** ($\omega=10^4$ rad/s) relié à une électrode Tacussel de type 383-241,
- un conductimètre **Meterlab CDM 210** (Radiometer / CTB Choffel Electronique) de haute précision, muni d'une électrode XE 100 et d'une sonde de température. La fréquence de travail de cet appareil varie de 94 Hz à 46,9 kHz suivant la gamme de mesure. Dans le cadre des expériences de transfert diphasique, ce conductimètre est interfacé avec un ordinateur PC de manière à relever les valeurs de conductivité à des intervalles de temps réguliers choisis.

Les constantes de cellule des appareils sont déterminées à partir de solutions standards de KCl à 25°C.

L'ensemble des mesures de conductivité, très sensibles à la température, sont réalisées dans une cellule thermostatée à 25°C.

II.3.1.2. Potentiométrie

La potentiométrie est une technique qui repose sur la mesure d'une différence de potentiel ΔE entre une électrode de référence et une électrode spécifique à l'espèce à doser. ΔE est directement liée aux concentrations des espèces par l'équation de Nernst.
La pH-métrie, technique universellement connue qui mesure la concentration en ions H^+ à travers la relation $\Delta E = -0,059\ pH = 0,059\ \log[H^+]$, fait donc partie des méthodes potentiométriques.

Un appareil **ORION**, **modèle 710A**, a été utilisé pour la plupart des mesures, seule l'électrode change en fonction de l'espèce à doser.

II.3.1.2.1. pH-métrie

Le contrôle du pH des solutions et les dosages acide-base nécessitent une électrode spécifique aux ions H^+, encore appelée électrode de verre.
Certains dosages pH-métriques ont été réalisés à l'aide d'un titrimètre automatique **Metrohm 716 DMS Titrino**.

II.3.1.2.2. Dosage par argentométrie des ions Cl^- et Br^-

La méthode de dosage potentiométrique par argentométrie nous a servi à doser des anions halogénures, notamment en ce qui concerne :

➢ La détermination de la concentration en sel NaCl de la phase dispersée des microémulsions inverses d'AOT, basée sur **le dosage des ions chlorures**. En effet, le dosage des ions sodium est plus compliqué (cf. § II.3.2.3.) et pose problème en l'occurrence puisque les ions Na^+ présents proviennent à la fois des molécules d'AOT et du chlorure de sodium.

➢ **Le dosage des ions bromures**, contre-ions de molécules tensioactives telles que le CTAB dans les vésicules.

Le principe consiste à diluer 2 mL d'échantillon à doser (microémulsions ou vésicules) dans 25 mL d'éthanol et à titrer par une solution standard d'$AgNO_3$ 0,1M, en utilisant une **électrode métallique combinée $Ag/Ag^+//K_2SO_4/Hg_2SO_4/Hg$ (XM 950, Tacussel)**. Les halogénures en solution

précipitent sous forme AgX, puis, lorsque tous les X^- sont consommés, la présence d'ions Ag^+ libres fait augmenter le potentiel mesuré.

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{réf} \text{ avec } E_{Ag} = E_{0\ Ag/Ag^+} + 0{,}059 \log[Ag^+] \qquad \text{(Eq. II-4)}$$

II.3.1.3. Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer

Le dosage iodométrique à l'aide du réactif de Karl Fischer (produit Fluka) est utilisé pour l'analyse de petites quantités d'eau contenues dans des échantillons liquides et solides.

Cette méthode ampérométrique est basée sur la réaction de l'eau avec un mélange d'iode, de dioxyde de soufre, de méthanol comme solvant et de pyridine suivant l'équation II-5. Les composés acides ainsi formés se lient à la pyridine qui neutralise le milieu.

$$SO_2 + I_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ HI + H_2SO_4 \qquad \text{(Eq. II-5)}$$

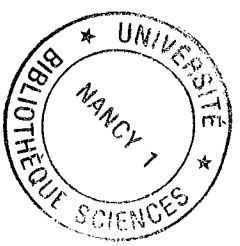
On impose une tension continue et constante entre deux électrodes de platine identiques, plongées dans la solution à titrer, et on suit la variation du courant pendant le dosage. L'équation II-5 montre que, tant que la solution contient de l'eau, l'iode du réactif titrant est transformée en iodure. Aucune espèce n'est réductible à la cathode et il ne passe aucun courant dans la solution. Quand toute l'eau a réagi, l'iode libre exerce une action dépolarisante et provoque le passage d'un courant important.

Le volume de réactif consommé fournit la masse d'eau contenue dans la prise d'essai en référence à un étalonnage préalable à partir de masses d'eau pure connues (de 10 à 100 mg). Le dosage est réalisé par titrage automatique sur un appareil **Metrohm E415**.

II.3.2. Méthodes spectroscopiques

Le principe des spectroscopies repose sur l'étude des interactions de la lumière avec la matière. Les mesures dépendent des états énergétiques que peuvent occuper les espèces moléculaires, atomiques, ioniques, etc...

L'étude se fonde soit sur la lumière absorbée par la matière exposée à l'irradiation, soit sur le rayonnement émis par les espèces soumises à des excitations diverses.



II.3.2.1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est un moyen d'identification et de dosage des espèces chimiques par mesure de leurs propriétés d'absorption de la lumière. Elle couvre, comme son nom l'indique, les domaines de l'ultraviolet et du visible (200 nm < λ <800 nm) et fournit un spectre qui résulte de l'état d'énergie de la molécule.
L'interprétation des résultats est fondée sur la loi de Beer-Lambert (Eq. II-6) qui régit l'absorption de la lumière monochromatique dans un milieu transparent de concentration variable.

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon.C.l \qquad \text{(Eq. II-6)}$$

L'équation établit une relation entre l'absorbance A du milieu et la concentration C du soluté, connaissant le coefficient d'extinction moléculaire ε du soluté et le pas optique de la cellule l, par mesure des lumières incidente (I_0) et transmise (I).
La méthode est employée pour le dosage de molécules comportant un groupement chromophore, mais s'étend aux composés qui n'en possèdent pas, si on est capable de les rendre absorbants par un traitement chimique préalable qui doit être spécifique, total, rapide, reproductible et conduire à un dérivé stable.

Nous avons utilisé cette technique pour vérifier le spectre UV-visible de molécules colorées, telles que la carboxyfluoresceine ou la riboflavine, en présence de tensioactifs, mais surtout pour analyser les quantités de glucose encapsulé et libre dans les expériences d'encapsulation par les vésicules catanioniques.

Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau **VARIAN Cary 3E**.

➢ **Dosage enzymatique du glucose** [17]

La méthode de dosage repose sur l'oxydation du glucose par la glucose oxydase.

$$\text{Glucose} + H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{Glucose oxydase}} \text{acide gluconique} + H_2O_2 \qquad \text{(Eq. II-7)}$$

Le peroxyde d'hydrogène ainsi produit réagit avec l'o-dianisidine, chromogène accepteur d'oxygène, en présence de peroxydase pour former un produit coloré absorbant à 435 nm.

$$H_2O_2 + \text{o-Dianisidine} \xrightarrow{\text{Peroxydase}} \text{o-Dianisidine oxydée (orange)} \qquad \text{(Eq. II-8)}$$

♦ Protocole de préparation de la solution de dosage enzymes-sonde

Dans 150 mL de tampon phosphate 0,2M *, on ajoute une capsule de réactif enzymatique, mélange de glucose oxydase et de peroxydase (Enzyme PGO, Sigma) et 7,5 mg d'o-dianisidine (o-dianisidine perchlorée, Sigma). La solution est homogénéisée sous agitation pendant 30 minutes avant utilisation.

♦ Protocole de dosage

100 µL de solution à doser sont mélangés avec 1 mL de réactif dosant enzymes-sonde.

Dans la plupart des cas où nous utilisons ce dosage, le glucose est susceptible d'être encapsulé dans des vésicules. On ajoute donc du Triton X-100 (concentration finale 16 mM) aux solutions à doser de manière à assurer la destruction des vésicules et la libération du glucose. Les 100 µL habituellement prélevés correspondent alors à 80 µL de solution contenant le glucose et 20 µL de TX-100 80 mM.

Les solutions ainsi préparées incubent 45 minutes à température ambiante, à l'abri de la lumière, avant mesure de l'absorbance.

La valeur d'absorbance d'un blanc est systématiquement retranchée des mesures à 435 nm.

Le contenu en glucose des fractions à doser est déduit de droites d'étalonnage Abs (435 nm) - Blanc = f[Glucose], obtenues à partir de concentrations connues de glucose et dans les mêmes conditions que le dosage : présence ou non de TX-100 (Figure II-6).

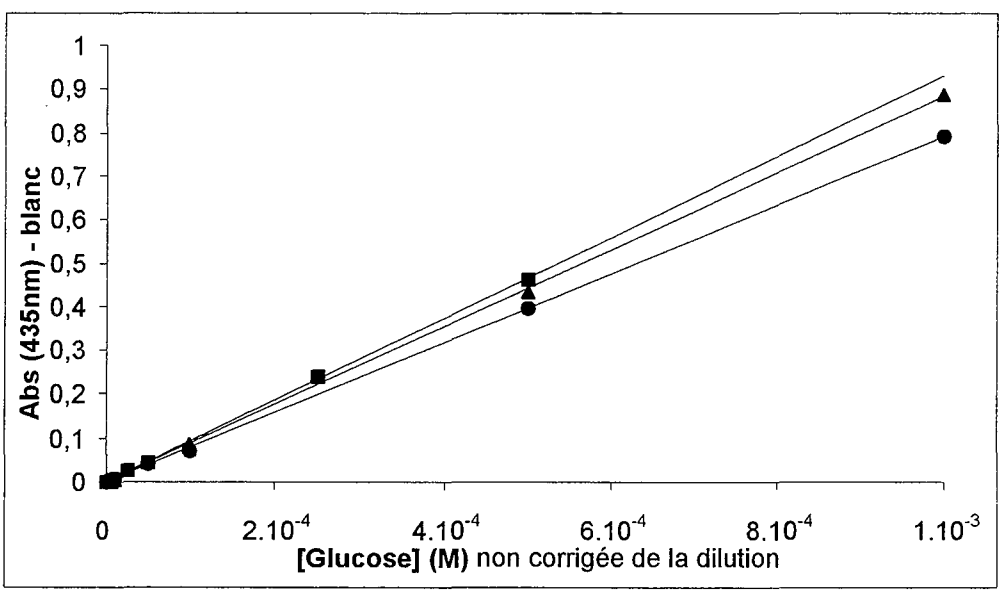


***Figure II-6** : Droites d'étalonnages pour le dosage du glucose. (▲) 100 µL de solution de glucose ; (●) 80 µL de solution de glucose + 20 µL de TX-100 80 mM; (■)100 µL de solution de glucose (dansTX-100 à la cmc). L'abscisse correspond à la concentration initiale de glucose avant dilution par 1 mL de solution de dosage (et par le Triton-X 100 dans le cas des points ●).*

* **Tampon phosphate 0,2M** : 8,7 g de KH_2PO_4 (produit SDS) et 6,8 g de K_2HPO_4 (produit Prolabo) solubilisés dans 500 mL d'eau, ajustés à pH 7,0 par NaOH.

II.3.2.2. Spectroscopie de fluorescence

Le phénomène de fluorescence est observé lorsque des atomes excités par une radiation lumineuse du domaine du visible ou du proche ultraviolet reviennent à leur état fondamental en libérant l'excès d'énergie sous forme de rayonnement.

Le principe de l'émission de fluorescence est décrit figure II-7. Avant excitation, les molécules se trouvent à l'état fondamental, état de plus basse énergie correspondant au niveau vibrationnel minimum (S_0, v_1). Par absorption de la radiation incidente se produit une transition vers les niveaux vibrationnels multiples d'un état excité (S_1 par exemple).
Cette étape d'absorption est suivie d'une désactivation non radiative au cours de laquelle l'énergie vibrationnelle en excès est perdue par échange thermique avec les molécules de solvant pour aboutir au niveau vibrationnel v_1 de l'état excité.
Enfin, les molécules retournent à l'état fondamental par émission d'un photon au cours de l'étape de fluorescence.

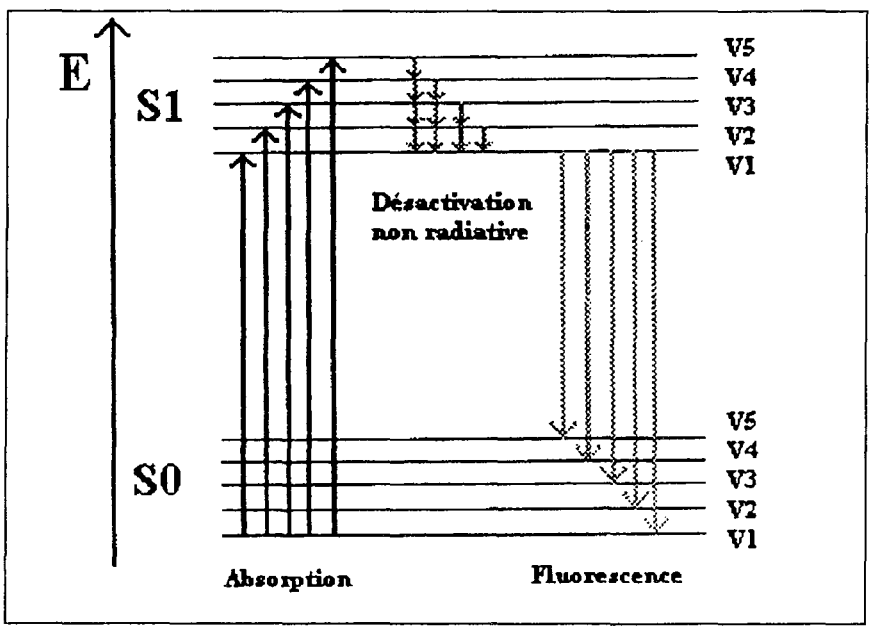


***Figure II-7** : Diagramme énergétique représentant les différentes étapes du phénomène de fluorescence* [18].

A cause de la perte d'énergie vibrationnelle dans l'état excité, la variation d'énergie ΔE à l'émission est toujours inférieure à ΔE pour l'absorption. Or, d'après l'équation de Planck, $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$. Par conséquent, $\lambda_{émission}$ est supérieure à $\lambda_{excitation}$.

Le spectrofluorimètre utilisé est un appareil **Shimadzu RF-540** dans lequel la fluorescence est détectée à 90° de l'axe de la lumière incidente (figure II-8). Cette géométrie perpendiculaire assure une minimisation de la contribution de la lumière incidente à la mesure.

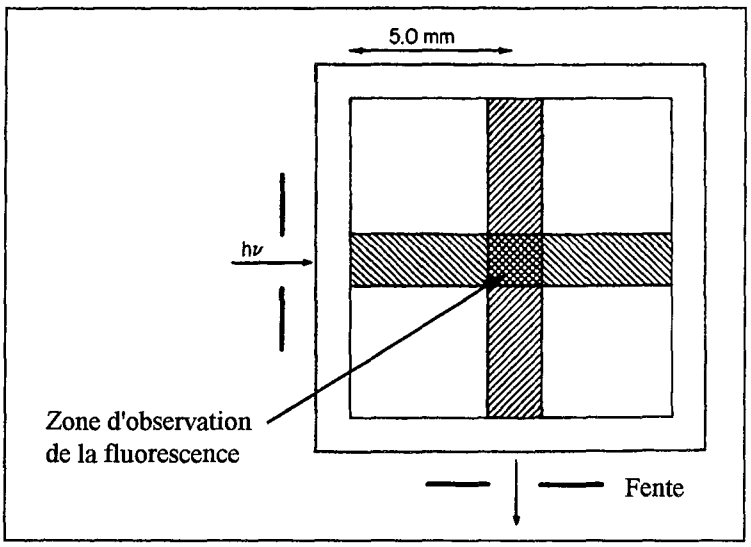


***Figure II-8** : Représentation des trajets optiques dans une cellule standard 1×1 cm de spectrofluorimètre.*[19].

La cellule d'observation en quartz mesure 1×1 cm, ce qui correspond à des pas optiques pour l'excitation et l'émission de 5 mm au cours de la mesure de la fluorescence de la partie centrale de la solution. C'est pourquoi les concentrations utilisées en fluorimétrie doivent être faibles afin d'éviter qu'une solution trop concentrée agisse comme un filtre optique. Les mesures de l'intensité de fluorescence des échantillons sont exprimées en unités arbitraires.

➢ **Dosage de la carboxyfluorescéine :**

Etant données les conditions particulières de solubilisation et de fluorescence de la carboxyfluorescéine, le dosage fluorimétrique de la sonde a nécessité la mise au point d'un protocole. 1 mL de la fraction à doser est mélangé avec 2 mL de solution de SOS 3,4% préparée dans le tampon HEPES 10 mM pH 7,4, en présence de NaCl 0,1 M (qui maintient la force ionique constante). La dilution par la solution micellaire de SOS assure la destruction des vésicules lorsqu'elles sont présentes et la libération de la carboxyfluorescéine dans le milieu. L'intensité de fluorescence est observée à $\lambda_{émission}$ = 520 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 490 nm. La concentration de carboxyfluorescéine est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage (figure II-9) en prenant garde que la dilution soit suffisante pour empêcher le quenching de la fluorescence de la sonde. Sur cette courbe, le quenching de concentration de la carboxyfluorescéine est mis en évidence par l'observation d'un maximum d'intensité de fluorescence pour une concentration $[CF] \approx 2.10^{-5}M$.

Les étalons sont préparés à partir de la solution mère de carboxyfluorescéine (CF 50 mM, HEPES 10 mM, pH 7,4), pour laquelle la fluorescence est nulle, par dilution dans le tampon (HEPES 10 mM, pH 7,4, NaCl 0,1 M).

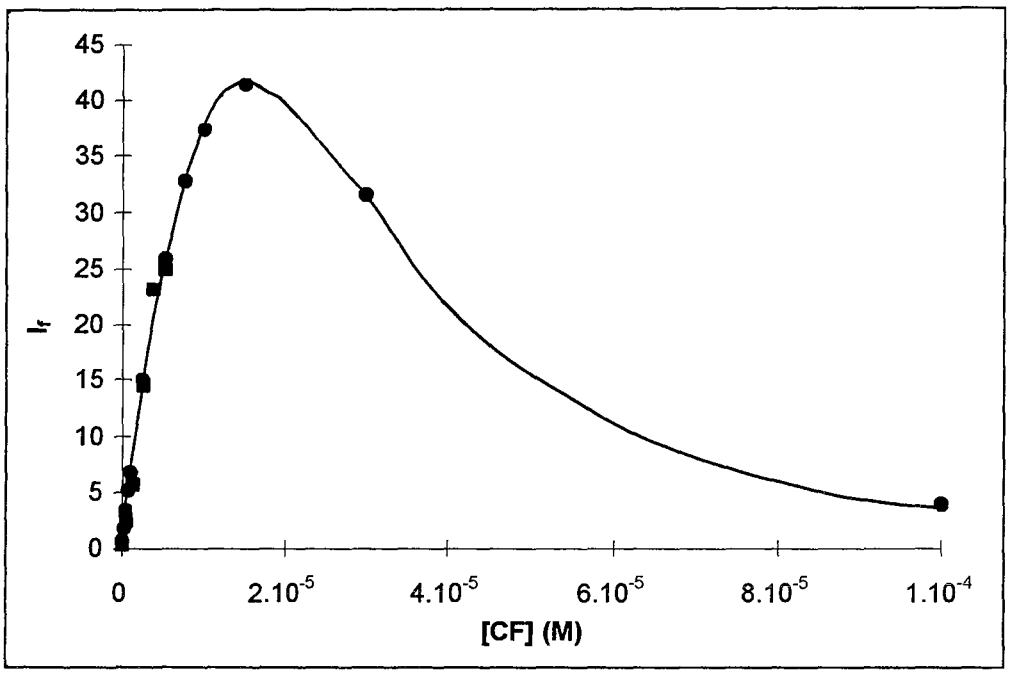


***Figure II-9** : Courbe d'étalonnage I_f en fonction de la concentration [CF] pour le dosage fluorimétrique de la carboxyfluorescéine. (●) CF dans le tampon HEPES 10 mM, pH 7,4, NaCl 0,1 M ; (■) CF dans les micelles mixtes CTAB/SOS- tampon HEPES 10 mM, pH 7,4, NaCl 0,1 M.*

La carboxyfluorescéine a été utilisée dans les systèmes vésiculaires CTAB/SOS de composition C. Afin d'observer l'effet des tensioactifs sur I_f dans les conditions de dosage rencontrées en présence de vésicules (excès de SOS), nous avons effectué un étalonnage à partir de solutions de carboxyfluorescéine dans des micelles mixtes CTAB/SOS. Ces solutions étalons sont obtenues par préparation de vésicules (CTAB 0,75%, SOS 1,7%) contenant des concentrations variables de carboxyfluorescéine, ensuite cassées par SOS 3,4%. Dans ces conditions, l'étalonnage reste identique à celui obtenu précédemment (cf. figure II-9). L'absence de quenching de fluorescence par les tensioactifs en présence d'excès de SOS a été confirmée par une expérience dans laquelle on observe la fluorescence d'une solution CF 5.10^{-6} M en variant le rapport %SOS / %CTAB à concentration totale de tensioactifs constante. Tant que la concentration molaire de SOS est supérieure à 0,5, la fluorescence de la carboxyfluorescéine est inchangée. En excès de CTAB, le quenching par les ions bromures fait diminuer I_f.

➢ **Dosage de la riboflavine :**

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission adaptées au dosage fluorimétrique de la riboflavine sont respectivement de 374 nm et 514 nm [12]. Pour déterminer la quantité de riboflavine encapsulée, 1,5 mL de Triton X-100 à une concentration de 32 mM sont ajoutés à 1,5 mL de solution à doser, susceptible de contenir des vésicules qui, sous l'effet du TX-100, vont libérer les molécules sondes. Les concentrations de riboflavine sont déduites des intensités de fluorescence mesurées, en référence à une droite d'étalonnage I_f (514 nm) = f [Riboflavine] obtenue à partir de solutions étalons préparées dans les conditions du dosage (présence de TX-100).

II.3.2.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique (S.A.A.)

Cette technique de dosage des ions métalliques est la méthode la plus utilisée des spectroscopies atomiques en raison de sa simplicité et de son efficacité. En pratique, la solution à analyser est aspirée et nébulisée dans une flamme qui débarrasse l'élément à doser de sa sphère de solvatation et conduit à l'obtention d'atomes libres. Comme pour la spectroscopie UV-visible, on mesure une absorbance qui va dépendre du nombre d'atomes restés dans leur état fondamental (c'est-à-dire la majorité). Ceux-ci absorbent la radiation émise par une source appropriée, constituée de l'élément à doser, dont la longueur d'émission correspond à $\lambda_{absorption}$ des atomes dans la flamme. Par cette technique, l'absorption suit également la loi de Beer-Lambert.

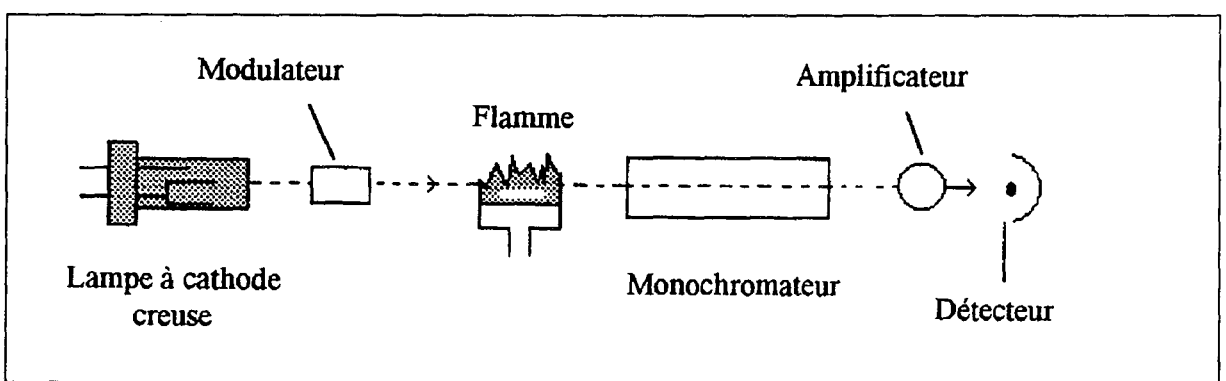


***Figure II-10** : Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique* [20].

Cette méthode nous a servi à doser les ions sodium, en solution aqueuse et en présence de vésicules CTAB/SOS, et à résoudre le problème rencontré dans ce dernier cas : les ions Na^+ localisés dans les vésicules ou liés à leur surface n'étaient pas accessibles par dosage potentiométrique à l'aide d'une électrode spécifique au sodium. L'atomisation des échantillons a permis de les quantifier.

L'appareil de mesure est un Varian AA-1275 monofaisceau utilisé avec une flamme air-acétylène. La source lumineuse est une lampe monochromatique à cathode creuse (Varian) qui émet la raie requise du sodium à λ=589 nm et qui fonctionne sous atmosphère d'argon à 5 mA.

Le dosage des ions Na^+ a nécessité la mise au point d'un étalonnage dont la matrice est la plus proche possible des échantillons à analyser. Les solutions étalons ont donc été préparées à partir de solutions diluées de vésicules CTAB/SOS de composition C.

II.3.3. Méthodes chromatographiques

Bien que les principes de séparation intervenant dans les divers types de chromatographies liquides diffèrent, ils sont tous basés sur l'établissement d'un équilibre entre une phase stationnaire placée dans une colonne et une phase mobile, appelée éluant [21]. Le principe consiste à déposer un petit volume d'échantillon en haut de la colonne. La séparation des composés, par ajout de l'éluant qui progresse lentement et ressort en bas de la colonne, repose sur leurs différences d'interaction avec les particules solides qui constituent la phase stationnaire.

II.3.3.1. Chromatographies échangeuses d'ions

Cette technique permet la séparation d'ions par leurs charges. Dans la chromatographie d'échange d'ions, la phase stationnaire est constituée de billes de polystyrène réticulé par du divinylbenzène portant des groupes phényl libres sur lesquels on peut facilement greffer des groupes fonctionnels ioniques spécifiques.

Nous avons utilisé deux types de résines échangeuses d'ions :

- **Une résine échangeuse de cations**, fortement acide, portant des groupes acide sulfonique **-SO_3H** (Merck, type I), qui nous a permis de permuter des ions constitutifs de molécules tensioactives (Na^+, CTA^+) avec des ions H^+.
- **Une résine échangeuse d'anions**, fortement basique, sous forme hydroxyde d'ammonium quaternaire **-NR_3OH** (Merck, type III). Ce type de résine a été employé pour l'échange d'anions dans des molécules tensioactives (Br^-, OS^-) avec des ions OH^-.

II.3.3.1.1. Dosage de tensioactifs dans des mélanges

Lors de la détermination de la phase continue des vésicules CTAB/SOS, la chromatographie d'échange d'ions associée au dosage acide-base a permis de titrer les tensioactifs dans des solutions complexes contenant plusieurs ions.

Le principe est basé sur une méthode mise au point au laboratoire pour déterminer la quantité de tensioactif anionique dans des phases microémulsions [22]. Dans notre cas, la solution à analyser est susceptible de contenir quatre espèces ioniques : CTA^+, Br^-, OS^-, Na^+. Le protocole de dosage est le suivant :

➢ D'une part, 2 mL de solution à doser sont déposés, puis élués par de l'eau sur une petite colonne (diamètre = 2 cm, hauteur = 15 cm) de résine cationique fortement acide sous forme H^+. Le volume mort de la colonne étant de 15 mL, les 10 premiers millilitres élués ne sont pas collectés. Le passage de 50 mL d'eau permet ensuite une récupération quantitative des espèces anioniques sous forme acide en bout de colonne. L'échange correspond ici à l'équation

$$\underbrace{2\text{ -}SO_3H}_{\text{Phase stationnaire}} + \underbrace{CTABr + OSNa}_{\text{Phase mobile}} \rightarrow \underbrace{\text{-}SO_3Na + \text{-}SO_3CTA}_{\text{Phase stationnaire}} + \underbrace{HBr + OSH}_{\text{Phase mobile collectée}} \qquad \text{(Eq. II-9)}$$

Le titrage sous agitation de la totalité de la solution collectée par une solution standard adéquate de soude fournit la concentration des espèces acides correspondant à la somme [HBr] + [OSH]. Le dosage potentiométrique séparé des ions bromures permet de déduire la concentration des ions OS^-.

➢ Parallèlement, un mode opératoire identique est appliqué sur une résine échangeuse d'anions fortement basique sous forme OH^-. L'échange conduit alors à la récupération quantitative des espèces cationiques suivant l'équation II-10.

$$\underbrace{2\text{ -}NR_3OH}_{\text{Phase stationnaire}} + \underbrace{CTABr + OSNa}_{\text{Phase mobile}} \rightarrow \underbrace{\text{-}NR_3Br + \text{-}NR_3OS}_{\text{Phase stationnaire}} + \underbrace{NaOH + CTAOH}_{\text{Phase mobile collectée}} \qquad \text{(Eq. II-10)}$$

Un dosage acide-base sous agitation par une solution standard appropriée d'acide chlorhydrique détermine la somme des concentrations en NaOH et CTAOH. Après dosage par spectroscopie atomique et soustraction des ions Na^+, on obtient la concentration en ions CTA^+.

II.3.3.1.2. Protocole de préparation des paires d'ions CTA^+OS^-

Des volumes de 5 mL de solutions aqueuses de CTAB et de SOS, 0,35 molaire toutes les deux, sont échangés respectivement sur les résines fortement basique et fortement acide décrites au paragraphe précédent. L'eau sert de solvant d'élution et les fractions collectées en sortie de colonne ont un volume de 3 mL. Le fractionnement permet de minimiser la dilution du tensioactif échangé (CTAOH ou OSH) en le récupérant dans la fraction qui correspond au maximum du pic d'élution. Les fractions les plus concentrées de chaque tensioactif sont titrées par dosage acido-basique et diluées de manière à obtenir deux solutions équimolaires de CTAOH et OSH de concentration choisie. La paire d'ions CTA^+OS^- est formée par mélange volume à volume de ces solutions.

II.3.3.1.2. Protocole de préparation des paires d'ions IPA-14 et IPA-16

La synthèse de ces paires d'ions [9] consiste dans une première étape à échanger le contre-ion du tensioactif bromure de triméthyl-n-alkylammonium concerné sur une colonne fortement basique conditionnée sous forme OH^- dans le méthanol. Pour cela, 5 mL de solution méthanolique de tensioactif 0,35 M sont déposés sur la colonne et sont récupérés quantitativement en éluant par 100 mL de méthanol (Merck pour analyse).

5 mL de solution méthanolique d'acide gras (de même longueur de chaîne que le tensioactif) sont ajoutés aux 100 mL de solution d'hydroxyde de triméthyl-n-alkylammonium précédemment obtenus. On vérifie l'équimolarité par mesure du pH.

Le solvant est ensuite évaporé sous vide dans un évaporateur rotatif. Puis, le produit est recristallisé deux fois dans l'acétate d'éthyle.

Les paires d'ions ainsi préparées sont finalement séchées sous vide dans une étuve à 40°C pendant 4 heures pour éliminer toute trace de solvant.

II.3.3.2. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique sépare les molécules sur la base de leur taille par passage à travers une phase stationnaire poreuse, constituée de polymères (acrylamides dans notre cas) formant un réseau ouvert de chaînes réticulées. Cette structure hydrophile s'ouvre par gonflement dans l'eau. Les molécules plus larges que la taille des pores gonflés passent directement dans les espaces entre les billes de gel et sont très peu retenues. Les plus petites molécules peuvent pénétrer le réseau de manière plus ou moins importante selon leur taille et leur forme , et sont par conséquent d'autant plus retardées sur la colonne que leur taille décroît.

Nous avons utilisé la chromatographie d'exclusion stérique sur un **gel Sephadex G-50 (Medium, Sigma)** dans des expériences d'encapsulation pour séparer les sondes encapsulées dans les vésicules de celles restées libres. La majorité des expériences a été réalisée avec un **appareil de chromatographie Biologic LP (Bio-Rad)** équipé d'un collecteur de fractions (modèle 2128) et d'un enregistreur à double trace (Tracelab BD 41). Ce dispositif relève en sortie de colonne l'absorbance (ou turbidité) mesurée à 254 nm et la conductivité de la solution éluée. Le volume mort de la colonne a été calibré par du Bleu Dextran 2000 kDa et correspond à 13 mL pour 4 g de Sephadex. Pendant la pré-équilibration par l'éluant, le bon conditionnement de la colonne est vérifié par l'absence de changement de la conductivité mesurée.

II.4. Techniques de dialyse et de filtration

II.4.1. Transfert diphasique

Les mesures de transfert de matière entre une phase aqueuse fortement salée et différentes phases micellaires inverses contenant une concentration en sel inférieure ont été réalisées à 25°C dans une cellule à double compartiment dont le principe est décrit figure II-11.

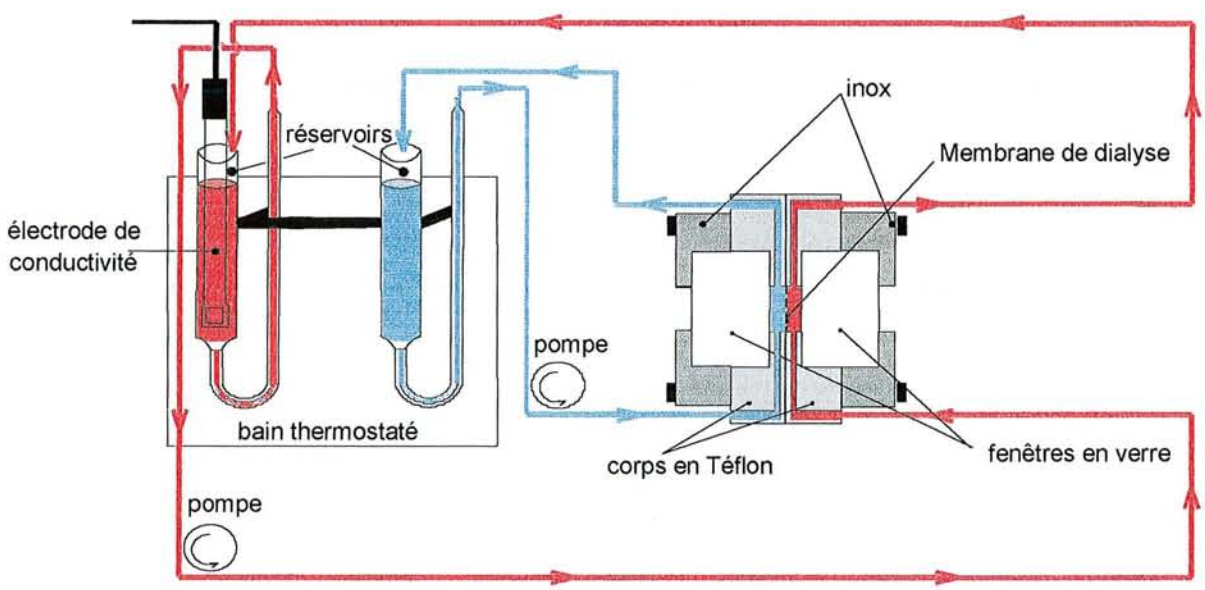


Figure II-11 : *Représentation schématique du dispositif de transfert diphasique. La microémulsion est colorée en rouge, la phase aqueuse en bleu.*

Les deux phases liquides sont séparées par une membrane en cellulose Visking (diamètre moyen de pore de 24 $Å^2$), préalablement bouillie et rincée dans l'eau pure. Dans ce dispositif, les solutions sont introduites dans des réservoirs à partir desquels elles sont pompées individuellement dans

chaque compartiment de la cellule, siège du transfert diphasique, puis renvoyées vers les tubes de stockage. Cette circulation assure l'agitation continue et l'homogénéisation des deux phases, à la fois dans la cellule et dans les réservoirs, durant l'expérience. Une électrode de conductivité plongée dans le réservoir de la microémulsion permet de suivre l'évolution du système pendant le transfert.

Ce type de montage est préféré à une cellule où le contact est direct entre les deux phases liquides, car :

- ♦Il évite les perturbations à l'interface qui pourraient conduire à un mélange des phases.
- ♦Le prélèvement pour analyse de petites quantités de solutions dans les réservoirs n'influence pas la stabilité de l'interface.

Des études antérieures de transport utilisant une cellule à trois compartiments ont démontré que la présence de membranes de dialyse aux interfaces, bien qu'elles affectent les valeurs de flux mesurées, ne modifie pas les mécanismes de transfert [23].

Deux cellules de tailles différentes ont été utilisées :

- ♦Dans la première, la surface de membrane en contact avec les phases liquides est de 3,14 cm^2 (l'aire réelle de contact qui dépend de la porosité n'est pas connue). Les volumes des solutions introduits dans les réservoirs sont alors de 10 mL.
- ♦Une seconde cellule de plus grande taille a permis de réaliser une expérience additionnelle. La surface de contact de la membrane avec les phases liquides est portée à 16,07 cm^2. Le rapport entre la surface S de la membrane et le volume de solution V (20 mL au lieu de 10 mL) est de 0,804 alors qu'il était de 0,314 avec la petite cellule, ce qui correspond au gain d'un facteur 2,5 sur la valeur de S/V.

II.4.2. Microdialyse

La technique de dialyse est basée sur l'établissement de flux de matière, gouvernés par une différence de potentiels chimiques, entre deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable. Le système tend alors à restituer un équilibre de part et d'autre de la membrane.

Le dispositif de microdialyse utilisé est constitué de huit cellules à deux compartiments (1 mL chacun, membrane en cellulose Visking) réparties régulièrement sur une plaque de Plexiglas qui, en tournant sur un axe, assure l'agitation des solutions. Dans notre cas, la solution à dialyser contenant des vésicules est placée dans un des compartiments face au second rempli d'eau. Il ne peut s'établir alors qu'un pseudo-équilibre, puisque seules les espèces libres peuvent traverser la membrane.

Cette technique a été utilisée :

- pour déterminer la phase continue des vésicules CTAB/SOS en considérant que l'équilibre était établi après 16 heures de microdialyse,
- pour quantifier les concentrations de glucose libéré après 10 heures dans une expérience de relargage de sonde encapsulée.

II.4.3. Ultrafiltration par centrifugation

Le dispositif d'ultrafiltration par centrifugation **Microcon-10 (Amicon-Millipore)** présenté figure II-12 se compose :

- **d'un réservoir supérieur** de contenance 500 µL dans lequel on place l'échantillon à filtrer et dont le fond porte une membrane de cellulose régénérée de seuil de coupure 10 000 daltons (**YM-10, Amicon**). Le rétentat y est récupéré après filtration.
- **d'un réceptacle de type Eppendorf** qui recueille le filtrat et supporte la partie supérieure du dispositif précédemment décrite.

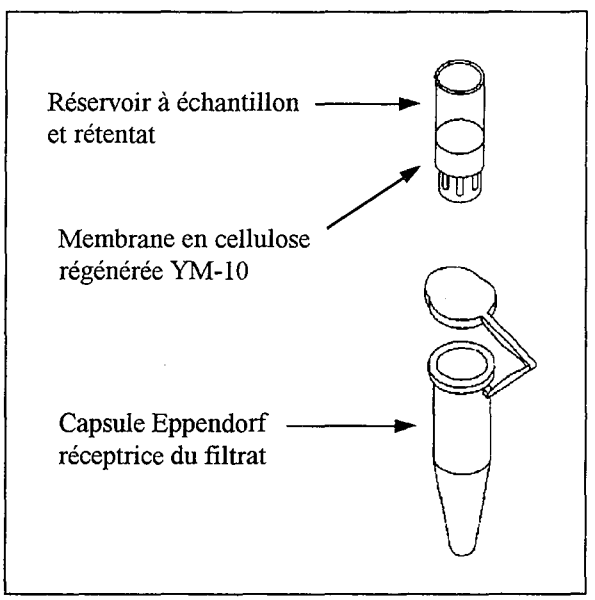


***Figure II-12** : Dispositif d'ultrafiltration par centrifugation Microcon-10 d'après des documents Millipore.*

Cette technique a été elle aussi utilisée pour récupérer le glucose libéré dans des expériences de relargage de la sonde encapsulée dans des vésicules. La filtration est provoquée par centrifugation de l'échantillon pendant 6 minutes à 11 000 tr/min dans une centrifugeuse à rotor fixe (Sigma-201 M) de manière à récupérer une quantité suffisante de filtrat (idéalement 250 µL) pour le dosage du glucose.

II.5. Autres techniques

II.5.1. Sonication

La sonication est une technique couramment employée pour apporter l'énergie nécessaire à la formation de vésicules par l'intermédiaire d'ultrasons.

Les systèmes vésiculaires étudiés dans ce travail se forment pour la plupart spontanément. C'est pourquoi, elle n'a été utilisée que pour quelques expériences additionnelles, notamment :

- L'observation de l'effet de la sonication sur l'encapsulation du glucose par le système paire d'ions CTA^+OS^-. Les vésicules sont alors préparées selon la méthode habituelle par mélange de solutions équimolaires de CTAOH et de OSH dans le glucose, puis alors seulement soniquées (10 min, sans thermostat, 40-45% de puissance en sortie).
- La préparation de vésicules à partir du système IPA-16 mis en suspension dans une solution de glucose 0,5M (IPA-16 3 mg/mL, sonication 10 min, 70°C, 40-45% de puissance en sortie).

Nous nous sommes servis d'un sonicateur **Branson sonifier 200 W** muni d'un barreau de magnétostriction en titane de diamètre 8 mm. Après sonication, les suspensions de vésicules sont filtrées sur des membranes Millipore de diamètre de pores 0,45 µm afin d'éliminer les particules de titane provenant de la sonotrode.

II.5.2. Densimétrie

Les mesures de densité des solutions aqueuses salées et des phases microémulsions inverses ont été obtenues avec un densimètre digital (Anton Paar). L'appareil mesure la période de résonance d'un oscillateur mécanique (tube de verre en forme de diapason) rempli de la solution à analyser. Après calibration par l'air et l'eau, on obtient la valeur de la densité avec quatre chiffres significatifs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. K. De, A. Maitra, *Adv Colloid Interf. Sci.*, **1995**, *59*, 95.

(2) A. Derouiche, C. Tondre, *J. Disp. Sci. Technol.*, **1991**, *12 (5 et 6)*, 517.

(3) R. Aveyard, B. P. Binks, S. Clark, J. Mead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 125.

(4) M-. J. Hou, D. O. Shah, *Langmuir*, **1987**, *3*, 1086.

(5) K. Shinoda, *"Principles of Solution and Solubility"*, Dekker New York, **1978**.

(6) M. T. Yatcilla, K. L. Herringthon, L. L. Brasher, E. W. Kaler, S. Shirovulu, J. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5874.

(7) P. Mukerjee, K. J. Mysels, *"Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems"*, United States Department of Commerce Publication, National Bureau of Standards, **1970**.

(8) A. J. O'Connor, T. A. Hatton, A. Bose, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6931.

(9) H. Fukuda, K. Kawata, H. Okuda, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1635.

(10) J. N. Weinstein, S. Yoshikami, P. Henkart, R. Blumenthal, W. A. Hagins, *Science*, **1977**, *195*, 489.

(11) J. N. Weinstein, R. D. Klausner, T. Innerarity, E. Ralston, R. Blumenthal, *Biochem. Biophys. Acta*, **1981**, *647*, 270.

(12) S. Bhattacharya, S. De, M. Subramanian, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7640.

(13) *Merck Index - 11th Edition*, publié par Merck & Co. Inc., Rahway, New Jersey, U.S.A., **1989**.

(14) D. N. Hague, *"Fast Reactions"*, Wiley-Interscience, London, **1971**.

(15) C. F. Bernasconi, *"Relaxation Kinetics"*, Academic Press, New York, **1976**.

(16) C. Tondre, A. Robert, C. Burger, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1986**, *7*, 581.

(17) A. S^{t} G. Huggett, D. A. Nixon, *Biochem. J.*, **1957**, *66*, 12.

(18) F. Rouessac, A. Rouessac, *"Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes"*, Masson, 2ème édition, **1995**, 186.

(19) S. J. Leach, *"Physical Principles and Technics of Protein Chemistry, Part A"*, Academic Press, New York, **1969**, 190.

(20) Skoog, West, Holler, *"Chimie analytique"*, **1997**, 620.

(21) G. D. Christian, *"Analytical Chemistry"*, 5ème édition, John Wiley & sons, inc.,New York, **1994**, 505.

(22) A. Xenakis, C. Tondre, *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, *95(2)*, 589.

(23) M. Ismael, C. Tondre, *J. Membr. Sci.*, **1992**, *72*, 181.

CHAPITRE III

Cinétiques d'incorporation de solutions aqueuses dans des micelles inverses d'AOT – Relations avec les propriétés du film amphiphile

III.1. Introduction

Les fortes contradictions relevées dans la littérature à propos des effets de sels sur la rigidité des films amphiphiles nous ont amenés dans un premier temps à étudier, par la technique spectrophotométrique de l'écoulement bloqué (Stopped-flow), les cinétiques d'incorporation de solutions aqueuses dans des microémulsions inverses AOT/n-décane/eau.

On sait qu'à l'échelle microscopique, les fluctuations du film ainsi que les échanges sont très rapides (équilibre micelles ↔ monomères libres). La question qui se pose alors est de savoir si, à l'échelle macroscopique, lors de la collision entre des gouttelettes de microémulsion et un petit volume de phase aqueuse dispersée par injection, le caractère plus ou moins rigide du film influence la vitesse d'incorporation et, dans l'affirmative, si cette vitesse peut permettre de caractériser l'état du film. Nous sommes donc partis du principe qu'un film fluide et déformable va favoriser les processus de coalescence à l'inverse d'un film rigide pour lequel les gouttelettes se comportent en sphères dures.

En prenant garde de bien maîtriser les autres paramètres qui pourraient intervenir dans les cinétiques (état initial de dispersion de l'eau injectée, proximité de la limite de phase), nous avons analysé l'effet de différents additifs susceptibles de modifier les propriétés physiques du film (rigidité, courbure) sur le comportement de phase et de coalescence des systèmes. L'effet de la concentration en sel nous a intéressés plus particulièrement, mais nous avons également considéré les effets de l'addition de polymères hydrosolubles de différents poids moléculaires (polyéthylène glycols à différentes concentrations) et de co-surfactants de différentes longueurs de chaînes (alcools linéaires).

L'intérêt de cette étude est donc, d'un point de vue fondamental, d'améliorer la compréhension des mécanismes de solubilisation d'eau dans des micelles inverses d'AOT par mesure des cinétiques d'incorporation de solutions aqueuses et de corréler ces résultats aux propriétés liées à la rigidité du film amphiphile, déterminées par conductivité.

Pour tous les systèmes étudiés, nous avons suivi la même démarche. Ils ont tout d'abord été caractérisés par leur conductivité et leur limite d'incorporation d'eau a été déterminée avant de procéder aux mesures des vitesses de solubilisation d'eau par stopped-flow.

III.1.1. Les systèmes à base d'AOT

L'aérosol-OT, tensioactif couramment utilisé pour obtenir des systèmes inverses, présente l'avantage non négligeable de permettre la formation de microémulsions eau dans huile, à température ambiante, sans nécessiter l'emploi d'un co-tensioactif requis habituellement pour favoriser la courbure négative du film amphiphile. En effet, les deux chaînes alkyles de la molécule d'AOT confèrent au tensioactif un volume effectif de partie hydrophobe *v* important par rapport au volume défini par la longueur optimale de la chaîne *l* multipliée par la surface par tête polaire *a*. Ainsi, la valeur élevée du paramètre critique d'empilement facilite la formation d'agrégats micellaires inverses.

En outre, il est rendu très attractif par sa capacité à incorporer de grandes quantités d'eau dans des systèmes ternaires simples AOT/huile/eau, constitués de peu de composants, qui permettent donc par la suite de solubiliser des solutés dans le cœur aqueux des gouttelettes sans compliquer outre mesure le système.

Le diagramme ternaire du système AOT/n-décane/eau, à 25°C et en l'absence de solutés, a été proposé par Assih *et al* [1] (Figure III-1).

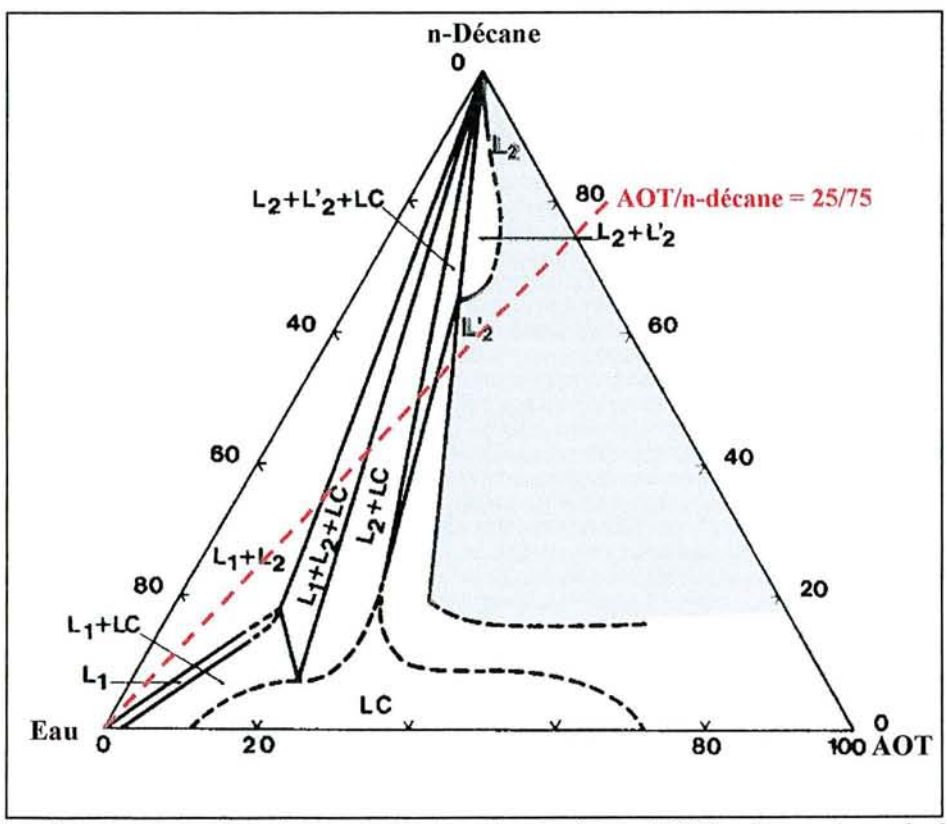


Figure III-1 : *Diagramme de phases ternaire du système AOT/n-décane/eau à 25°C, d'après Assih et al [1]; - - - - simule la proportion AOT/n-décane=25/75; ▭ délimite la zone L_2 monophasique ; LC représente une phase cristal liquide et L_2, L'_2 des phases micellaires inverses.*

Il présente, dans sa partie riche en huile, un large domaine isotrope et transparent, L_2, qui constitue la zone d'existence des microémulsions eau dans huile dans laquelle nous travaillons. Il révèle cependant un comportement de phases complexe lorsque les limites de ce domaine sont dépassées par ajout d'un excès d'eau . Une phase cristal liquide LC apparaît, en équilibre avec deux phases microémulsions ($L_2 + L'_2 + LC$).

Au cours de notre étude, nous allons incorporer aux systèmes microémulsions eau dans huile (AOT/n-décane/eau) différents solutés qui vont influer sur la limite d'incorporation d'eau. Il faut donc être conscient du fait que le diagramme de phases ternaire présenté figure III-1 peut être considérablement modifié par ajout de solutés. Notamment, la séparation de phases de type $L_2 + L'_2 + LC$ précédemment citée n'a plus lieu en présence de sel en quantité suffisante [(2)]. Il se forme alors un système Winsor II avec une phase aqueuse en excès.

Le contenu en eau des systèmes est exprimé, comme habituellement, en liaison avec le contenu en tensioactif, par la variable $\mathbf{w_0}$ définie par le rapport molaire suivant :

$$w_0 = \frac{n_{H_2O}}{n_{AOT}} = \frac{\%H_2O}{\%AOT} \times \frac{M_{AOT}}{M_{H_2O}} = \frac{\%H_2O}{\%AOT} \times 24,7 \qquad \text{(Eq. III-1)}$$

Le rapport massique AOT/n-décane = 25/75 est simulé sur le diagramme de phases par une droite qui relie le sommet eau au côté représentant le mélange binaire AOT – n-décane , dans les proportions souhaitées. Tous les systèmes étudiés se situent sur cette droite et y évoluent par incorporation d'eau, en maintenant le rapport AOT/n-décane constant.

Notre choix d'une valeur relativement élevée pour la concentration en AOT est justifié par la volonté de travailler dans des systèmes qui possèdent une grande capacité d'incorporation d'eau (incorporation que nous voulons étudier). En effet, comme on peut le voir sur le diagramme ternaire de la figure III-1, la limite de phase du domaine monophasique des microémulsions E/H est atteinte d'autant plus rapidement qu'on se rapproche du sommet huile. De plus, cette proportion d'AOT par rapport au n-décane permet d'éviter la zone polyphasique $L_2 + L'_2$ qui restreindrait encore le domaine monophasique de travail.

III.1.2. Cinétiques rapides d'incorporation

III.1.2.1. Données de la littérature

Bien que les microémulsions eau dans huile aient fait l'objet de nombreuses recherches, à notre connaissance seulement deux études précédentes ont traité de vitesse de dissolution d'eau consécutive à une injection rapide dans des systèmes microémulsions inverses [3, 4]. Cet axe de recherche n'englobe évidemment pas les expérimentations relatant des incorporations lentes par diffusion à travers des interfaces macroscopiques liquide-liquide [5-7].

➢ Le premier travail, conduit par Tondre et Zana [3], s'est principalement intéressé aux vitesses de solubilisation de n-alcanes dans des microémulsions huile dans eau à base de dodécyl sulfate de sodium/1-pentanol/n-dodécane/eau. Toutefois, il a également cherché à déterminer les vitesses d'incorporation d'eau par les microémulsions eau dans huile de ces mêmes systèmes, qui se sont révélées trop rapides pour être mesurées avec l'appareil de stopped-flow utilisé. Dans cette étude, les résultats cinétiques expérimentaux obtenus dans les deux types de systèmes ont été interprétés en terme de processus de dissolution impliquant des collisions, contrôlées par la diffusion, entre gouttelettes d'huile (ou d'eau) injectées et gouttelettes de microémulsion. Les différences de vitesses d'incorporation mesurées entre systèmes directs et inverses sont ici attribuées à l'existence ou l'absence de charges en surface sur les gouttelettes qui entrent en collision, occasionnant ou non des répulsions entre elles.

➢ La deuxième étude, réalisée par Battistel et Luisi [4], est consacrée à la vitesse de formation des "piscines" d'eau (water pools) dans des systèmes inverses AOT/isooctane/eau, initialement sous forme de micelles ou de microémulsions, après injection d'eau à l'aide d'une micro-seringue Hamilton directement dans la cellule de mesure d'un spectrophotomètre contenant l'échantillon. La courbe de décroissance de la turbidité en fonction du temps montre une évolution bimodale. Les effets de l'addition de sels, de tampon et de protéines sont ici également étudiés.

➢ Outre ces deux études liées directement à l'incorporation d'eau dans des microémulsions, Tamura et Schelly [8] ont rapporté, dans le même ordre d'idée, un travail qui décrit la solubilisation d'acide picrique dans des micelles inverses d'AOT/benzène par des mesures au stopped-flow.

Les valeurs et les variations des constantes de vitesse mesurées dans ces trois études arborent de grosses différences : constantes de vitesses élevées pour les travaux de Tondre et Zana ainsi que ceux de Tamura et Schelly, valeurs plus faibles pour les résultats de Battistel et Luisi. Ceci est dû principalement aux caractéristiques de la méthode d'injection utilisée qui, dans les deux premiers cas, est réalisée par stopped-flow sous haute pression, aboutissant à une dispersion plus fine de l'eau.

III.1.2.2. Comportement biphasique des cinétiques d'incorporation

Le principe des mesures de vitesses d'incorporation d'eau dans des microémulsions E/H par stopped-flow consiste à considérer que la décroissance de turbidité du système est directement reliée à la solubilisation de l'eau dans les gouttelettes de microémulsions (cf. § II.2.1.1.). En réalité, les dimensions et la forme des gouttelettes peuvent aussi jouer un rôle.

Dans toutes nos mesures effectuées à l'aide d'un stopped-flow Bio-Logic SFM-3 et en accord avec les résultats de Battistel et Luisi [4], les variations d'absorbance des systèmes avec le temps au cours de l'incorporation de solutions aqueuses se sont révélées biexponentielles. Le traitement des signaux, de manière à fournir la simulation la plus correcte, aboutit donc à l'obtention de **deux constantes de vitesse k_1** et **k_2**, l'une grande et l'autre plus faible, déduites de l'équation III-2 et interprétées comme suit à travers le mécanisme représenté figure III-2.

$$A = A_0 + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} \qquad \text{(Eq. III-2)}$$

où A est la turbidité, équivalente à une absorbance,
A_0, l'absorbance résiduelle au temps infini, proche de zéro,
A_1 et A_2, les amplitudes correspondant aux deux processus cinétiques de relaxation caractérisés par les constantes de vitesse apparentes de premier ordre k_1 et k_2.

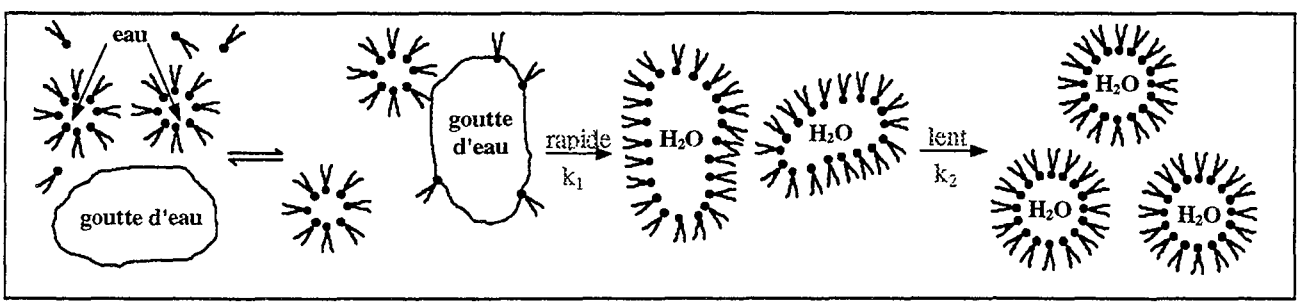


***Figure III-2** : Représentation schématique du processus de solubilisation d'eau par des microémulsions E/H d'AOT/n-décane/eau, d'après Battistel et Luisi [4].*

- **La constante de vitesse k_1**, la plus grande, traduit une incorporation initiale rapide de l'eau par les gouttelettes de microémulsion préexistantes qui, entrées en collision avec la large goutte d'eau injectée à l'origine, s'ouvrent et en solubilisent des fragments. Les monomères de tensioactifs en équilibre avec les gouttelettes de microémulsion initient probablement ce processus en s'adsorbant à la surface de la goutte injectée. Cette première étape aboutit à la formation d'une microémulsion hors équilibre dont la distribution en taille est très étalée.

- **La constante de vitesse k_2**, plus petite, reflète une relaxation plus lente du système vers son état final d'équilibre thermodynamique par diminution des dimensions et rétrécissement de la distribution en taille des gouttelettes.

Comme la vitesse du phénomène considéré dépend de la configuration du montage expérimental, il est important de préciser que les constantes de vitesse ainsi déterminées n'ont pas de signification absolue. Seule l'étude comparative de constantes de vitesse obtenues dans des conditions expérimentales identiques a un sens.
L'équation III-2, utilisée pour traiter les signaux, est appliquée de sorte à prendre en compte au moins 95% du changement total d'absorbance. Les quelques pourcentages restants dans certains cas correspondent à une évolution très lente et de très faible amplitude du signal d'absorbance, qui peut être négligée lors du traitement des données.

Les bases de l'interprétation des vitesses d'incorporation d'eau par des microémulsions E/H étant posées ci-dessus, le paramètre cinétique qui paraît le plus pertinent pour évaluer les propriétés du film amphiphile des microémulsions lors de la rencontre avec une gouttelette d'eau est la constante de vitesse k_1. Nous nous intéresserons donc principalement à celle-ci, supposant qu'elle sera d'autant plus grande que le film est fluide.

III.2. Effet de l'addition de sel

III.2.1. Caractérisation conductimétrique des systèmes

Le comportement en conductivité des microémulsions AOT/n-décane/eau a été caractérisé au cours de l'incorporation de différentes solutions aqueuses salées de concentrations en NaCl comprises entre 0 et 0,3M. L'évolution de la conductivité au cours des ajouts a été suivie dans chaque cas jusqu'à atteindre la limite de solubilisation du système. Chaque salinité donne lieu à une courbe de

conductivité en fonction du contenu en eau w_0, représentée figure III-3. Ces courbes sont également établies dans le but de préciser les conditions dans lesquelles nous mesurons par la suite les cinétiques d'incorporation d'eau dans les systèmes ainsi caractérisés, en relation avec l'état du film amphiphile.

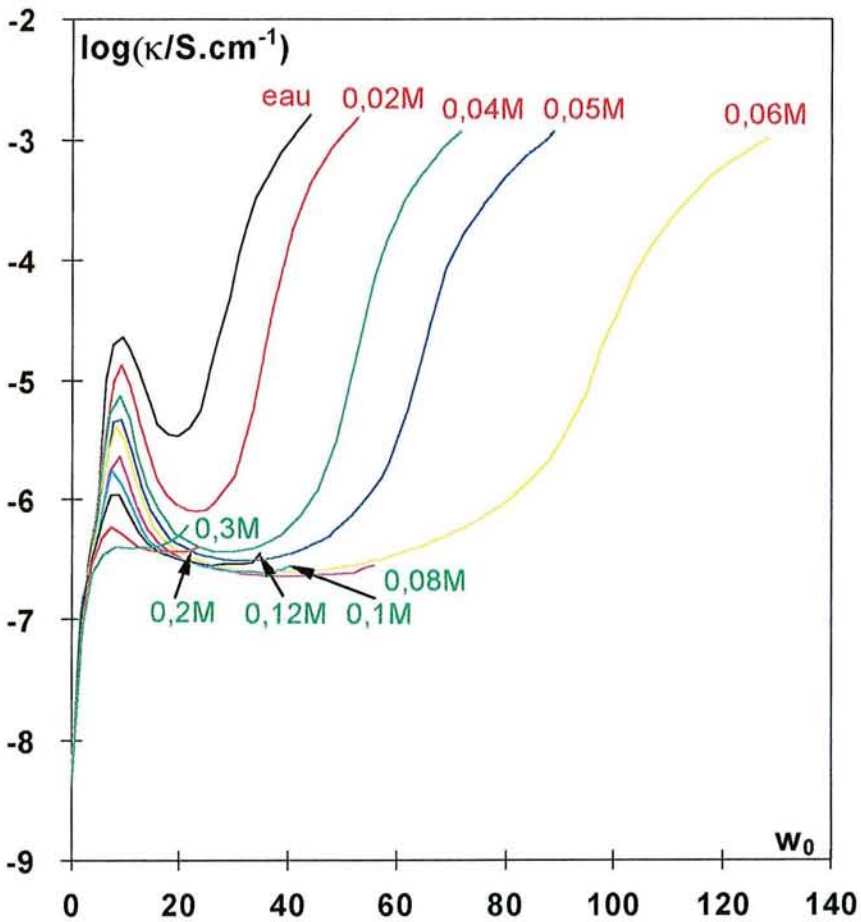


Figure III-3 : *Titrages conductimétriques dans la zone monophasique d'existence des microémulsions E/H par des solutions aqueuses de NaCl à différentes concentrations (Le point final de chaque titrage correspond à la limite de phase) : $\log\kappa (S.cm^{-1}) = f(w_0)$; T = 25°C ; AOT/n-décane = 25/75.*

Ces mesures mettent en évidence l'existence de deux types de systèmes sur la base de leurs comportements conductimétriques :

- **des systèmes percolants**, à faible salinité ([NaCl] ≤ 0,06M), exhibant de fortes valeurs de conductivité lorsque le seuil de percolation est dépassé. Le comportement percolant adopté par ces systèmes lorsque le contenu en eau de la microémulsion est augmenté traduit une aptitude importante des gouttelettes à la coalescence, révélant la fluidité du film interfacial.

- **des systèmes non-percolants**, pour des concentrations en sel supérieures à 0,06M, qui reflètent le comportement de sphères dures des gouttelettes de microémulsion.

Il faut également noter que, dans les situations percolantes, le seuil de percolation se manifeste à des contenus en eau d'autant plus élevés que la salinité augmente. Cette progression, préalable à la disparition de la percolation, s'explique déjà par l'effet du sel sur la rigidité du film. L'intensité de l'écrantage des charges des têtes polaires d'AOT par le sel augmente progressivement, ce qui les fait se rapprocher et tend à accroître le caractère rigide du film interfacial. Des gouttelettes plus grosses ($\Leftrightarrow$ w_0 plus grand) et par conséquent plus déformables sont alors nécessaires pour que les interactions attractives soient suffisamment fortes pour que le phénomène de percolation puisse s'exprimer.

III.2.2. Limite d'incorporation d'eau

Les compositions correspondant aux points finaux des courbes de conductivité de la figure III-3, au delà desquelles les systèmes n'incorporent plus d'eau et démixtent, ont permis de définir la limite de solubilité de l'eau dans les systèmes AOT/n-décane/eau en fonction de la salinité (Tableau III-1 et figure III-4).

Salinité ($mol.L^{-1}$)	w_0 maximum	% eau maximum	Log κ ($S.cm^{-1}$)avant la limite de phase
0	43,9	30,8	-2,79
0,02	52,7	34,8	-2,83
0,04	71,7	42,1	-2,93
0,05	89,0	47,4	-2,93
0,055	97,8	50,6	-2,99
0,06	128,2	56,5	-2,99
0,07	75,0	43,2	-6,43
0,08	55,7	36,1	-6,54
0,10	40,3	29,0	-6,54
0,12	35,0	26,1	-6,45
0,20	23,3	19,1	-6,39
0,30	21,5	17,9	-6,21

***Tableau III-1** : Valeurs des quantités maximum d'eau incorporées à la limite de phase, exprimées en $w_0 = [H_2O]/[AOT]$, et conductivités correspondantes en fonction de la salinité. L'erreur maximum est de l'ordre de ± 2 sur $w_{0\,maximum}$ et de $\pm 1,2$ sur le % eau $_{maximum}$.*

La limite de phase tracée figure III-4 passe par un maximum d'incorporation d'eau pour une concentration en sel [NaCl] $\approx$ 0,06M. L'existence de ce maximum et les différences de comportements de phases de part et d'autre de celui-ci lorsqu'un excès d'eau est ajouté ont été discutées en détail dans le chapitre sur les généralité (§ I-4). Rappelons simplement que la branche ascendante de la courbe à faible salinité est contrôlée par le rayon critique R^C, tandis que la branche descendante dépend quant à elle du rayon de courbure spontanée R^0 des gouttelettes [2, 9].

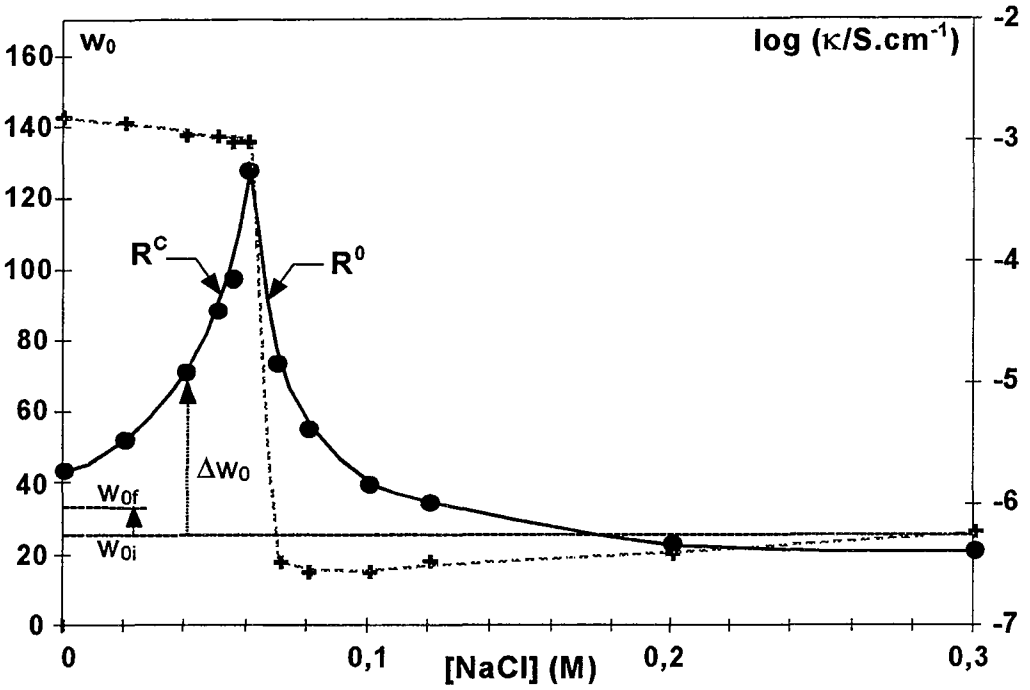


Figure III-4 : *(●) Capacité maximum de solubilisation d'eau par molécule d'AOT en fonction de la concentration en NaCl (échelle gauche), w_0 = [H_2O] / [AOT] ; (✚) Conductivité mesurée près de la limite de phase (échelle droite) ; AOT/n-décane = 25/75 ; T=25°C ; w_{0i} et w_{0f} représentent les contenus initial et final en eau dans une expérience typique au stopped-flow ; Δw_0 est la distance à la limite de phase.*

Remarque : La limite de phase apparente obtenue par la méthode de titrage (décrite dans le chapitre II § II.1.1.1.) se révèle parfois très légèrement différente de la limite thermodynamique réelle de la phase microémulsion isotrope [(2)]. En effet, une opalescence progressive est observée sous agitation lors de l'approche de la limite d'incorporation. La solution reste quasi-transparente malgré la formation d'une phase cristal liquide LC dispersée par l'agitation dans la phase isotrope et semble incorporer davantage d'eau (seulement quelques % de décalage) avant obtention d'un trouble persistant. Cette phase cristal liquide restreinte est rencontrée notamment au niveau de la limite de phase contrôlée par le rayon critique R^C et peut être caractérisée après décantation entre polariseurs croisés.

Nous avons également reporté, sur la figure III-4, les valeurs de conductivité mesurées juste avant d'atteindre la limite de phase (derniers points des courbes représentées figure III-3). La superposition des deux courbes, limite de phase et conductivités finales, démontre la corrélation quasi-parfaite qui existe entre le maximum d'incorporation d'eau et la transition systèmes percolants – systèmes non-percolants. La chute de conductivité, provoquée à ce niveau en augmentant légèrement la salinité de la phase aqueuse dispersée, est conséquente puisqu'elle porte sur trois ordres de grandeur. Notons

d'ailleurs la particularité de ces systèmes microémulsions eau dans huile compartimentés qui adoptent une attitude inhabituelle vis à vis de l'augmentation de la quantité de sel solubilisé : plus le système est salé, moins le milieu est conducteur. Nous avons par la suite tenté d'exploiter ce phénomène et la forte chute de conductivité qui l'accompagne, comme nous l'expliquerons dans le chapitre IV.

III.2.3. Mesures cinétiques

III.2.3.1. Détermination des conditions optimales d'injection par stopped-flow

Afin d'observer de la façon la plus satisfaisante possible les phénomènes que nous cherchons à étudier, nous avons optimisé les conditions expérimentales des mesures cinétiques au stopped-flow et notamment la vitesse d'injection. Ce préréglage des paramètres d'injection s'est avéré nécessaire pour plusieurs raisons :

- ① La qualité de l'état de dispersion de l'eau injectée résulte d'une situation de compromis.
  D'une part, une faible vitesse d'injection aboutit à une mauvaise dispersion. Ainsi, nous avons constaté que les expériences réalisées dans ces conditions ne permettent pas de différencier les systèmes percolants des systèmes non-percolants du point de vue cinétique, puisque les décroissances de la turbidité au cours du temps sont relativement lentes et similaires.
  D'autre part, la sélection d'une vitesse d'injection trop grande conduit à un changement d'absorbance trop rapide pour être correctement analysé par la technique du stopped-flow, la majorité du phénomène étudié n'étant plus observable.

- ② Dans le cas de systèmes à faible salinité, une concentration localement élevée d'eau, due par exemple à une dispersion grossière, peut être responsable de la formation de domaines de cristaux liquides, en accord avec la remarque faite au paragraphe précédent à propos de l'existence d'une phase cristal liquide LC au niveau de la limite d'incorporation de solutions aqueuses peu salées contrôlée par R^C. La présence de ces cristaux liquides pendant les mesures affecte de manière manifeste les cinétiques de solubilisation d'eau par les gouttelettes de microémulsion.

- ③ Enfin, l'écoulement des liquides injectés fait subir aux systèmes un cisaillement qui peut induire la formation temporaire de cristaux liquides [10].

Les différents points sont illustrés par les parties a et b de la figure III-5. Nous y avons fait varier la vitesse totale d'injection entre les limites imposées par l'appareil (étant donnés les volumes injectés) c'est-à-dire de 3 mL/s à 7 mL/s.

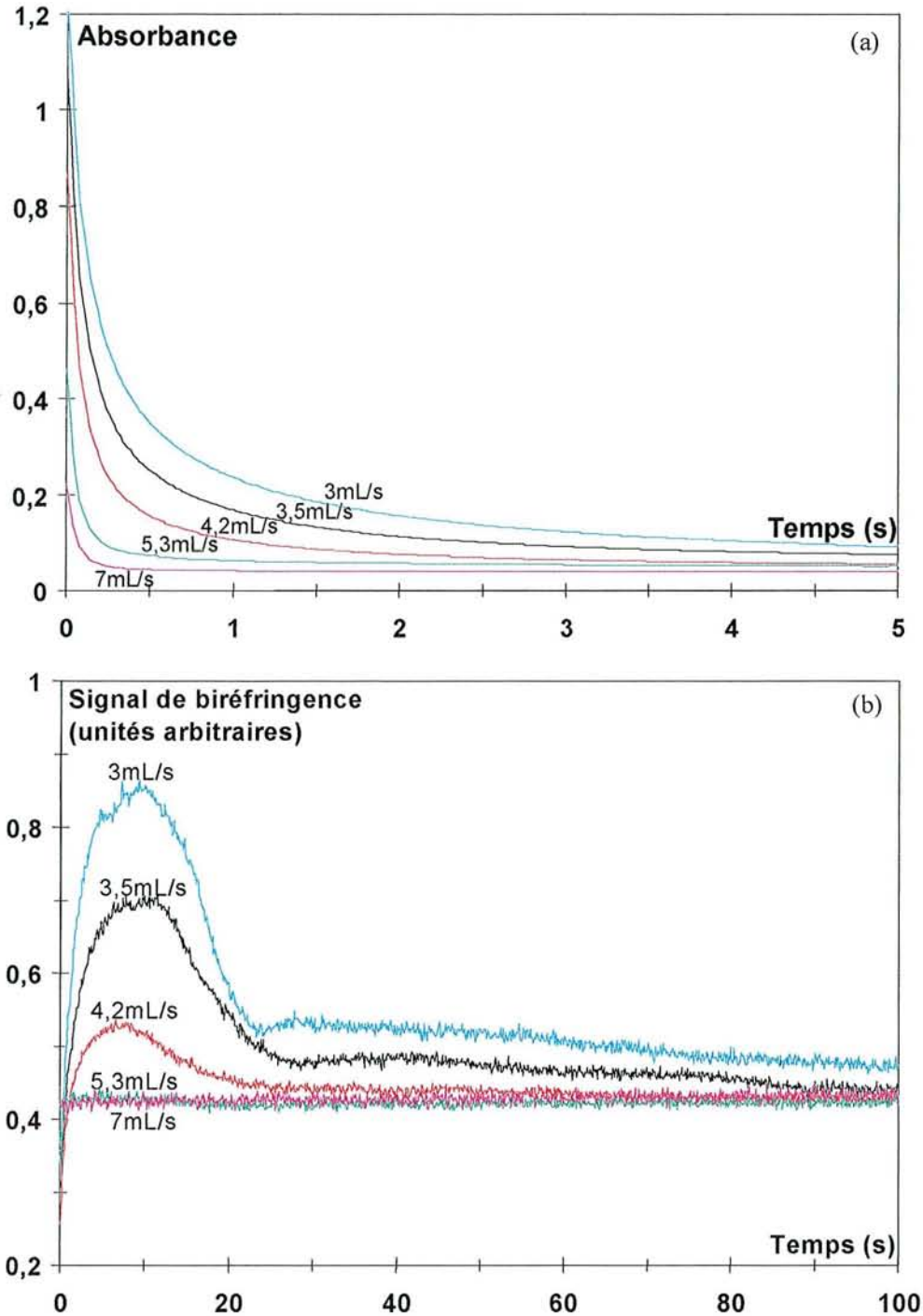


Figure III-5 : *Effet de la vitesse d'injection dans les expériences par stopped-flow (25 µL de solution aqueuse NaCl 0,02M sont mélangés rapidement à 500 µL de microémulsion à la même salinité ; w_{0i}=24,7) : v_{inj} totale 3 ; 3,5 ; 4,2 ; 5,3 ; 7 mL/s ;* ***(a)*** *signal d'absorbance (turbidité) ;* ***(b)*** *signal de biréfringence (unités arbitraires). La ligne de base différente de zéro est due à la lumière résiduelle qui passe à travers les polariseurs croisés. Cela ne traduit en aucun cas l'existence de cristaux liquides à l'équilibre.*

La figure III-5a regroupe les courbes cinétiques de variation de l'absorbance obtenues à partir d'injections de NaCl 0,02M dans un même système (microémulsion AOT/n-décane/solution aqueuse NaCl 0,02M ; w_{0i}=24,7) en variant la vitesse d'injection. Il apparaît logiquement que plus les injections sont rapides, plus les vitesses d'incorporation sont grandes, l'asymptote d'équilibre étant atteinte plus rapidement en raison d'une finesse de dispersion meilleure. Une des conséquences de ces variations cinétiques, nettement visible sur la figure III-5a, est la diminution de l'amplitude dont on dispose pour analyser les courbes lorsque les incorporations deviennent plus rapides, signifiant qu'une partie du phénomène se déroule alors dans le temps mort de l'appareil. Toutefois, même avec une vitesse d'injection de 7 mL/s, le signal d'absorbance reste suffisant pour déterminer les constantes cinétiques. Il a également été remarqué, lors de mesures annexes, que la distinction entre les cinétiques de solubilisation d'eau dans un système percolant (donc peu salé) et dans un système non-percolant (salé) contenant la même quantité d'eau est d'autant plus nette que l'injection est rapide.

La figure III-5b rend compte quant à elle de l'effet de la vitesse d'injection sur l'évolution au cours du temps de la biréfringence associée à la formation de cristaux liquides, mesurée sur le même système. Le signal de biréfringence (exprimé en unités arbitraires) est obtenu simplement en observant l'évolution de la lumière transmise à travers le système en présence de polariseurs croisés placés de part et d'autre de la cellule d'observation du stopped-flow.

Remarques :

- Les signaux de biréfringence de la figure III-5b correspondent à un système peu salé (0,02M) situé sur la branche contrôlée par R^C (figure III-4) et pour lequel il a été montré qu'à fort contenu en eau la formation de cristaux liquides était possible. Par précaution, des mesures de biréfringence identiques ont été effectuées sur un système équivalent plus fortement salé (0,08M en NaCl, sur la branche contrôlée par R^0) : dans ce cas, aucun signal de biréfringence n'a été détecté quelle que soit la vitesse d'injection.
- Un deuxième type d'expériences, non représentées ici, a consisté à mesurer la biréfringence pendant écoulement durant le temps d'injection. Elles ont mis en évidence l'existence d'une orientation durant l'injection, qui se manifeste par un signal de biréfringence d'autant plus intense que la vitesse d'injection est grande, illustrant le point ③. Cependant les grandes valeurs de v_{inj} fournissent une dispersion plus fine et cette orientation due au cisaillement cesse dès que le temps d'injection est écoulé. Elle n'empiète donc pas sur le temps d'acquisition.

Ainsi, lors de l'acquisition des données, ce que l'on observe véritablement c'est en fait la superposition de ces signaux de turbidité et de biréfringence. Si l'on compare les deux séries de courbes (III-5a et III5-b) et les échelles de temps mises en jeu, il paraît évident que, pour les vitesses d'injection les plus lentes, la formation de cristaux liquides affecte le cours des cinétiques étudiées et a pour conséquence une mauvaise reproductibilité des mesures.

Etant donné les constatations précédentes et le fait que les perturbations liées à la formation des cristaux liquides disparaissent avec une vitesse d'injection de 7 mL/s, nous avons adopté ces conditions d'injection pour toutes les expériences réalisées au stopped-flow.

III.2.3.2. Etude comparative d'un système percolant et d'un système non-percolant – Variation de la distance à la limite de phase à salinité constante.

L'effet de rapprochement de la limite de phase sur la vitesse de solubilisation d'eau a tout d'abord été étudié conjointement sur deux systèmes de concentrations en sel différentes, l'une inférieure au maximum d'incorporation et l'autre supérieure. Nous avons sélectionné les deux salinités, NaCl 0,02M et 0,08M, de sorte à travailler avec deux systèmes qui possèdent environ la même capacité d'incorporation d'eau (cf. figure III-4), mais se distinguent par leur comportement en conductivité.

La solution aqueuse est injectée à la même salinité que la phase dispersée déjà présente dans la microémulsion. Les vitesses de solubilisation d'eau sont mesurées sur chaque système, de salinité donnée et constante au cours de la mesure, défini par une valeur initiale du contenu en eau avant injection, notée $\mathbf{w_{0i}}$, et une valeur finale $\mathbf{w_{0f}}$ après incorporation. Ce type d'injections correspond à des déplacements verticaux de pas $w_{0f} - w_{0i}$ dans le domaine monophasique de la figure III-4, les courbes de conductivités de la figure III-3 étant déterminées suivant ces mêmes chemins verticaux. La notation Δw_0, qui sera souvent employée dans la suite de ce travail, représente l'intervalle entre w_{0i} au point d'injection et la valeur limite $w_{0\,max}$ qui caractérise la limite de phase du système à la même concentration en sel. Nous désignerons cette grandeur Δw_0 par l'expression **"distance à la limite de phase"**.

Dans le cas des deux systèmes envisagés ici, nous avons indiqué sur la figure III-6 la position des pas d'injection utilisés par rapport aux courbes de conductivité correspondantes. Ils couvrent le début du domaine de percolation du système peu salé NaCl 0,02M et se situent par contre dans une zone de conductivité quasi constante pour le système NaCl 0,08M.

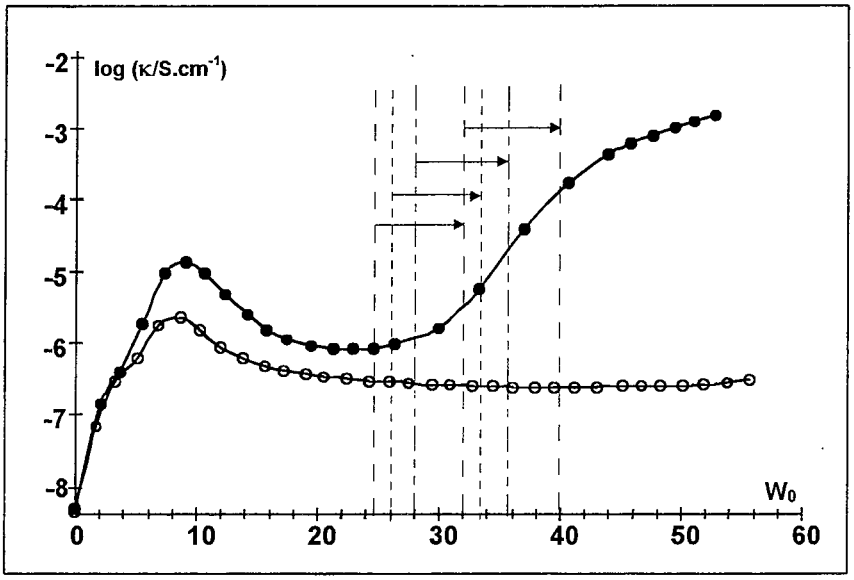


***Figure III-6** : Représentation des pas d'injection utilisés lors des mesures de cinétiques d'incorporation d'eau par les système AOT/n-décane/phase aqueuse de salinités 0,02M (●) et 0,08M (○) en NaCl en variant la distance à la limite de phase.*

Les évolutions des constantes de vitesse d'incorporation k_1 et k_2 déterminées dans ces conditions sur les deux types de systèmes en se rapprochant de la limite de phase sont tracées figure III-7. Les résultats démontrent nettement, pour les plus faibles valeurs de w_{0f}, que l'incorporation de solution aqueuse dans le système de faible salinité (0,02M) est plus rapide que dans le système plus salé (0,08M) : **k_1 (0,02M) > k_1 (0,08M)**.

Cependant, les différences de valeurs de k_1 entre systèmes percolant et non-percolant disparaissent progressivement à l'approche de la limite de phase des systèmes, les vitesses d'incorporation étant dans les deux cas ralenties mais de façon plus accentuée à 0,02 molaire en sel.

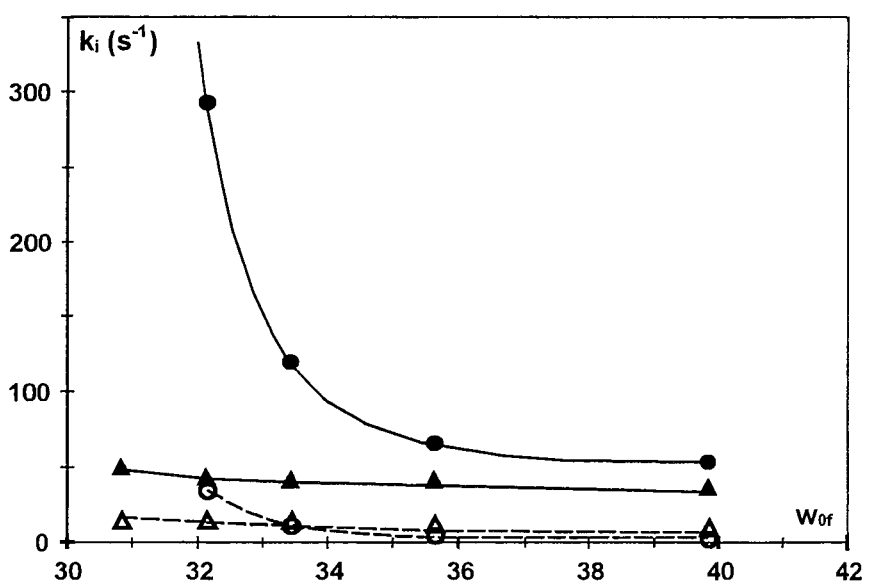


***Figure III-7** : Effet du rapprochement de la limite de phase ; variation des constantes de vitesse k_1 (symboles pleins) et k_2 (symboles ouverts) en fonction de w_{0f}; NaCl 0,02M (●, ○) et 0,08M (▲, Δ).*

La décroissance des constantes de vitesse observée dans ces expériences est en accord avec les résultats rapportés dans des travaux précédents sur la solubilisation d'huile dans des microémulsions huile dans eau [3].

Deux effets antagonistes sont à considérer pour expliquer ce comportement :

- Le rapprochement de la limite de phase rend l'incorporation de solution aqueuse supplémentaire plus difficile, les caractéristiques du film amphiphile des gouttelettes (courbure, rayon) étant de plus en plus proches de leurs valeurs limites de démixtion ⇒ favorable à une décroissance de k.
- En même temps, l'augmentation du contenu en eau rend le film plus déformable par grossissement de la taille des gouttelettes et accentue le phénomène de percolation dans le cas du système contenant NaCl 0,02M. Ce point serait plutôt propice à une accélération des vitesses d'incorporation, et ceci de manière plus prononcée pour le système percolant.

Apparemment, ce deuxième effet est supplanté par la proximité de la limite de phase qui nivelle les propriétés cinétiques d'incorporation des deux types de systèmes.

Ces résultats révèlent qu'il est impératif de prendre en compte la distance de la composition finale de la microémulsion après injection à la limite de phase dans l'étude du rôle joué par les propriétés du film amphiphile dans le processus de solubilisation.

III.2.3.3. Variation de la salinité à w_{0i} constant

Pour compléter les premiers résultats obtenus qui confortent déjà en partie nos hypothèses, des mesures de vitesses d'incorporation d'eau ont été effectuées sur toute une série de systèmes microémulsions inverses AOT/n-décane/solution aqueuse de même contenu en eau initial w_{0i}, mais de salinité variant entre 0 et 0,09 molaire en NaCl.

Ces expériences sont un moyen d'étudier conjointement l'effet de sel et l'effet de variation de la distance à la limite de phase, puisque le changement de [NaCl] à w_{0i} constant modifie par la même occasion Δw_0 (cf. figure III-4).

La figure III-8 regroupe quelques-unes des courbes cinétiques relatives à des microémulsions E/H de w_{0i}=24,7 (w_{0f}=32,1), ainsi que leurs simulations théoriques.

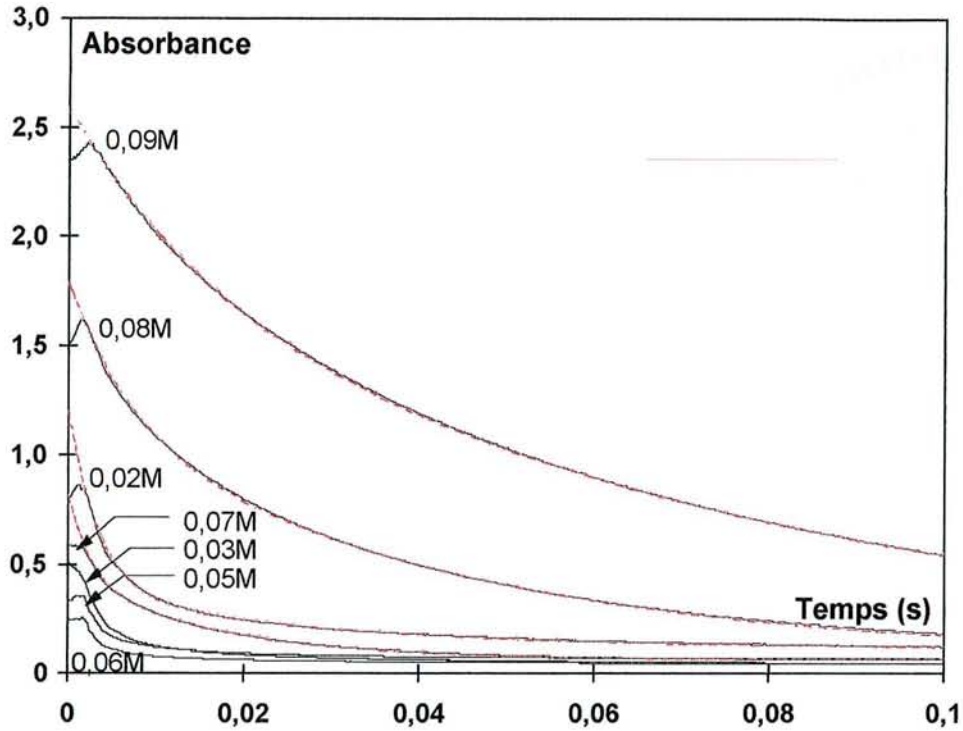


Figure III-8 : *Courbes cinétiques de changement d'absorbance (turbidité) au cours du temps à différentes concentrations en NaCl. Les lignes en pointillés sont les meilleures simulations théoriques, optimisées avec une fonction biexponentielle.* v_{inj} *= 7 mL/s ;* w_{0i}*=24,7 ;* w_{0f}*=32,1.*

Les grandeurs cinétiques déduites des simulations des signaux d'absorbance à l'aide de l'équation III-2 sont rassemblées dans le tableau III-2 :

[NaCl] (M)	$\Delta w_0 = w_{0max} - w_{0i}$	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	A_1	A_2	A_{totale}
0	19,2	205	10,5	1,134	0,407	1,541
0,02	28,0	276	48,6	0,716	0,237	0,953
0,03	35,3	486	74,9	0,640	0,140	0,780
0,04	47,0	778	93,7	0,499	0,078	0,577
0,05	64,3	752	93,2	0,617	0,073	0,690
0,06	103,5	626	89,7	0,582	0,115	0,697
0,065	65,3	475	95,8	0,251	0,119	0,370
0,07	50,3	423	61,3	0,365	0,379	0,744
0,0725	45,3	346	51,6	0,443	0,481	0,924
0,075	40,3	244	39,1	0,428	0,701	1,129
0,0775	36,3	151	31,0	0,499	0,819	1,318
0,08	31,0	150	24,6	0,579	1,117	1,696
0,085	26,3	94,3	20,9	0,611	1,275	1,886
0,09	22,3	68,0	13,6	0,660	1,848	2,508

Tableau III-2 : *Valeurs des constantes de vitesse de premier ordre* k_1 *et* k_2 *(s^{-1}) et des amplitudes correspondantes* A_1 *et* A_2*, pour l'incorporation de solutions aqueuses de salinité variable dans des microémulsions de* w_{0i}*=24,7 et* w_{0f}*=32,1.* $A_{totale} = A_1 + A_2$*. L'erreur sur les constantes de vitesse est de l'ordre de ± 10%.*

D'importantes variations de l'amplitude des signaux accompagnent les changements de salinité. Elles correspondent à des vitesses plus ou moins grandes et signifient, dans le cas de faibles amplitudes,

que le processus est rapide et se déroule en partie pendant le temps de mélange. Nous remarquons également que, l'amplitude A_1 du processus rapide est plus grande que celle du processus lent A_2, tant que la concentration en sel est inférieure ou très proche du maximum de solubilisation (0,06M en NaCl). Après ce maximum, A_2 dépasse A_1 et l'écart s'accentue avec l'augmentation de la concentration en sel. Cette analyse numérique ne fait que confirmer ce que l'on pouvait déjà observer sur les courbes cinétiques :

- Pour les systèmes percolants (salinité ≤ 0,06M NaCl), les courbes d'absorbance, nettement bimodales, suivent à leur début une décroissance très rapide sur la majorité de l'amplitude du signal, puis rejoignent lentement l'asymptote finale sur une faible amplitude.
- Pour les systèmes non-percolants (salinité > 0,06M NaCl), la décroissance de l'absorbance est plus régulière même si l'analyse des courbes nécessite encore un traitement biexponentiel.

En ce qui concerne les vitesses d'incorporation proprement dites, la figure III-9 fournit une représentation adéquate des résultats. Elle permet de comparer les valeurs de k_1 entre systèmes percolants et non-percolants, à Δw_0 équivalent, c'est-à-dire en s'affranchissant des problèmes de distance à la limite de phase. De plus, elle montre clairement les effets de Δw_0 sur les cinétiques d'incorporation.

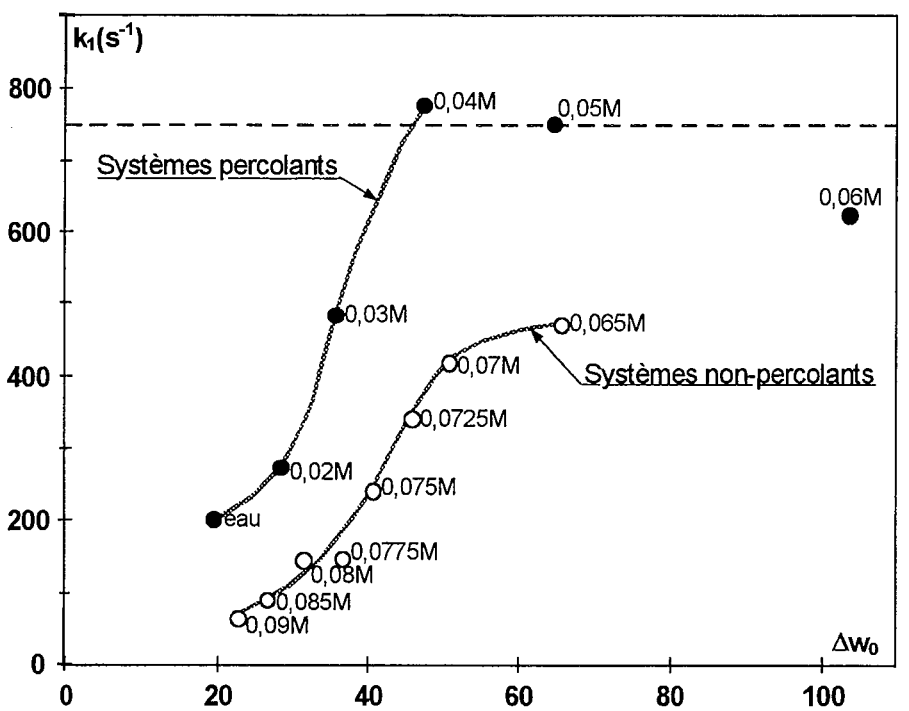


Figure III-9 : *Constantes de vitesse de premier ordre k_1 (s^{-1}) en fonction de Δw_0 ($\Delta w_0 = w_{0\,max} - w_{0i}$) à différentes concentrations en NaCl. Les pointillés horizontaux indiquent la limite approximative de validité des mesures au stopped-flow.*

Remarque : Avant toute discussion des résultats, notons que les valeurs de k_1 supérieures à 750 s^{-1} sont à considérer avec certaines réserves, puisqu'on atteint alors les limites de résolution de l'appareil de stopped-flow, en s'approchant du temps nécessaire au mélange. Nous pouvons simplement dire dans ce cas que la vitesse d'incorporation est très rapide et certainement supérieure à 750 s^{-1}. Pour ce qui concerne le résultat relatif à la concentration 0,06M, la précision est faible en raison de la petitesse du signal observé (cf. figure III-8).

A cette restriction près, nous pouvons facilement décrire sur la figure III-9 deux courbes distinctes : une courbe supérieure reliant les systèmes percolants à faible salinité et une courbe inférieure qui correspond quant à elle aux systèmes non-percolants plus salés.
La différence des propriétés du film amphiphile des gouttelettes dans ces deux cas est donc clairement mise en évidence par les mesures cinétiques dans lesquelles le paramètre de distance à la limite de phase est contrôlé. En effet, à Δw_0 comparable, quelle qu'en soit la valeur, les vitesses d'incorporation d'eau dans les systèmes percolants sont supérieures à celles dans les systèmes non-percolants.
De plus, comme nous l'avions précédemment constaté lors de l'augmentation du contenu en eau w_{0i} dans les deux systèmes de salinités 0,02M et 0,08M, plus on se rapproche de la limite de phase (faibles valeurs de Δw_0 sur la figure III-9), plus l'influence de ce paramètre Δw_0 nivelle les différences observées entre les deux types de systèmes.

Ainsi, les constantes de vitesse k_1 les plus rapides sont obtenues avec les systèmes à la fois percolants et éloignés de leur limite de solubilisation d'eau (NaCl 0,04M, 0,05M et 0,06M).
Les microémulsions à plus faible salinité (NaCl 0,02M et 0,03M) ou sans sel subissent la compétition entre la percolation qui facilite l'incorporation et la proximité de la limite de phase qui la freine.
Enfin, à salinité supérieure à 0,065M, l'inexistence de l'état percolant et le rapprochement de la limite de phase ont des effets conjoints qui tendent à réduire progressivement les vitesses d'incorporation de solutions aqueuses.

III.2.3.4. Mesures des vitesses de solubilisation à l'aide d'une cellule agitée

Une confirmation des observations précédentes a été obtenue par des expériences complémentaires de mesures des vitesses de solubilisation de phases aqueuses par les microémulsions E/H à l'aide d'un dispositif différent consistant à injecter une quantité préprogrammée d'eau salée dans une cellule agitée (cf. § II.2.2.). Les deux systèmes modèles AOT/n-décane/eau salée de salinités 0,02M et 0,08M, précédemment choisis pour la quasi égalité de leurs limites de saturation en eau $w_{0\,max}$, sont à nouveau utilisés. Les incorporations correspondent ici à un trajet de w_{0i}=32,1 à w_{0f}=39,8.

Les constantes d'incorporation de premier ordre mesurées ainsi pour différentes vitesses d'agitation sont représentées figure III-10.

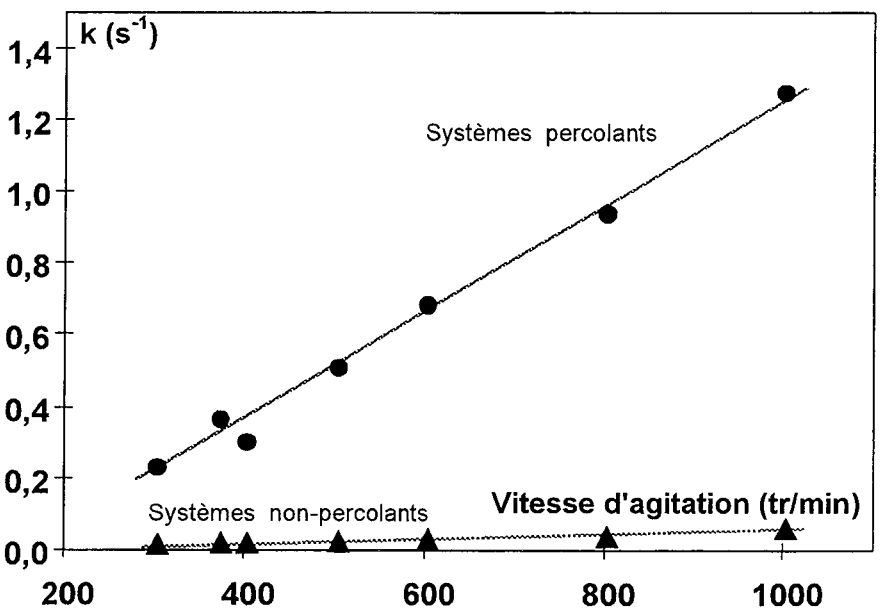


***Figure III-10** : Expériences d'injections dans une cellule agitée : constantes de vitesse de premier ordre k (s^{-1}) en fonction de la vitesse d'agitation.* (●) *NaCl 0,02M ;* (▲) *NaCl 0,08M ;* w_{0i}=32,1 ; w_{0f}=39,8 ; *AOT/n-décane=25/75 ; T=25°C.*

Encore une fois, les résultats démontrent que la vitesse d'incorporation d'eau est nettement plus rapide dans le système percolant, dont le film des gouttelettes est flexible, que dans le système non-percolant à interfaces rigides.

Comme nous l'avions signalé auparavant, l'hydrodynamique du dispositif de mélange joue un rôle primordial et les vitesses mesurées ici n'ont rien à voir avec celles obtenues précédemment par stopped-flow. Ceci illustre bien la nécessité d'effectuer les comparaisons dans des conditions identiques.

La vitesse d'incorporation d'eau augmente dans les deux cas avec l'accélération de l'agitation qui disperse d'autant mieux et plus vite la phase injectée. Cependant, l'efficacité de l'agitation se répercute de manière plus importante dans le premier cas, percolant, pour lequel la constante k augmente d'un facteur 6 quand la vitesse d'agitation passe de 300 à 1000 tr/min, alors que le facteur n'est que de 3 dans le deuxième cas, non-percolant.

III.3. Effet de l'addition de polymères hydrosolubles

Nous avons tenu à modifier les propriétés du film amphiphile des gouttelettes de microémulsion à l'aide d'autres solutés afin de s'assurer que les observations faites avec le sel NaCl sont bien dues à l'effet de la rigidification du film amphiphile sur le processus d'incorporation d'eau et de détecter d'éventuelles nuances de comportements.

La solubilisation de polymères hydrosolubles, notamment de poly(éthylène glycols) PEG, dans les poches d'eau des microémulsions E/H est connue pour diminuer les interactions attractives entre gouttelettes [11-14] par adsorption à l'interface et pour augmenter la rigidité du film. Du moins, ceci est-il vrai pour des chaînes polymériques plus petites que les gouttelettes de microémulsion. Dans le cas contraire, la situation est compliquée par la formation de clusters de gouttelettes liées entre elles par les chaînes des polymères [13].Conscients de ce problème, nous avons travaillé avec le PEG 2000 et le PEG 10 000 dont la taille est adaptée à notre étude.

III.3.1. Caractérisation conductimétrique des systèmes

En suivant une démarche identique à celle employée précédemment pour le sel, les courbes d'évolution de la conductivité au cours de l'incorporation d'eau dans le système AOT/n-décane (25/75) ont été déterminées pour plusieurs pourcentages massiques de PEG 2000 (5, 10, 15 et 20%) et de PEG 10 000 (5%) solubilisé dans la solution titrante (Figure III-11).

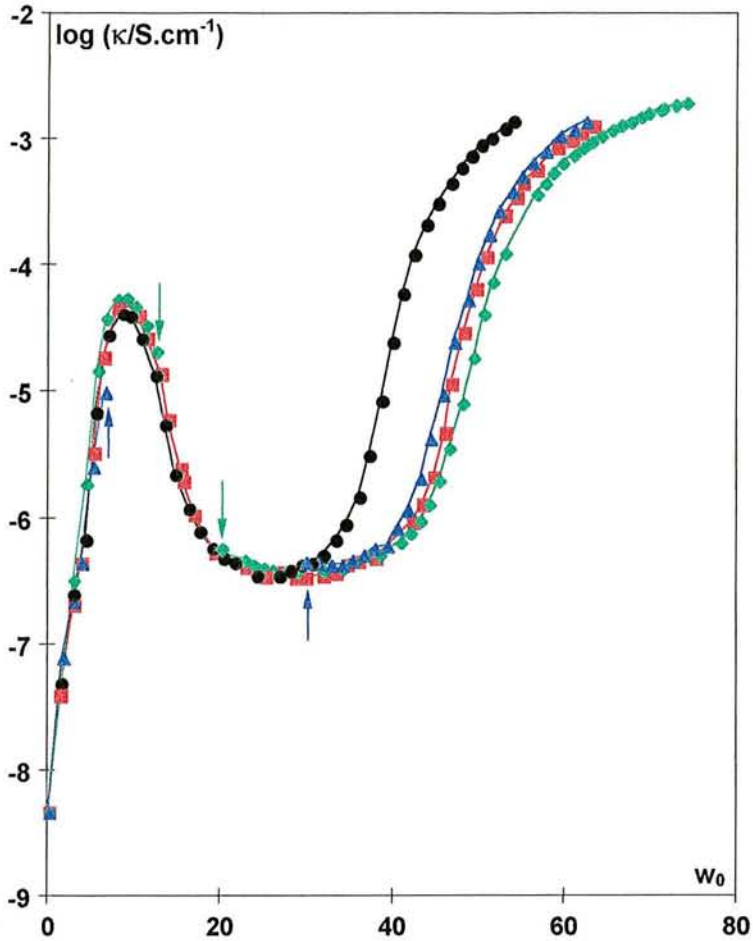


Figure III-11 : *Titrages conductimétriques dans le domaine monophasique d'existence des microémulsions E/H à différentes concentrations massiques en PEG : PEG 2000, 5% (●), 10% (■),15% (◆) ; PEG 10 000, 5% (▲). Les flèches indiquent les limites d'interruption de solubilité pour le PEG 2000 15% (↓↓) et pour le PEG 10 000 5% (↑↑). T=25°C.*

Les courbes de titrages conductimétriques adoptent une évolution classique en trois parties que nous avons précédemment décrite. Cependant, deux faits importants les distinguent de celles obtenues en présence de sel :

- En aucun cas l'addition de quantités croissantes de polymère n'aboutit à un comportement de sphères dures des gouttelettes de microémulsion. En effet, tous les systèmes observés sont percolants quelle que soit la concentration de polymères ajoutée (une courbe similaire, non représentée sur la figure III-11, a été obtenue avec 20% massiques de PEG 2000). Toutefois, l'augmentation de la concentration de PEG ou encore de la masse molaire du polymère (passage du PEG 2000 au PEG 10 000) repousse l'apparition du seuil de percolation, ce qui traduit bien une certaine rigidification du film de tensioactifs recouvrant les gouttelettes, qui deviennent moins interactives.

♦Une deuxième particularité qui intervient pour les systèmes relativement concentrés en PEG 2000 (15% et 20%) est l'existence d'une interruption de solubilité de la phase aqueuse ajoutée dans le système, qui survient généralement avant le seuil de percolation. Ce phénomène a déjà été mentionné dans des travaux précédents de Lang *et al* [11] et se manifeste dès un pourcentage massique de 5% de PEG 10 000. Il peut être illustré très schématiquement comme résultant d'une modification des limites de phase par rapport à la figure III-1 (Figure III-12) :

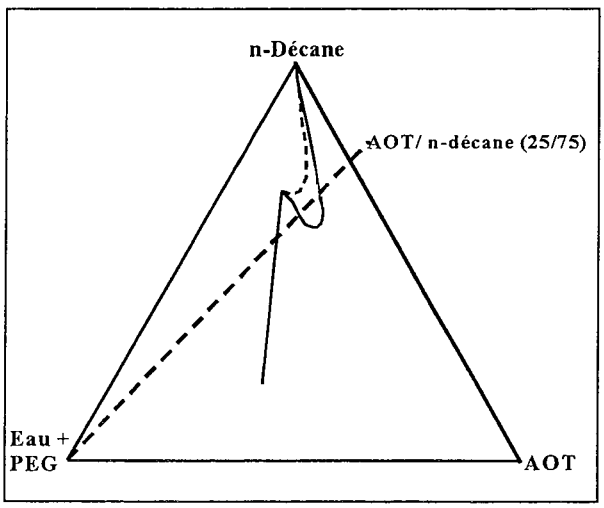


***Figure III-12** : Représentation schématique des modifications de la limite de phase lorsque la concentration en PEG dans l'eau augmente ; (-----) limite de phase à faible concentration en PEG ; (——) limite de phase à forte concentration en PEG, coupée lors de l'incorporation d'eau le long de la ligne AOT/n-décane = 25/75.*

III.3.2. Limite d'incorporation d'eau

La limite d'incorporation d'eau dans le système AOT/n-décane (25/75), déduite des derniers points des courbes de conductivité de la figure III-11, est portée figure III-13 en fonction du pourcentage massique de PEG 2000 solubilisé dans la solution aqueuse injectée.

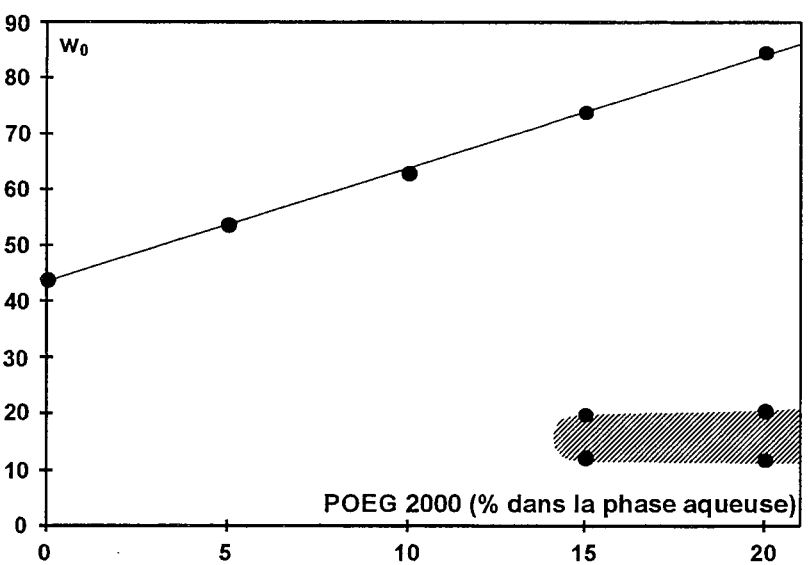


***Figure III-13** : Capacité maximum de solubilisation d'eau par molécule d'AOT en fonction de la concentration en PEG 2000 ; $w_0 = [H_2O]/[AOT]$; AOT/n-décane=25/75 ; T=25°C. Le domaine de composition hachuré indique approximativement la zone d'interruption de solubilité.*

L'allure de la limite de phase, contrairement à celle obtenue en présence de sel, ne présente pas de maximum de solubilisation d'eau et ceci apparaît cohérent avec le comportement observé en conductivité. La capacité d'incorporation croît régulièrement quand on augmente la concentration de polymère présente en phase aqueuse. On peut considérer que la variation de $w_{0\,max}$ est qualitativement similaire à la branche ascendante de la courbe figure III-4, relative aux systèmes percolants dont la stabilité thermodynamique est contrôlée par R^C.

III.3.3. Mesures cinétiques

Les vitesses de solubilisation de phases aqueuses sont mesurées après injection d'eau contenant du PEG 2000 de concentration choisie dans une microémulsion inverse de même concentration en polymère de w_{0i}=35 (au delà de la zone de non miscibilité et au début de la percolation).

Les courbes cinétiques enregistrées pour les trois pourcentages massiques de PEG 2000 considérés (5, 10 et 15%) sont présentées figure III-14. On y remarque déjà une progression régulière des cinétiques suivant l'ordre croissant des concentrations en PEG.

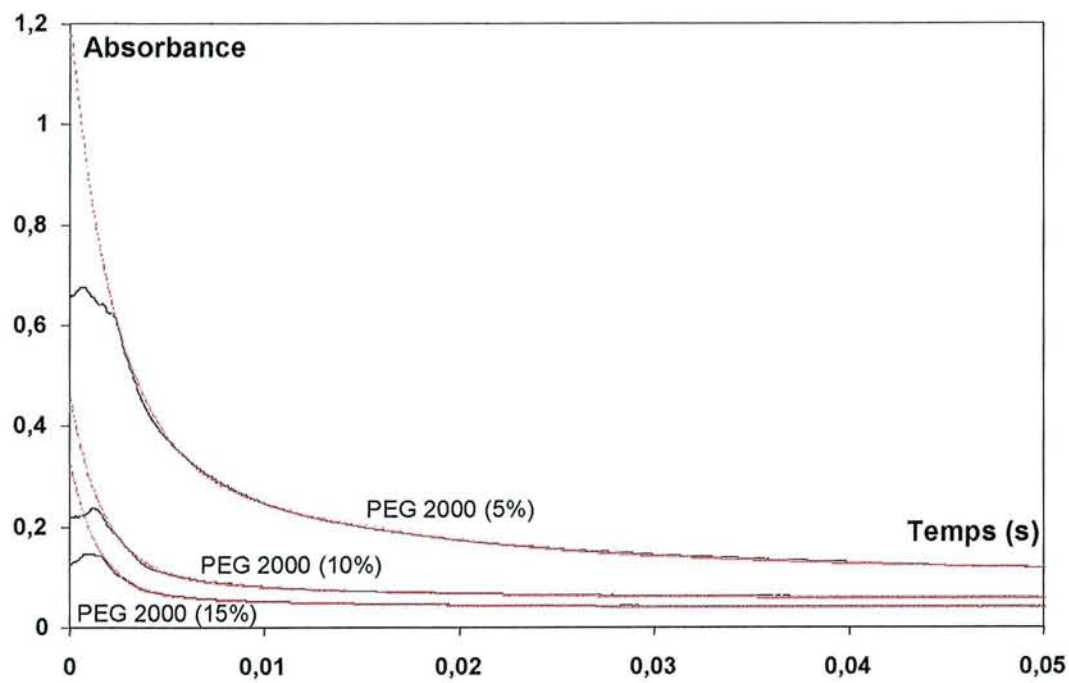


Figure III-14 : *Courbes cinétiques de changement d'absorbance (turbidité) au cours du temps à différentes concentrations en PEG 2000. Les lignes en pointillés sont les meilleures simulations théoriques, optimisées avec une fonction biexponentielle.* v_{inj} *= 7 mL/s ;* w_{0i}*=35.*

Les décroissances de l'absorbance au cours de l'incorporation des différentes phases aqueuses sont à nouveau simulées le plus correctement par des fonctions biexponentielles d'où sont tirées les valeurs de constantes de premier ordre k_1 et k_2 , répertoriées dans le tableau III-3 et tracées figure III-15.

% PEG 2000 en phase aqueuse	$\Delta w_0 = w_{0max} - w_{0i}$	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	A_1	A_2	A_{totale}
0 %	8,9	205	10,5	1,134	0,407	1,541
5 %	18,9	482	74,1	0,953	0,246	1,199
10 %	28,2	672	90,7	0,408	0,056	0,464
15 %	39,0	712	85,0	0,263	0,030	0,293

Tableau III-3 : *Valeurs des constantes de vitesse de premier ordre k_1 et k_2 (s^{-1}) et des amplitudes correspondantes A_1 et A_2, pour l'incorporation de solutions aqueuses de concentration en PEG 2000 variable dans des microémulsions de $w_{0i}=35$. $A_{totale} = A_1 + A_2$. L'erreur sur les constantes de vitesse est de l'ordre de ± 10%.*

L'amplitude du changement d'absorbance associé à l'étape la plus rapide A_1 est toujours supérieure à celle de l'étape lente A_2. L'écart entre A_1 et A_2 a même tendance à s'accentuer avec la concentration en PEG puisque le rapport A_1/A_2 croît de 3,9 (± 0,7) à 8,7 (± 0,5) quand le pourcentage de PEG 2000 passe de 5 % à 15 %. Cependant, dans le même temps, l'amplitude totale du processus décroît progressivement étant donné que la dissolution de la phase aqueuse injectée dans la microémulsion est de plus en plus rapide.

En effet, la constante de vitesse k_1 (et k_2, à moindre échelle) augmente continûment avec le pourcentage massique de PEG 2000, atteignant des valeurs très élevées, de l'ordre de 700 s^{-1} pour 10 % et 15 %.

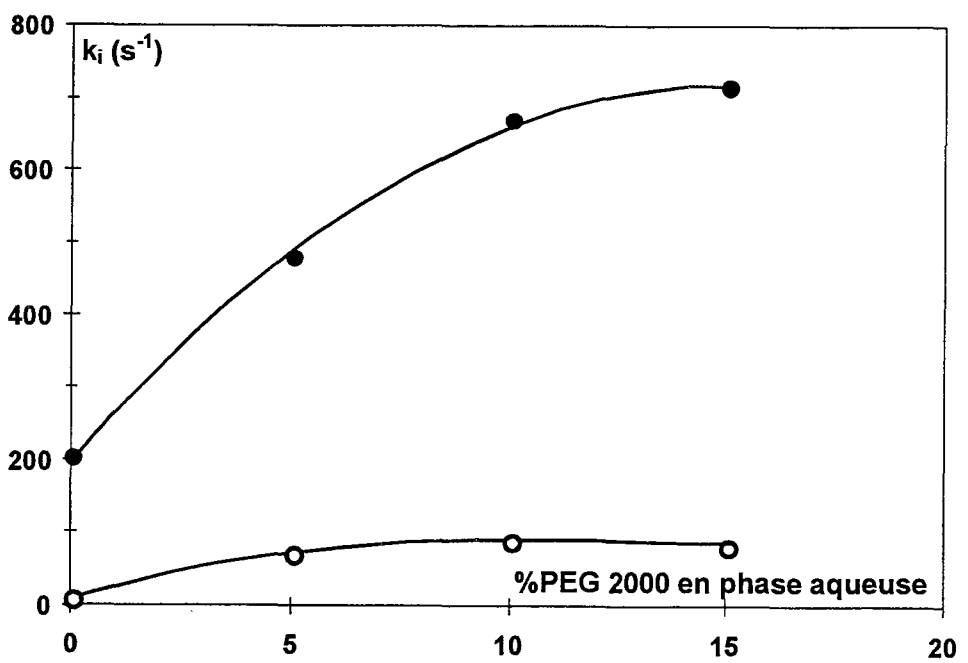


Figure III-15 : *Constantes de vitesse de premier ordre k_1 (●) et k_2 (○) en fonction du pourcentage massique de PEG 2000 en phase aqueuse. AOT/n-décane=25/75 ; $w_{0i}=35$; T=25°C.*

Comme nous l'avions déjà supposé puis confirmé dans le cas de l'addition de sel, il existe certainement ici aussi une compétition entre les effets de la rigidité du film amphiphile d'une part et de la distance à la limite de phase d'autre part. Le second effet est manifestement prédominant, comme l'illustre l'allure de la courbe de variation de k_1 en fonction de la concentration en PEG 2000 (Figure III-15) qui est sensiblement parallèle à l'évolution de $w_{0\,max}$ (Figure III-13). En effet, le retard de percolation observé en conductivité lorsqu'on ajoute du polymère aurait pu se traduire par un ralentissement de la vitesse de solubilisation si tous les autres paramètres étaient invariants.

Les fortes valeurs de k_1 mesurées sont compatibles avec le fait que les systèmes sont tous percolants.

Remarque : Les injections sont réalisées à partir de systèmes de w_{0i}=35, aboutissant à des valeurs de $w_{0f} \approx 42$. Si l'on superpose ces pas d'injection aux courbes de conductivité de la figure III-11, on remarque que le phénomène de percolation est déjà bien prononcé dans le cas du PEG 2000 à 5% alors qu'il a à peine ou pas débuté en ce qui concerne le PEG 2000 10% et 15%. Or des vitesses d'incorporation rapides sont mesurées également sur ces derniers systèmes. Cela montre que la fluidité du film est effective même avant le seuil de percolation.

Notons qu'à distances de la limite de phase Δw_0 équivalentes, la vitesse de solubilisation de phase aqueuse dans les systèmes percolants est plus rapide lorsque l'eau contient des polymères hydrosolubles que lorsqu'elle contient des sels.

III.4. Effet de l'addition d'alcools linéaires

L'ajout d'alcools, qui en s'intercalant entre les molécules de tensioactifs à l'interface des gouttelettes jouent un rôle de co-tensioactif, est un autre moyen de changer les propriétés physiques du film amphiphile [9, 15]. En effet, ces molécules sont connues pour agir sur la rigidité de l'interface, en modifiant compacité et courbure, de manières différentes selon la longueur de chaîne de l'alcool linéaire. On considère généralement que les chaînes courtes favorisent les interactions entre gouttelettes en rendant l'interface irrégulière par juxtaposition de queues hydrocarbonées de longueurs différentes (celles de l'AOT et de l'alcool). A l'inverse, les chaînes longues ont tendance à rigidifier l'interface en se repliant notamment le long de la surface externe du film d'AOT recouvrant les gouttelettes.

Nous avons donc varié les alcools linéaires utilisés du butan-1-ol (C_4) au décan-1-ol (C_{10}) et observé leurs effets sur la vitesse du processus d'incorporation d'eau dans les microémulsions inverses à base d'AOT.

Pendant cette étude, le rapport [alcan-1-ol]/[AOT] a été maintenu constant, égal à 0,5 en référence à des travaux antérieurs [9].

III.4.1. Caractérisation conductimétrique des systèmes

La modification des propriétés du film amphiphile des gouttelettes en présence d'alcools, traduite par leur comportement en conductivité, est illustrée figure III-16 pour les différents systèmes envisagés.

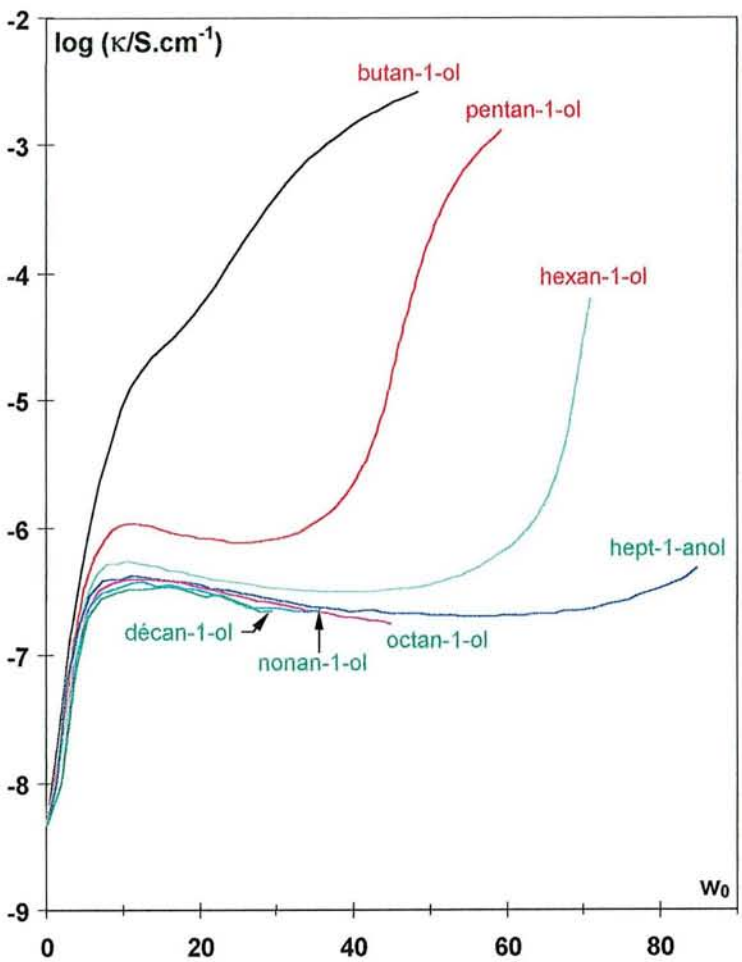


Figure III-16 : *Titrages conductimétriques dans le domaine monophasique d'existence des microémulsions E/H pour différentes longueurs de chaînes d'alcools : logκ (S.cm^{-1}) = f(w_0) ; T=25°C ; AOT/n-décane = 25/75.*

➢ Pour les alcools linéaires à chaînes courtes, du butanol à l'hexanol, les gouttelettes présentent le phénomène de percolation. Dans ces systèmes, comme précédemment lorsqu'on augmentait le contenu en sel ou en polymère, pour une même valeur de w_0 les interactions intergouttelettes sont de moins en moins prononcées de l'alcool en C_4 à l'alcool en C_6, puisque le seuil de percolation recule. Par contre, la différence se situe au niveau de la valeur de conductivité mesurée avant la limite de phase (dernier point des courbes) qui décroît du butanol à l'hexanol alors qu'elle est environ constante, aux alentours de 10^{-3} $S.cm^{-1}$ pour les systèmes peu salés ou contenant des polymères. Ceci pourrait traduire une diminution de la portée de l'interconnexion entre gouttelettes percolantes, liée à une tendance des alcools à défavoriser la formation d'amas de gouttelettes étendus (clustering), d'autant plus forte que la chaîne est longue [15].

➢ En présence d'alcools de chaînes allant de C_8 à C_{10}, les gouttelettes se comportent en sphères dures étant donné que plus aucune percolation de conductivité n'est détectée. Cependant, l'addition d'un excès d'eau ne conduit malheureusement pas dans ces cas à la formation d'un système Winsor II, ce qui a compliqué la détermination de la limite d'incorporation d'eau en présence d'octanol, de nonanol et de décanol, comme nous l'expliquerons au paragraphe suivant.

➢ Enfin, le cas de l'heptanol est intermédiaire puisque l'augmentation de la conductivité avant le point final du titrage existe mais est minime. Il correspond à la situation de transition entre systèmes percolants et non-percolants. La longueur de chaîne en C_7 n'est pas quelconque mais au contraire, comme un fait exprès, tout à fait comparable à l'encombrement de l'AOT lui-même (cf. § II.1.1.1.).

III.4.2. Limite d'incorporation d'eau

La figure III-17 montre la variation de la limite d'incorporation d'eau dans les microémulsions inverses suivant la longueur de chaîne des alcools linéaires ajoutés au système.

Elle présente un maximum de solubilisation d'eau, comme on pouvait s'y attendre, pour le système contenant de l'heptan-1-ol, qui correspond, comme dans le cas du sel, au passage de systèmes percolants contrôlés par R^C à des systèmes non-percolants dont la stabilité dépend de R^0.

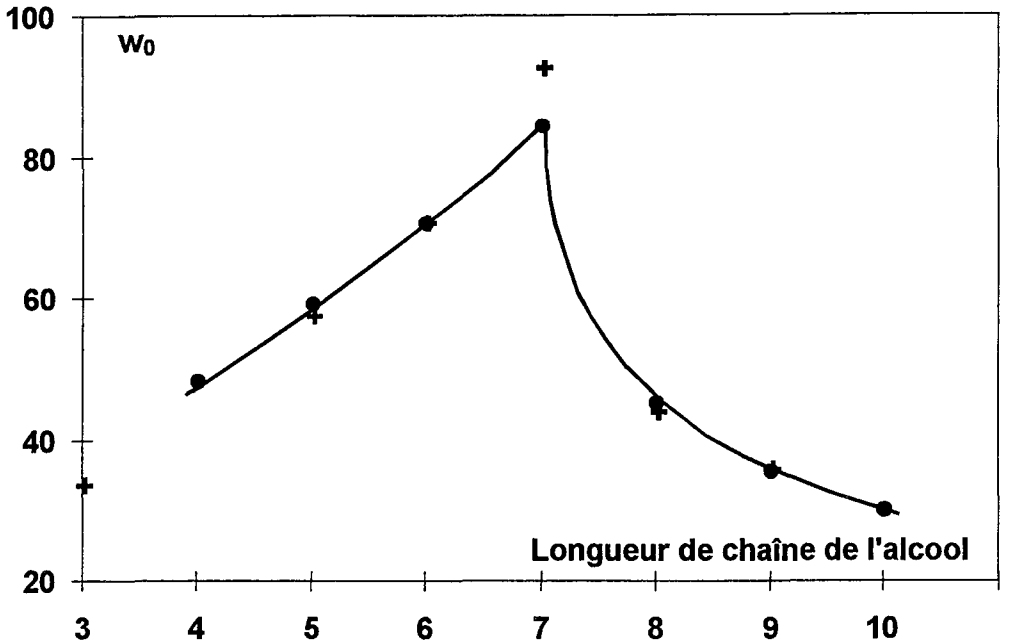


***Figure III-17** : Capacité maximum de solubilisation d'eau par molécule d'AOT en fonction de la longueur de chaîne de l'alcool avec [alcan-1-ol]/[AOT]=0,5 : nos résultats à 25°C (●), ceux de Hou et Shah [9] à température ambiante (✚).*

Des résultats similaires, déduits d'expériences à température ambiante, ont été fournis par Hou et Shah [9]. Nos valeurs de $w_{0\,max}$ ont quant à elles été déterminées à 25°C (cf. tableau III-4), la connaissance de la limite de phase exacte à la même température que celle utilisée pour les mesures cinétiques étant indispensable à la réalisation correcte de nos expériences par stopped-flow.

Co-tensioactif	Nombre de C dans la chaîne	% eau maximum	$w_{0\,max}$ (nos résultats à 25°C)	$w_{0\,max}$ (Hou et Shah)	Log κ ($S.cm^{-1}$) avant la limite de phase
propan-1-ol	3			34,1	
butan-1-ol	4	32,4	48,3		-2,57
pentan-1-ol	5	36,9	59,3	57,8	-2,87
hexan-1-ol	6	41,1	70,8	71,1	-4,20
heptan-1-ol	7	43,4	84,7	93,0	-6,31
octan-1-ol	8	30,7	45,3	44,4	-6,74
nonan-1-ol	9	25,8	35,7	36,3	-6,64
décan-1-ol	10	22,6	30,2		-6,65

***Tableau III-4** : Valeurs des quantités maximum d'eau incorporées à la limite de phase et conductivités correspondantes en fonction de la longueur de chaîne du co-tensioactif alcoolique. L'erreur maximum est de l'ordre de ± 1,7 sur $w_{0\,maximum}$ et de ± 0,8 sur le % eau $_{maximum}$.*

Toutefois, il faut préciser que ,dans le cas de l'octan-1-ol, du nonan-1-ol et du décan-1-ol, la méthode de titrage précédemment décrite (§ II.1.1.1.) n'a pas suffi à fixer de manière précise la valeur de $w_{0\,max}$. La limite de phase, qui n'est pas nette, est dépassée sous agitation et le mélange très légèrement opalescent décante au repos sans pour autant former de système Winsor II. La limite d'incorporation d'eau pour ces trois systèmes n'a pu être obtenue que par la préparation d'une série

de tubes tests de contenus en eau croissants, conservés plusieurs jours à 25°C et par la vérification du nombre de phases présentes dans chacun d'eux après équilibration. La limite de phase recherchée correspond à la composition (contenu en eau de la microémulsion) pour laquelle on passe juste d'un système monophasique à un système polyphasique après décantation. Les résultats issus de cette méthode coïncident de manière très satisfaisante avec ceux cités dans la littérature par les auteurs précédents [9] (cf. tableau III-4 et figure III-17).

III.4.3. Mesures cinétiques

La solubilité des alcools dans l'eau étant faible, du moins à partir d'une certaine longueur de chaîne, les mesures des vitesses d'incorporation ont été réalisées par injection d'eau pure dans des systèmes microémulsions inverses AOT/n-décane/alcool/eau en partant d'un w_{0i}=25 pour aboutir à w_{0f}=32,6.

Les courbes cinétiques de décroissance de l'absorbance acquises par stopped-flow en présence de toute la série des alcan-1-ols du butanol au décanol sont superposées figure III-18.

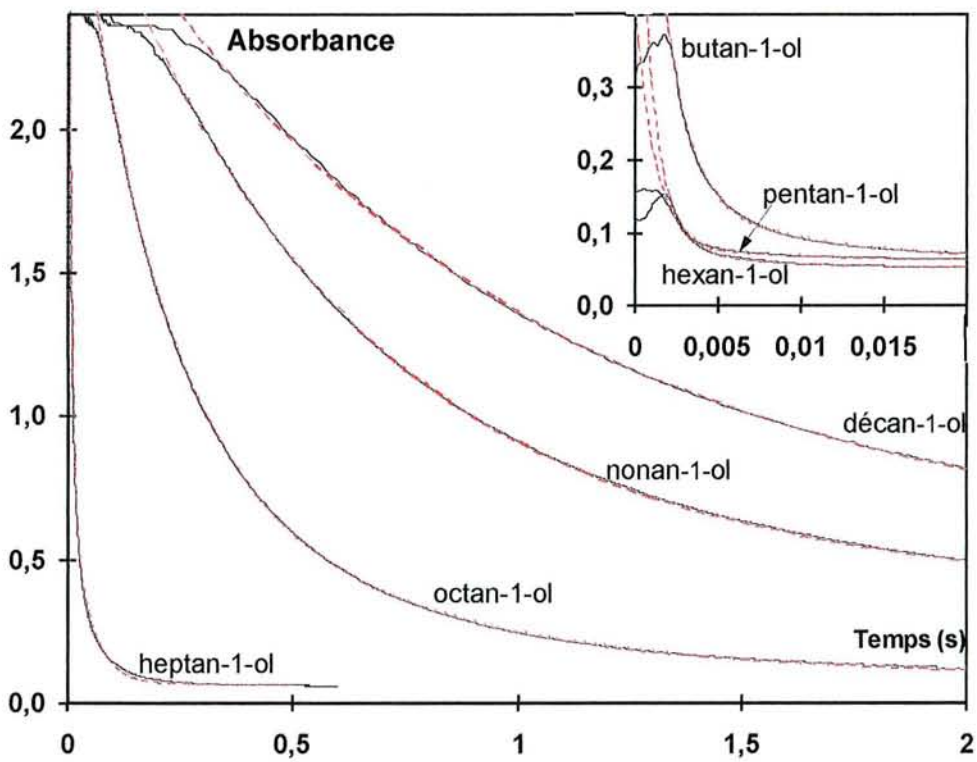


Figure III-18 : *Courbes cinétiques de changement d'absorbance (turbidité) au cours du temps, pendant la solubilisation d'eau dans des microémulsions contenant des alcools de longueurs de chaînes variables. Les lignes en pointillés sont les meilleures simulations théoriques, optimisées avec une fonction biexponentielle.* v_{inj} *= 7 mL/s ;* w_{0i}*=25 ;* w_{0f}*=32,6.*

L'analyse biexponentielle de ces courbes en fonction du temps aboutit à la détermination des constantes de vitesse de premier ordre k_1 et k_2, rassemblées dans le tableau III-5 avec les autres données.

Nombre de C dans la chaîne de l'alcool	$\Delta w_0 = w_{0max} - w_{0i}$	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	A_1	A_2	A_{totale}
4	23,3	638	110	0,941	0,111	1,052
5	34,3	972	101	0,548	0,026	0,574
6	45,8	851	112	0,702	0,030	0,732
7	59,7	134	21,3	2,332	0,750	3,082
8	20,3	5,6	1,9	2,087	0,904	2,991
9	10,7	1,65	0,26	2,394	0,457	2,851
10	5,2	1,04	0,063	2,354	0,464	2,818

Tableau III-5 : *Valeurs des constantes de vitesse de premier ordre k_1 et k_2 (s^{-1}) et des amplitudes correspondantes A_1 et A_2, pour l'incorporation d'eau dans des microémulsions E/H contenant des alcools de longueur de chaîne variable. $w_{0i}=25$ et $w_{0f}=32,6$. $A_{totale} = A_1 + A_2$. L'erreur sur les constantes de vitesse est de l'ordre de ± 10%.*

L'amplitude A_1 associée à k_1 est encore une fois systématiquement plus importante que l'amplitude A_2 du processus le plus lent : en effet, le rapport A_1/A_2 est au moins de 2,3 (pour l'octanol), mais A_1 peut atteindre des valeurs jusqu'à 20 fois plus grandes que A_2 (dans le cas du pentanol et de l'hexanol).

L'observation des valeurs de k_1 fait apparaître de manière flagrante une très nette distinction entre systèmes percolants et non-percolants, beaucoup plus importante que celle remarquée en présence de sel NaCl.

- De très grandes valeurs de k_1 sont obtenues avec les alcools à chaînes courtes : 638, 972, et 851 s^{-1} respectivement pour le butanol, le pentanol et l'hexanol. Il faut rappeler ici que la précision des déterminations par stopped-flow devient incertaine quand la constante de vitesse est supérieure à environ 750 s^{-1}. Cette remarque peut par exemple expliquer que le système contenant l'hexanol possède une vitesse d'incorporation d'eau inférieure à celle du système avec le pentanol, alors qu'il est plus éloigné de sa limite de phase. Une autre raison pourrait provenir de la plus faible intensité de la conductivité mesurée à la fin du titrage en présence d'hexanol, traduisant un phénomène de percolation moins étendu.

- A l'inverse, de très petites constantes de vitesse k_1 sont mesurées sur les systèmes avec les alcools de longueurs de chaîne allant de C_8 à C_{10}.

♦ Enfin, une valeur intermédiaire de 134 s^{-1} est déterminée dans le cas de l'heptanol pour lequel le système n'est déjà presque plus percolant mais possède la plus forte capacité d'incorporation d'eau (maximum de la courbe limite de phase de la figure III-17) et donc le plus fort Δw_0.

Etant conscients du fait que la distance à la limite de phase Δw_0 pour w_{0i} donné dépend de la nature de l'alcool (figure III-17), il nous semble néanmoins évident que les énormes écarts observés pour k_1 entre systèmes percolants et non-percolants sont nettement plus marqués que s'ils étaient dus à un simple effet de cette limite de phase (cf. figure III-7). La vitesse de solubilisation d'eau dans ces systèmes est donc clairement et majoritairement influencée par la rigidité du film amphiphile des gouttelettes de microémulsion.

III.5. Synthèse des résultats et discussion

III.5.1. Effets comparés des additifs

La figure III-19 rassemble la plupart des valeurs des constantes cinétiques de premier ordre k_1, mesurées au cours de l'incorporation d'eau par les différents types de systèmes étudiés dans ce travail, en fonction de Δw_0 (distance à la limite de phase = $w_{0\,max} - w_{0i}$).

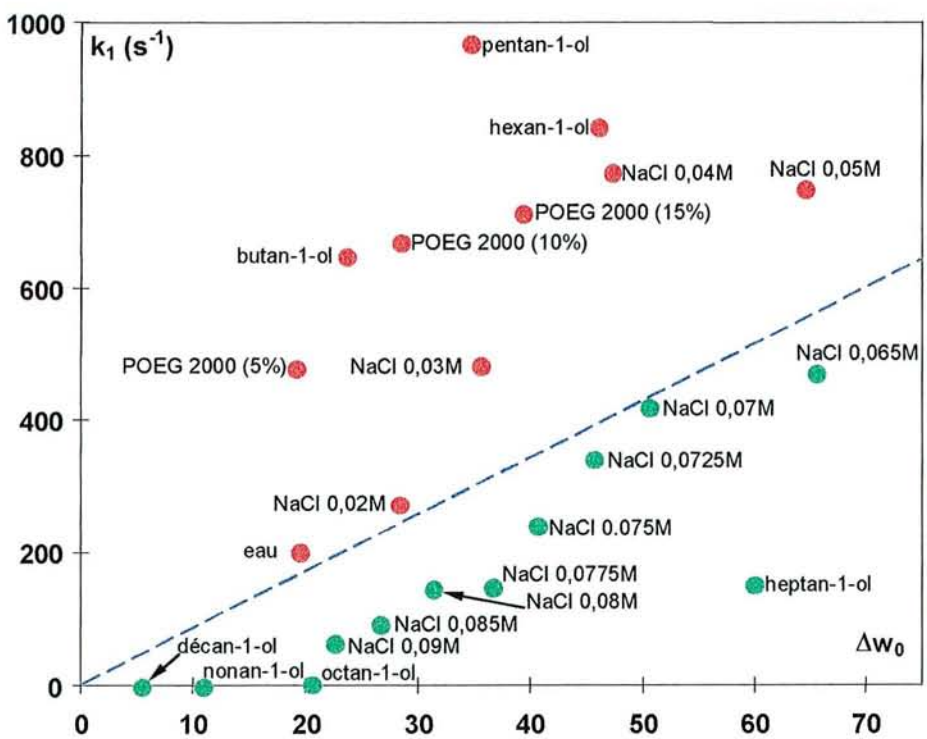


Figure III-19 : *Récapitulation des valeurs de k_1 (s^{-1}) mesurées sur les différents systèmes étudiés en fonction de $\Delta w_0 = w_{0\,max} - w_{0i}$. La ligne diagonale en pointillés sépare les systèmes percolants situés au dessus (●) des systèmes non-percolants, en dessous (●).*

Nous avons distingué sur cette figure par des symboles différents les systèmes percolants et les systèmes non-percolants en se référant à leur comportement en conductivité.

Le point le plus intéressant qui ressort de cette représentation des résultats est que tous les systèmes percolants sont situés au-dessus d'une ligne diagonale, qui sépare la figure en deux parties, reflétant de grandes vitesses d'incorporation d'eau, pondérées par l'effet de distance à la limite de phase, tandis que les systèmes non-percolants se trouvent sous cette même ligne. **La vitesse du processus de solubilisation d'eau par les microémulsions inverses d'AOT est donc clairement influencée par les propriétés du film amphiphile, notamment son aptitude plus ou moins grande à la coalescence, et par conséquent, par son caractère de rigidité.**

Outre ces constatations primordiales mais générales, des comparaisons plus ciblées de certains résultats amènent plusieurs réflexions.

➢ Les vitesses de solubilisation mesurées lorsqu'on ajoute du PEG 2000 dans la phase aqueuse des microémulsions E/H sont particulièrement élevées, bien que parallèlement le polymère en concentration croissante retarde l'apparition de la percolation de conductivité. Nous proposons à ce propos deux explications différentes :

- Le PEG s'associant par adsorption aux molécules d'AOT, il se peut que, lors de collisions efficaces entre gouttelettes de microémulsion et goutte d'eau injectée, un pan entier de film amphiphile recouvrant les gouttelettes soit arraché et transféré de manière collective vers la microphase aqueuse ajoutée, ce qui accélérerait de manière évidente la vitesse d'incorporation d'eau.

- La présence de molécules polymériques confinées dans le cœur aqueux des gouttelettes de microémulsion peut provoquer une augmentation de la pression osmotique interne. Cette situation peut alors favoriser à son tour la pénétration d'eau dans le sens d'une rééquilibration des pressions de part et d'autre du film amphiphile. Ce processus serait donc activé par l'existence d'un gradient de potentiels chimiques entre la solution d'eau libre injectée et le volume d'eau confiné (rappelons que la simple hydratation des oxydes d'éthylène du polymère requiert déjà de 2 à 2,5 molécules d'eau par unité [16]).

➢ Les écarts de k_1 entre systèmes percolants et non-percolants notés en présence d'alcools sont plus importants que les effets de NaCl, à Δw_0 équivalent. Ceci peut être dû au fait que le sel n'intervient

que de façon électrostatique au niveau des têtes polaires d'AOT, sur la face interne du film des gouttelettes, alors que l'alcool est un co-tensioactif qui s'intercale entre les molécules d'AOT à l'interface. Ainsi, la rigidification du film amphiphile des gouttelettes en présence d'alcools de longueurs de chaîne supérieures à celles de l'AOT peut être assimilée à un "écrantage stérique" (repliement de l'excédent de chaîne le long de la surface externe des gouttelettes), alors qu'il s'agit d'un écrantage électrostatique dans le cas du sel. L'efficacité du premier est certainement supérieure à celle du second.

III.5.2. Tentative d'évaluation de la taille des gouttelettes d'eau injectées

Ne sachant pas quel était l'état de dispersion de l'eau après injection et la mise en œuvre d'une observation directe (microscopie) étant d'autant plus délicate que les gouttelettes injectées n'ont qu'une existence transitoire, nous avons cherché à évaluer le rayon des gouttelettes dispersées au début de l'acquisition de la turbidité. Pour cela nous avons utilisé la théorie de Mie de la diffusion [17] dans sa forme la plus simplifiée (systèmes non-absorbants, pour lesquels il n'y a pas de composante imaginaire de l'indice de réfraction des particules). Les équations utilisées supposent des objets sphériques, de taille petite devant la longueur d'onde (500 nm) et de plus monodispersés. Ces conditions constituent vraisemblablement des approximations grossières.

En définissant la turbidité par unité de longueur comme

$$\tau_\lambda = -\mathrm{Log}_e T \qquad \text{(Eq. III-3)}$$

avec $T = \frac{I_t}{I_0}$, rapport entre l'intensité de la lumière transmise I_t et l'intensité de la lumière incidente I_0,

la théorie de Mie prévoie que :

$$\tau_\lambda = N_{inj} \pi r^2 Q_{diff} \qquad \text{(Eq. III-4)}$$

où N_{inj} est le nombre de particules (gouttelettes d'eau injectées) dispersées par unité de volume,
r, leur rayon
et Q_{diff}, le facteur d'efficacité.

Dans les conditions rappelées ci-dessus,

$$Q_{diff} = A_4 \times \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)^4 \qquad \text{(Eq. III-5)}$$

$$\text{avec } A_4 = \frac{8}{3} \times \frac{(n^2-1)^2}{(n^2+2)^2}, \qquad \text{(Eq. III-6)}$$

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_{cont}} \qquad \text{(Eq. III-7)}$$

λ_0, longueur d'onde de la lumière incidente dans l'air,
n_{cont}, indice de réfraction de la phase continue, ici le n-décane,

$$n = \frac{n_{disp}}{n_{cont}} \qquad \text{(Eq. III-8)}$$

indice relatif de la particule, c'est-à-dire de l'eau par rapport à l'indice de la phase continue.

Le nombre de particules d'eau dispersées par unité de volume est évidemment fonction de leur rayon. On considère que seule l'eau dispersée contribue à la turbidité et pas les microémulsions caractérisées par leur transparence. Dans ces conditions, lorsqu'on disperse 25 µL de solution aqueuse dans 500 µL de microémulsion (conditions expérimentales), le nombre de microgouttelettes par unités de volume s'écrit :

$$N_{inj} = \frac{25}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 525} = \frac{1}{28\pi r^3} \qquad \text{(Eq. III-9)}$$

le rayon étant exprimé dans les mêmes unités que l'unité de volume considérée.

D'où, après certains réarrangements,

$$\tau_\lambda = \frac{32}{21}\pi^4 \frac{r^3}{\lambda_0^4} n_{cont}^4 \frac{(n^2-1)^2}{(n^2+2)^2} \qquad \text{(Eq. III-10)}$$

Cette équation permet de déterminer le rayon r à l'instant zéro de l'observation, à partir de la valeur initiale de la turbidité mesurée $\tau^0_{\lambda exp}$. La turbidité mesurée dans les expériences de stopped-flow étant définie comme

$$\tau^0_{\lambda exp} = -\log_{10} T_{init} \qquad \text{(Eq. III-11)}$$

il convient de remplacer τ_λ dans l'équation III-10 par $\tau_\lambda = 2{,}3\ \tau^0_{\lambda exp}$.

D'où

$$r = \sqrt[3]{\frac{2{,}3 \times \tau^0_{\lambda exp} \times 21 \times \lambda_0^4 (n^2+2)^2}{32\pi^4 n_{cont}^4 (n^2-1)^2}} \qquad \text{(Eq. III-12)}$$

Une application numérique avec les valeurs suivantes,

λ_0 =500 nm,

n_{cont}=1,414 (valeur pour le décane)

$$n = \frac{n_{H_2O}}{n_{cont}} \quad (n_{H_2O}=1,34)$$

conduit aux résultats du tableau III-6 ci-dessous pour différentes valeur de $\tau^0_{\lambda exp}$ (cf. figure III-8) :

$\tau^0_{\lambda exp}$ (cm^{-1})	r (Å)	Diamètre des particules dispersées (µm)
0,5	214	0,043
1,0	270	0,054
2,5	366	0,073

***Tableau III-6** : Estimation de la taille des gouttelettes d'eau dispersées initialement par injection en fonction de la turbidité mesurée à 500 nm au temps zéro.*

On peut remarquer *a posteriori* que les valeurs obtenues sont compatibles avec le domaine d'application des expressions utilisées [17] et qu'elles ont de plus une certaine plausibilité. On sait en effet qu'une opalescence observable à l'œil indique une taille de particules supérieure ou égale à environ 400 Å.

Cependant, on devrait s'attendre à observer une variation de la turbidité proportionnelle à l'inverse de λ_0 à la puissance 4 (soit par exemple une augmentation de la turbidité d'un facteur 2,4 lorsqu'on passe de 500 nm à 400 nm). Le fait qu'un tel effet ne soit pas observé expérimentalement suggère que les particules sont en réalité polydispersées, ce qui pourrait atténuer l'effet de la longueur d'onde.

Enfin, il est intéressant de noter que, en raison de la dépendance de $\tau_{\lambda exp}$ avec le cube du rayon, une décroissance exponentielle de la turbidité avec le temps, caractérisée par une constante de temps k, veut dire que le rayon de la particule décroît avec une constante k'=k/3, donc trois fois moins vite que la turbidité elle-même.

III.5.3. Interprétation des vitesses d'incorporation d'eau observées

Les études menées dans les paragraphes précédents de ce chapitre sur des systèmes variés ont mis en évidence l'extrême complexité de l'interprétation des paramètres cinétiques mesurés.

➢ Dans le but de rassembler des éléments d'explication des résultats, il est intéressant de noter que certains auteurs ont cherché à comprendre le mécanisme de solubilisation d'huile dans des solutions tensioactives, cas symétrique à notre situation, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire [18]. Les mécanismes identifiés de cette manière font intervenir des échanges de molécules d'huile entre les gouttes d'huile injectées et les micelles lors de collisions, suivis de la désorption collective de molécules d'huile entourées de tensioactifs, quittant la surface de la goutte.

➢ Avant toute discussion, il convient également d'insister sur le fait que, dans notre cas, l'incorporation d'eau ne peut d'aucune façon avoir lieu en gardant constant le nombre de micelles au cours du processus. En effet, elle ne peut se faire qu'en modifiant le rapport surface / volume. La réorganisation du système ne se limite donc pas à une simple dissolution d'eau dans les micelles existantes. Les gouttelettes grossissent, mais leur nombre diminue pour incorporer l'eau. Un simple calcul permet de s'en convaincre, si l'on suppose que la surface par tête polaire d'AOT est constante. La surface totale développée par les gouttelettes de microémulsion S_{tot} au niveau des têtes polaires du tensioactif peut être calculée de deux façons, selon :

$$S_{tot} = N \times 4\pi R^2 = a \times n_{AOT} \times N_A \qquad \text{(Eq. III-13)}$$

avec N, nombre de micelles ou de gouttelettes de microémulsion,
R, rayon du cœur aqueux des gouttelettes,
a, surface par tête polaire,
n_{AOT}, nombre de moles d'AOT, constant au cours de l'incorporation,
N_A, nombre d'Avogadro.

a étant constante, la surface totale S_{tot} l'est aussi. Ceci implique, d'après l'équation III-13, que lorsque R augmente, le nombre N de gouttelettes diminue.

D'après l'équation III-13, le nombre de gouttelettes avant injection est

$$N_i = \frac{a \times n^i_{AOT} \times N_A}{4\pi R_i^2} \qquad \text{(Eq. III-14)}$$

On connaît par ailleurs la relation liant le rayon du cœur des gouttelettes R à w_0 [19] :

$$R\ (nm) = 0{,}175\ w_0 \qquad \text{(Eq. III-15)}$$

Le calcul du rapport des nombres de gouttelettes avant et après injection, en se souvenant que $n^f_{AOT} = n^i_{AOT} = n_{AOT}$, conduit donc à :

$$\frac{N_i}{N_f} = \frac{R_f^2}{R_i^2} = \frac{w_{0f}^2}{w_{0i}^2} \qquad \text{(Eq. III-16)}$$

les indices i et f désignent les valeurs initiales et finales.

On montre aisément à partir de ces relations qu'une augmentation de 30% du rayon des gouttelettes, qui correspond au passage de w_{0i}=24,7 à w_{0f}=32,1 rencontré dans certaines des expériences réalisées précédemment dans ce travail, revient à diviser par 1,7 le nombre des gouttelettes après incorporation d'eau.

➢ En référence aux travaux de Tondre et Zana [3], nous nous attendions à ce que la constante de vitesse de premier ordre observée k_1 rende compte d'un processus d'incorporation basé, en partie, sur des collisions contrôlées par la diffusion entre gouttelettes d'eau injectée et gouttelettes de microémulsion, ceci tout au moins lorsqu'il n'y a pas de résistance à la coalescence. Dans ce cas, on aurait :

$$k_1 = k_d\,[M] \qquad \text{(Eq. III-17)}$$

où [M] est la concentration des gouttelettes de microémulsion,
et k_d, la constante de vitesse de second ordre contrôlée par la diffusion ($M^{-1}.s^{-1}$).

k_d est proportionnelle à $D_M + D_w$, somme des coefficients de diffusion respectifs des gouttelettes de microémulsion et d'eau injectée (en $cm^2.s^{-1}$) à travers l'équation de Smoluchowski [20] :

$$k_d = 4.10^{-3}\pi a\,(D_M + D_w)\,N_A \qquad \text{(Eq. III-18)}$$

avec a, distance de réaction.

Ici, la goutte d'eau initialement dispersée est beaucoup plus grosse que les gouttelettes de microémulsion, D_w est donc négligeable devant D_M.

En fait, l'analyse des valeurs de vitesse d'incorporation proposée dans le travail mentionné ci-dessus pour le système dodécyl sulfate de sodium/pentanol/n-dodécane/eau [3] ne semble pas convenir à notre cas. En effet, si l'on considère que les micelles inverses d'AOT se comportent comme des particules globalement non chargées (les contre-ions du tensioactif sont confinés dans les cœurs

aqueux), l'application de l'équation de Smoluchowski (Eq. III-18) fournit une valeur de k_d de l'ordre de $10^9\ M^{-1}.s^{-1}$, en prenant a=200 Å. La concentration [M] se situant aux environs de 10^{-3}M, l'équation III-17 conduit à des constantes de vitesse k_1 dans tous les cas plus importantes que celles mesurées expérimentalement.

Dans le cas idéal, nous souhaiterions être capables de démontrer que, quand le film devient moins fluide, les constantes de vitesse k_1 doivent être corrigées d'un facteur **E** traduisant l'**efficacité de la collision**, selon une équation du type :

$$k_1 = k_d\,[M]\times\mathbf{E} \qquad \text{(Eq. III-19)}$$

Le terme d'efficacité E serait dans ce cas inversement proportionnel à la constante de rigidité K (**$E \propto 1/K$**).

Le modèle de diffusion nous conduisant à des valeurs trop grandes de k_1, nous ne sommes pas en mesure pour l'instant de quantifier la constante de rigidité K à partir de nos paramètres cinétiques. Nous pouvons seulement dire que les différences de k_1 observées entre systèmes percolants et systèmes non-percolants montrent bien que les vitesses d'incorporation d'eau mesurées sont liées à l'état de rigidité du film.

➢ De plus, le rôle joué par la limite de phase (contrôlée par la thermodynamique) est un autre facteur de complication, qui s'oppose à l'effet de la fluidité du film amphiphile. En effet, nous avons vu que, lorsque le contenu en eau w_0 augmente (rapprochement de la limite de phase), le rayon R des gouttelettes croît, ce qui est supposé améliorer la fluidité du film de tensioactifs. Conjointement, la pression de Laplace, $2\gamma/R$ pour les particules sphériques (γ, tension interfaciale), doit diminuer à l'intérieur des gouttelettes. Ces deux éléments devraient conduire à faciliter la solubilisation d'eau. Or, l'inverse est observé quand on se rapproche de la limite de phase et donc des valeurs limites de stabilité thermodynamique des systèmes. Ceci, en revanche, est en accord avec le fait que lorsque R augmente, le nombre de collisions entre gouttelettes, lié à leur concentration plus faible, décroît.

III.6. Conclusion

Par l'accumulation de mesures de vitesses d'incorporation de solutions aqueuses dans de nombreux systèmes de type AOT/n-décane/eau en présence de solutés variés aux effets modulant la rigidité du film amphiphile, nous avons en partie répondu à notre question initiale :

La vitesse de solubilisation d'eau (phénomène macroscopique se déroulant sur une échelle de temps de quelques secondes ou parfois moins) est-elle influencée par la rigidité du film amphiphile recouvrant les gouttelettes de microémulsion eau dans huile (propriété physique microscopique associée avec des fluctuations de forme des gouttelettes qui portent sur des échelles de temps de l'ordre de la microseconde) ? : la réponse est clairement **oui**.

Cependant, l'effet de la rigidité du film n'est pas le seul à intervenir dans les cinétiques de solubilisation d'eau. Il côtoie d'autres paramètres, ce qui rend l'attribution des différents effets pour le moins compliquée. Ainsi, un des points importants également mis en évidence, notamment par notre étude de l'effet de sel, est que la distance du système à sa limite de phase est déterminante et doit être prise en compte pour pouvoir distinguer les systèmes percolants des systèmes non-percolants et, par conséquent, les effets de la rigidité du film.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. Assih, P. Delord, F. C. Larché, *"Surfactants in Solution"*, K. L. Mittal, B. Lindman Eds., Plenum Press, New York, **1982**, *Vol. 3*, 1821.

(2) A. Derouiche, C. Tondre, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1991**, *12*, 517.

(3) C. Tondre, R. Zana, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1980**, *1*, 179.

(4) E. Battistel, P. L. Luisi, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, *128*, 7.

(5) M. Hébrant, P. Mettelin, C. Tondre, J. P. Joly, C. Larpent, X. Chasseray, *Colloids Surf., A*, **1993**, *75*, 257.

(6) W. Nitsch, P. Plucinski, J. Ehrlenspiel, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4024.

(7) M. Adachi, A. Shioi, M. Harada, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4280.

(8) K. Tamura, Z. A. Schelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 1018.

(9) M. –J. Hou, D. O. Shah, *Langmuir*, **1987**, *3*, 1086.

(10) A. C. Hall, E. Tekle, Z. A. Schelly, *Langmuir*, **1989**, *5*, 1263.

(11) M. –J. Suarez, H. Levy, J. Lang, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 9808.

(12) M. –J. Suarez, J. Lang, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 4626.

(13) W. Meier, *Langmuir*, **1996**, *12*, 1188.

(14) P. G. De Gennes, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 8407.

(15) L. L. M. Nazario, T. A. Hatton, J. P. S. G. Crespo, *Langmuir*, **1996**, *12*, 6326.

(16) C. Tondre, A. Xenakis, A. Robert, G. Serratrice, *"Surfactants in Solution"*, K. L. Mittal, P. Bothorel, Plenum Press, New York, **1986**, *Vol. 6*, 1345.

(17) P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *"Principles of Colloid and Surface Chemistry"*, 3ème édition, Marcel Dekker Ed., New York, **1997**.

(18) S. Karaborni, N. M. Van Os, K. Esseling, P. A. J. Hilberts, *Langmuir*, **1993**, *9*, 1175.

(19) P. D. I. Fletcher, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *141*, 357.

(20) I. Amdur, G. G. Hammes, *"Chemical Kinetics, Principles and Selected Topics"*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, **1966**, 61.

CHAPITRE IV

Transfert diphasique d'eau salée d'une phase aqueuse vers des micelles inverses d'AOT – Evolution de l'état de coalescence du film

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent, les solutions d'AOT dans le n-décane sont capables d'incorporer de grandes quantités de phase aqueuse sous forme de microémulsions eau dans huile, avec une limite de phase qui présente un maximum de solubilisation pour une certaine concentration en sel présente dans le système. Au niveau de ce maximum, la forte chute de conductivité, traduisant une modification drastique des propriétés du film amphiphile des microémulsions, est associée à un changement modéré de la salinité de la phase aqueuse dispersée. Nous avons voulu dans cette partie étudier plus en détail ce phénomène.

Nous nous sommes alors intéressés aux cinétiques de transfert de matière à l'interface liquide-liquide entre une phase aqueuse externe fortement salée et une phase microémulsion inverse d'AOT plus faiblement salée, situation initialement hors équilibre.

Deux objectifs principaux ont motivé ce travail :

- Une augmentation de salinité dans un milieu aqueux ordinaire s'accompagne d'une variation monotone de la conductivité. De ce point de vue, le comportement des microémulsions E/H est tout à fait singulier puisque, non seulement la conductivité diminue au lieu d'augmenter, mais elle diminue de façon brutale (chute sur plusieurs ordres de grandeur comme nous l'avons vu). Nous voulions donc tout d'abord déterminer sur quelle échelle de temps est susceptible de se produire la transition de conductivité qui accompagne le transfert de sel de la phase aqueuse vers les micelles inverses. Une réponse rapide du système à la présence de sel en quantité suffisante permettrait alors d'assimiler ce type de microémulsion à une sorte de "switch" supramoléculaire dont une application serait la détection de salinité à partir d'un certain seuil.

- Notre deuxième but est de tenter simultanément de mieux comprendre le mécanisme de transfert diphasique en obtenant de plus amples informations sur la façon dont les contenus en sel et en eau de la microémulsion évoluent conjointement.

IV.1. Introduction

IV.1.1. Transferts de masse aux interfaces liquide-liquide phase aqueuse / microémulsion : revue bibliographique

➢ Un grand nombre de travaux en rapport avec les systèmes inverses que nous étudions ont été consacrés à des aspects thermodynamiques (comportement de phase) et à la caractérisation structurale des phases [1-5]. La détermination de la taille et de la forme des micelles inverses par différentes techniques, directes [2-4] ou indirectes [5], a notamment intéressé de nombreuses équipes. D'autres études ont concerné plus spécifiquement les cinétiques de transfert de solutés variés entre des microémulsions E/H et une phase aqueuse coexistante, qu'il s'agisse de leur solubilisation ou désolubilisation dans les gouttelettes [6-10] : transfert de protons H^+ [6], extraction d'acides aminés tels que le tryptophane [7], ou encore transport de picrate de potassium [8] et de cations métalliques [9, 10].

Par contre, très peu d'études ont porté sur les cinétiques de solubilisation de l'eau elle-même dans ces microémulsions eau dans huile. L'incorporation d'eau dans les systèmes micellaires inverses peut être abordée selon deux approches différentes :

- ♦La première a été largement développée dans le Chapitre III précédent. On y procède à l'incorporation forcée de petits volumes d'eau dans des microémulsions E/H déjà formées, mais non saturées, par une méthode d'injection rapide.
- ♦La seconde manière de faire est de suivre les cinétiques du transfert de matière (et plus particulièrement d'eau) qui se produisent à l'interface liquide-liquide entre une phase aqueuse et une phase microémulsion non équilibrées. Dans cette optique, Nitsch *et al* [11-14] ont, par exemple, analysé l'importance des effets spécifiques des ions, plus précisément de la nature des cations susceptibles de s'échanger avec les contre-ions du tensioactif, sur le mécanisme de transfert de matière.

Ces deux types d'approches ne sont pas supposées fournir le même type de renseignements, et ceci est vrai aussi bien d'un point de vue thermodynamique que d'un point de vue cinétique. D'ailleurs, des travaux de Rabie *et al* [15] ont souligné le fait que l'état d'équilibre correspondant à la capacité maximum d'incorporation d'eau par des micelles inverses d'AOT est différent selon la technique de solubilisation utilisée : méthode de titrage qui, outre la vitesse de dispersion mise en jeu, présente de grandes similitudes avec la méthode d'injection forcée de type stopped-flow (système

monophasique, pas d'excès d'eau), ou méthode de contact d'une phase aqueuse avec une phase micellaire inverse, qui conduit apparemment à des valeurs d'eau incorporée plus élevées.
Les résultats relatés dans ce chapitre ne rendront compte que d'expériences réalisées dans le cadre de la méthode de contact, à l'aide de la cellule de transfert diphasique décrite au § II.4.1..

➢ Les mécanismes par lesquels l'eau et les électrolytes sont transférés de la phase aqueuse vers la microémulsion E/H ou vice-versa sont encore source de nombreuses questions. Il semble cependant que le processus macro-interfacial de transfert diphasique puisse être décomposé en plusieurs séquences [7, 16] :

- ♦ la collision des gouttelettes avec l'interface macroscopique : **processus de collision**,
- ♦ la rupture partielle du film des gouttelettes et de celui de l'interface macroscopique par coalescence : **processus de fusion**,
- ♦ l'incorporation ou le relargage de matière vers ou à partir des gouttelettes : **processus d'échange de solutés**,
- ♦ et le **processus de détachement des gouttelettes** de la macro-interface vers le volume de la microémulsion.

Il est maintenant généralement admis, en tout cas dans les systèmes à base d'AOT, que l'ouverture des gouttelettes par coalescence avec l'interface (processus de fusion) joue un rôle important dans le mécanisme de transfert [6, 9, 11-14, 16-18] et constitue certainement l'étape cinétiquement déterminante [6, 7, 11, 14]. Ceci est mis en évidence dans le domaine d'agitation où le transfert devient indépendant de la convection [14].
Il a cependant parfois été suggéré que les transferts d'eau et de solutés pouvaient s'opérer selon des mécanismes différents. Ainsi, la diffusion moléculaire de l'eau dans la phase organique isooctane [11] ou encore la perméation de l'eau à travers la bicouche formée par les films de l'interface et d'une gouttelette adjacente [19, 20] ont été évoquées pour expliquer que quelquefois le transfert d'eau était plus rapide que celui du soluté.

➢ **Notion de "packing gradient" :**

Diverses situations sont rencontrées selon les conditions expérimentales du transfert diphasique, lorsque la phase microémulsion est présaturée en eau pure (à la valeur attendue à l'équilibre) avant de démarrer l'expérience. En effet, l'évolution du contenu en eau de la phase micellaire au cours du transfert d'électrolytes peut être constant ou bien exhiber un maximum ou un minimum [11, 14, 19].

Plus précisément, lors d'échange entre les deux phases de cations d'éléments appartenant aux mêmes groupes chimiques, groupes principaux de type alcalins et alcalino-terreux (Na-AOT $_{orga}$ /Sr $_{aqueux}$) ou groupe des éléments de transition (Zn-AOT $_{orga}$ /Ni $_{aqueux}$), l'équilibration prend place sans changement de concentration en eau. Par contre, lors de la mise en contact d'une microémulsion à base d'AOT (Na-AOT $_{orga}$) avec une solution aqueuse de cations de transition, le contenu en eau passe par un minimum et, à l'inverse, par un maximum lorsque des cations d'éléments de transition associés aux micelles sont échangés par des ions sodium initialement aqueux.

Une explication de ces observations particulières, basée sur le concept de **gradient d'empilement de l'AOT** ("**AOT packing gradient**") au niveau de l'interface macroscopique après fusion avec une gouttelette, a été récemment proposée par Nitsch *et al* [14]. Ce concept se fonde sur les différences de surface par tête polaire occupée par les sels d'AOT à l'interface. Lorsque les cations échangés appartiennent au même groupe, les surfaces par tête polaire sont similaires et peu de modifications d'empilement surviennent lors de la coalescence de gouttelettes avec l'interface. A l'inverse, en présence de cations d'éléments de groupes différents, les variations de la surface occupée par le tensioactif à l'interface et donc de compacité provoquent l'étalement des molécules d'AOT du film de la gouttelette qui a coalescé vers l'interface macroscopique ou inversement (selon le sens du gradient d'empilement) et consécutivement la diminution ou l'augmentation momentanée de la taille de la gouttelette.

IV.1.2. Hypothèses d'évolution du système

➢ Avant tout, nous tenons à bien situer le contexte de notre étude par rapport à d'autres travaux et au comportement de phases général de nos systèmes, ainsi qu'à apporter plusieurs précisions.

Nous insistons donc d'abord sur le fait que nous ne nous intéressons ici qu'à l'évolution de la phase microémulsion inverse, initialement non saturée en eau, dans son domaine monophasique d'existence lors des transferts de l'eau et du sel. Les solutions analysées sont donc toujours des microémulsions E/H, transparentes et stables à 25°C, non saturées ou juste à la limite de phase. Bien que dans certains cas avec les systèmes à base d'AOT des équilibres triphasiques puissent s'établir dans le voisinage de la salinité optimale [21], les conditions expérimentales choisies pour notre étude (particulièrement la forte concentration d'AOT) nous protègent de cette séparation de phases. En outre, ces conditions sont totalement différentes de celles qui induisent une inversion de phase par addition de sel conduisant de systèmes huile dans eau à des systèmes eau dans huile par

l'intermédiaire d'un bicontinu [22-24]. Ainsi, même dans le cas de systèmes percolants, il a été démontré que la structure de gouttelettes d'eau et donc de microémulsion E/H est maintenue [25].

Deuxièmement, il doit être clair que, même une fois l'équilibre de transfert diphasique atteint, on ne doit pas s'attendre à obtenir la même concentration en sel dans les gouttelettes de la phase microémulsion et dans la phase aqueuse extérieure en contact. En effet, plusieurs études antérieures ont définitivement établi que, dans un système Winsor II, la salinité dans la phase aqueuse en excès était supérieure à celle dans les gouttelettes [26-29].

➢ Les expériences de transfert diphasique effectuées dans cette partie reposent sur certains des résultats acquis précédemment (cf. chapitre III) et représentés schématiquement sur la figure IV-1. La croix figurant la composition d'un système de départ situé dans la partie gauche de la courbe de conductivité, les expériences suivantes vont permettre de déterminer comment la composition d'un tel système change lorsqu'il est mis en contact avec une phase aqueuse suffisamment salée pour le rendre non-percolant.

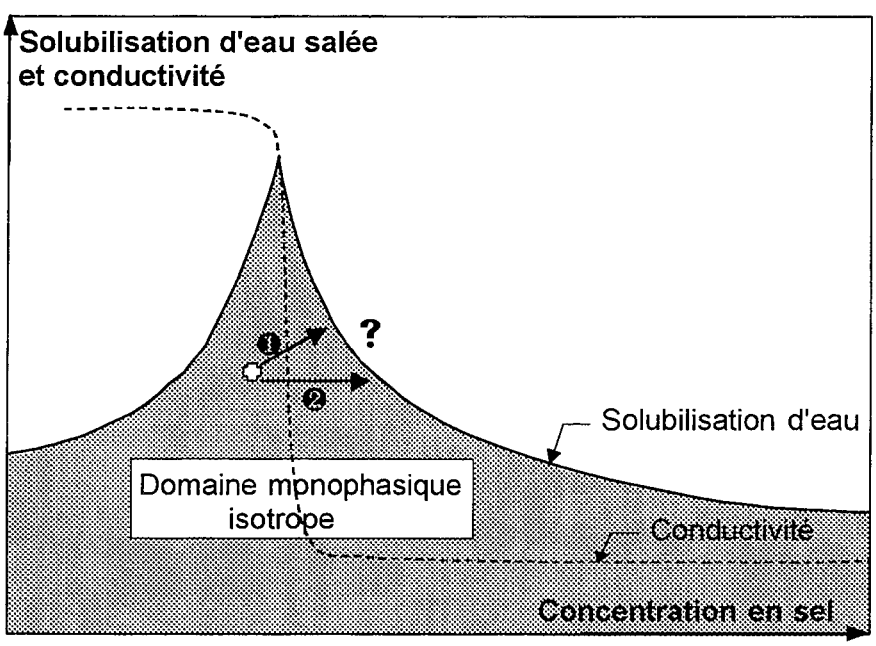


Figure IV-1 : *Représentation schématique de la capacité de solubilisation d'eau (% eau salée) et de la conductivité mesurée près de la limite de phase dans des solutions micellaires inverses d'AOT/n-décane en fonction de la concentration en sel. La croix représente la composition initiale de la microémulsion E/H utilisée dans le transfert diphasique et les flèches indiquent deux directions possibles pour l'évolution de la composition de la microémulsion lorsqu'un contact est établi avec une phase aqueuse plus fortement salée.*

La figure IV-1 propose deux hypothèses d'évolution du système (hors équilibre) dans le domaine monophasique :

- ① soit une incorporation simultanée d'eau et de sel qui correspond à un déplacement diagonal dans le diagramme de phases de la figure IV-1,
- ② soit une augmentation de la salinité de la phase aqueuse dispersée de la microémulsion sans incorporation d'eau, se manifestant par un déplacement horizontal dans le domaine monophasique. Ceci pourrait par exemple résulter de l'échange à l'interface macroscopique de solution aqueuse peu salée contenue dans une gouttelette avec l'équivalent de solution plus fortement salée provenant de la phase aqueuse en contact.

IV.2. Mesure des cinétiques de transfert diphasique

Les expériences de transfert réalisées grâce à la cellule à double compartiment décrite § II.4.1. ont porté essentiellement sur trois systèmes diphasiques Microémulsion (AOT/n-décane/phase aqueuse) / Phase aqueuse fortement salée, en changeant les conditions expérimentales pour tenter d'accélérer le processus de transfert :

- Microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M, notre système de référence choisi tel que la conductivité de la microémulsion percolante soit initialement forte et que la concentration en sel de la phase aqueuse en contact soit suffisamment élevée pour aboutir de façon certaine à une microémulsion finale dans un état non-percolant. Il a été utilisé avec la cellule classique, mais aussi avec la cellule de plus grande taille qui génère une surface d'échange plus importante au niveau du contact de phases et qui possède un rapport S/V accru.
- Microémulsion (w_0=85 ; NaCl 0,055M) / NaCl 0,3M, où la microémulsion initiale est située à une distance de la limite de phase plus faible que pour le système précédent (Δw_0=12,8 contre 16,5 auparavant), mais surtout à une salinité très proche du maximum de solubilisation d'eau de façon à ce qu'une faible augmentation de salinité soit suffisante pour provoquer la transition. Ceci a pour but d'observer si ce rapprochement du sommet d'incorporation (situé on le rappelle à NaCl 0,06M) a un effet sur la rapidité de la chute de conductivité par transfert de sel.
- Microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / $ZnCl_2$ 0,15M, système utilisé pour étudier l'effet de charge du cation sur le transfert diphasique , en référence aux travaux de Nitsch *et al* [14], qui montrent une accélération du transfert avec les cations divalents.

IV.2.1. Conductivité des microémulsions au cours du transfert diphasique

L'évolution du système considéré au cours du transfert diphasique est suivie en conductivité en fonction du temps.

Cette observation permet dans un premier temps de vérifier que les conditions choisies sont adéquates pour que le système dépasse la valeur de salinité correspondant au maximum d'incorporation de solution aqueuse par les micelles inverses (une chute de κ jusqu'à une valeur faible et constante doit être constatée). Elle rend compte bien évidemment par la même occasion de la vitesse à laquelle se produit cette chute de conductivité, ce qui est un des buts principaux de l'étude.

Dans un deuxième temps, cet enregistrement de la conductivité de la microémulsion, d'abord acquis sur la totalité de la durée du transfert diphasique, constitue une trace de référence. Les expériences suivantes, effectuées sur le même système et arrêtées à différents temps intermédiaires pour analyser les compositions correspondantes de la phase microémulsion en eau et en sel, doivent être reproductibles avec cette trace primaire.

La figure IV-2 représente le changement de conductivité de la phase microémulsion au cours du transfert diphasique dans sa totalité, pour les différentes conditions expérimentales choisies.

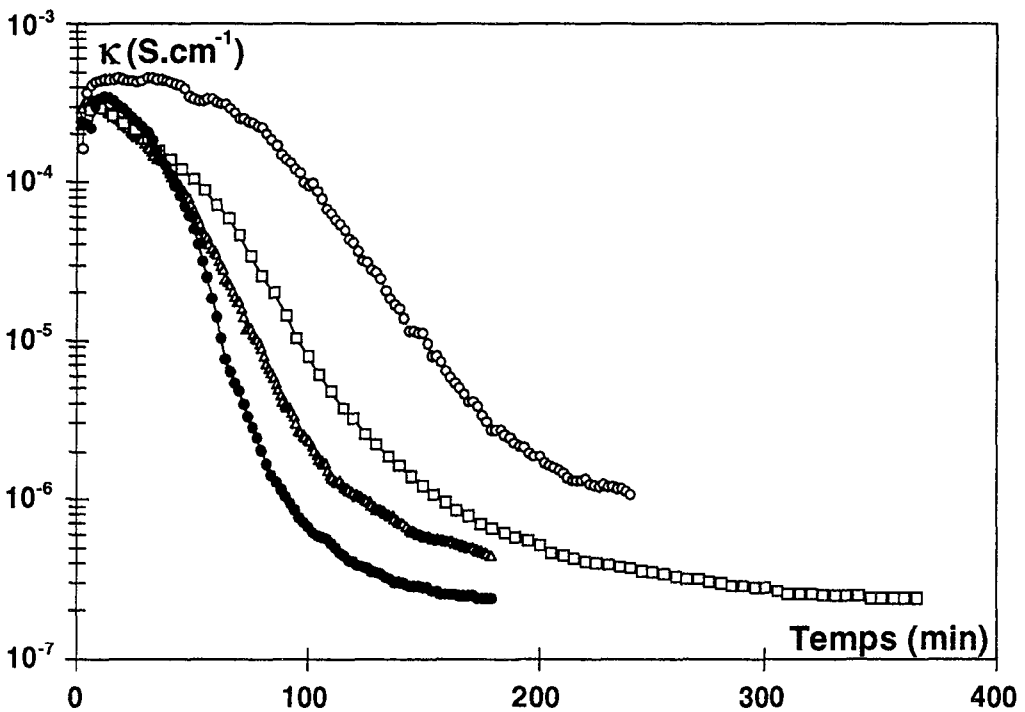


***Figure IV-2** : Changement de conductivité en fonction du temps à 25°C pour les expériences de transfert de matière dans les systèmes biphasiques (microémulsion/solution aqueuse salée) suivants : (○) microémulsion (w_0=85 ; NaCl 0,055M) / NaCl 0,3M ; (□) microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M ; (Δ) microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / $ZnCl_2$ 0,15M ; (●) microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M avec la plus grande cellule de transfert diphasique. AOT/n-décane=25/75.*

➢ Des variations de cinétiques de transfert sont mises en évidence selon les systèmes diphasiques considérés. Nous pouvons faire plusieurs constatations, si l'on compare les différentes expériences réalisées au système constitué de la microémulsion initiale de w_0=55 et de concentration en NaCl dans la phase dispersée de 0,04M face à une solution aqueuse externe NaCl 0,3M dans la petite cellule. Pour ce système (□), la majeure partie de la chute de conductivité attendue et effectivement observée, signifiant l'atteinte d'un système non-percolant, nécessite environ 3 heures de transfert.

- ♦L'emploi d'une cellule de transfert diphasique offrant un rapport surface/volume plus important avec ce même système (●) accélère le processus de transfert de sel et par conséquent la chute de conductivité. C'est d'ailleurs dans ces conditions expérimentales que la transition la plus rapide est observée, mais elle demande tout de même encore 2 heures.

- ♦Si l'on débute l'expérience avec une microémulsion de composition légèrement plus proche de la limite de phase et plus riche en sel (○: w_0 = 85, [NaCl] = 0,055M), la décroissance de la conductivité se déroule sur un temps plus long et on constate que κ ne diminue pratiquement pas pendant la première heure. Cette lenteur peut certainement être attribuée en partie à la grande viscosité de la microémulsion initiale, remarquée essentiellement pour les systèmes percolants et accrue ici par la proximité de la limite de phase et le fort contenu en eau.

- ♦Enfin, lorsque la phase aqueuse externe, auparavant 0,3 molaire en NaCl, est remplacée par une solution de $ZnCl_2$ 0,15M (Δ), la concentration ayant été divisée par deux pour tenir compte de la valence de l'ion métallique, le transfert de masse est effectivement accéléré face à des ions divalents, comme le laissaient entrevoir les résultats de Nitsch *et al* [14].

Cependant, quelles que soient les conditions mises en œuvre, la chute de conductivité n'est pas aussi rapide que nous l'espérions. Une des raisons est probablement liée au fait que le rapport S/V est trop petit, même dans la deuxième cellule employée. Une importante diminution du volume des deux phases mises en contact (qui n'est malheureusement pas réalisable avec le dispositif utilisé ici dans l'état) pourrait sans conteste améliorer la rapidité de la réponse du système au transfert du sel. Les explications complémentaires à ces observations tiennent certainement à la façon dont les concentrations en sel et en eau évoluent conjointement dans le système, comme nous l'analyserons par la suite.

➢ Parallèlement à ces expériences, nous avons également vérifié que l'effet de cisaillement provoqué par le pompage de la phase microémulsion n'avait qu'une importance secondaire dans les résultats obtenus. En effet, nous avons remarqué que le pompage de la solution micellaire initiale de son réservoir vers la cellule était responsable d'une augmentation systématique de la conductivité mesurée comparée à celle d'un système identique au repos. Ce phénomène peut être constaté à l'origine de chacune des courbes de la figure IV-2, qui présentent une légère croissance initiale de κ avant la diminution due au transfert de sel. Il est illustré par les expériences dont rend compte la figure IV-3. Cette dernière révèle comment le simple fait de démarrer et d'arrêter successivement, par tranches de 10 minutes, les pompes péristaltiques qui mettent les liquides en mouvement change la mesure de conductivité dans la microémulsion.

Remarque : Dans cette expérience, la microémulsion conserve sa composition initiale, puisqu'elle n'est pas mise en contact avec une phase externe.

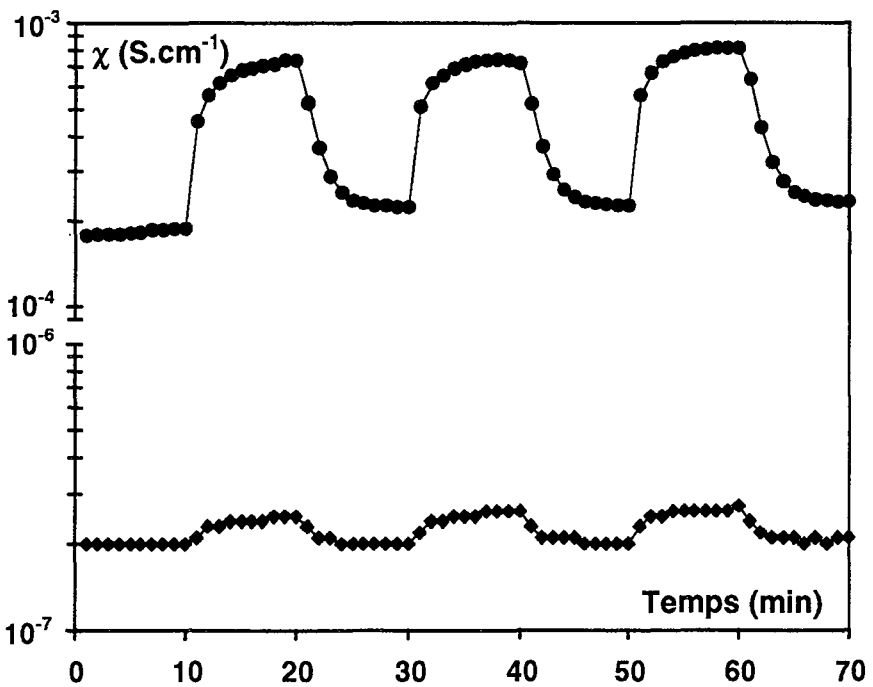


Figure IV-3 : *Effet du pompage de la phase microémulsion sur la conductivité mesurée. Les pompes péristaltiques sont démarrées après 10 minutes, puis stoppées pendant 10 minutes, ceci trois fois consécutivement.* (●) *microémulsion* (w_0*=55 ; NaCl 0,04M) ;* (◆) *microémulsion* (w_0*=40 ; NaCl 0,08M).*

On peut voir que cette action n'a pas la même ampleur selon que le système est percolant ou non. Ainsi, deux systèmes différents ont été testés dans ces conditions :

- La microémulsion définie par w_0=55 et [NaCl] = 0,04M, percolante, pour laquelle l'effet du pompage est spectaculaire. Dans ce cas, le cisaillement induit une coalescence des gouttelettes plus importante qui se traduit par une valeur de conductivité sensiblement accrue. Cette augmentation de κ s'oppose à l'habituel effet de sel dans les premiers instants de l'expérience de transfert.
- Une microémulsion de teneur en eau w_0=40 et de salinité 0,08M en NaCl, dans laquelle les gouttelettes se comportent vraisemblablement en sphères dures isolées (cf. Chapitre III. Elles restent toutefois encore capables d'échanges dynamiques [30]). La conductivité ne ressent alors que très faiblement les effets du pompage, ce qui nous conforte dans l'idée que le cisaillement ne suffit pas à provoquer une percolation des gouttelettes rigides initialement non-percolantes.

Nous déduisons donc de cette dernière constatation que le pompage des solutions, même s'il peut retarder un peu la chute de conductivité, ne peut pas être responsable par lui-même de la lenteur constatée des cinétiques de transition de conductivité.

IV.2.2. Cinétiques de transfert de l'eau et de transfert du sel

Afin de mieux comprendre la lenteur de la chute de conductivité associée au transfert de sel, ainsi que les mécanismes d'échange qui entrent en jeu, il est nécessaire de considérer les transferts de matière au niveau moléculaire. C'est pourquoi nous avons analysé indépendamment les cinétiques des transferts de sel d'une part et d'eau d'autre part en déterminant les compositions de la phase microémulsion pour différents avancements d'une expérience menée dans des conditions fixées. Le contenu en eau et la concentration en sel [NaCl] sont dosés dans la microémulsion récupérée après arrêt de l'expérience à un temps donné. Cette analyse détaillée a été menée sur les deux systèmes diphasiques microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M et microémulsion (w_0=85 ; NaCl 0,055M) / NaCl 0,3M.

Les valeurs numériques issues des dosages de teneur en eau et de concentration en sel sont rassemblées dans le tableau IV-1, ci-dessous.

microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M		
Temps (min)	**[NaCl] (M)**	**% eau**
0	0,04	35,8
20	0,0404	36,1
40	0,0456	34,4
60	0,0475	34,6
80	0,0507	34,9
136	0,0560	33,5
240	0,0657	32,1
365	0,0813	31,3
870	0,0996	28,5
équilibre	0,1659	21,2

microémulsion (w_0=85 ; NaCl 0,055M) / NaCl 0,3M		
Temps (min)	**[NaCl] (M)**	**% eau**
0	0,055	46,3
20	0,0573	45,0
60	0,0580	45,9
120	0,0651	43,9
180	0,0685	40,0
240	0,0731	39,5
équilibre	0,1716	21,3

***Tableau IV-1** : Valeurs des concentrations en sel et des contenus en eau (% massique) dosés dans la phase microémulsion en fonction du temps de transfert, ceci pour les deux systèmes étudiés. Les valeurs d'équilibre ont été déterminées dans la phase microémulsion des systèmes Winsor II correspondants.*

Les compositions d'équilibre des systèmes à l'issue des transferts diphasiques ont été estimées en faisant l'approximation qu'elles correspondaient à la situation établie dans un système Winsor II équivalent. Des volumes égaux de microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) ou (w_0=85 ; NaCl 0,055M) et de solution aqueuse NaCl 0,3M sont mélangés, puis laissés à décanter à 25°C jusqu'à établissement du Winsor II dans lequel l'eau et le sel de la phase microémulsion supérieure sont dosés.

Les résultats sont représentés figure IV-4a en ce qui concerne le transfert d'eau et figure IV-4b pour le transfert de sel.

On constate nettement que les systèmes solubilisent du sel NaCl sans incorporer d'eau. Au contraire, ils en rejettent même puisque la salinité de la phase aqueuse mise en contact (0,3M) les fait tendre vers une situation d'équilibre où les systèmes contiennent moins d'eau. Ce comportement ne correspond en fait à aucune des deux hypothèses que nous avions émises en début d'étude, même s'il se rapproche plus volontiers de la deuxième.

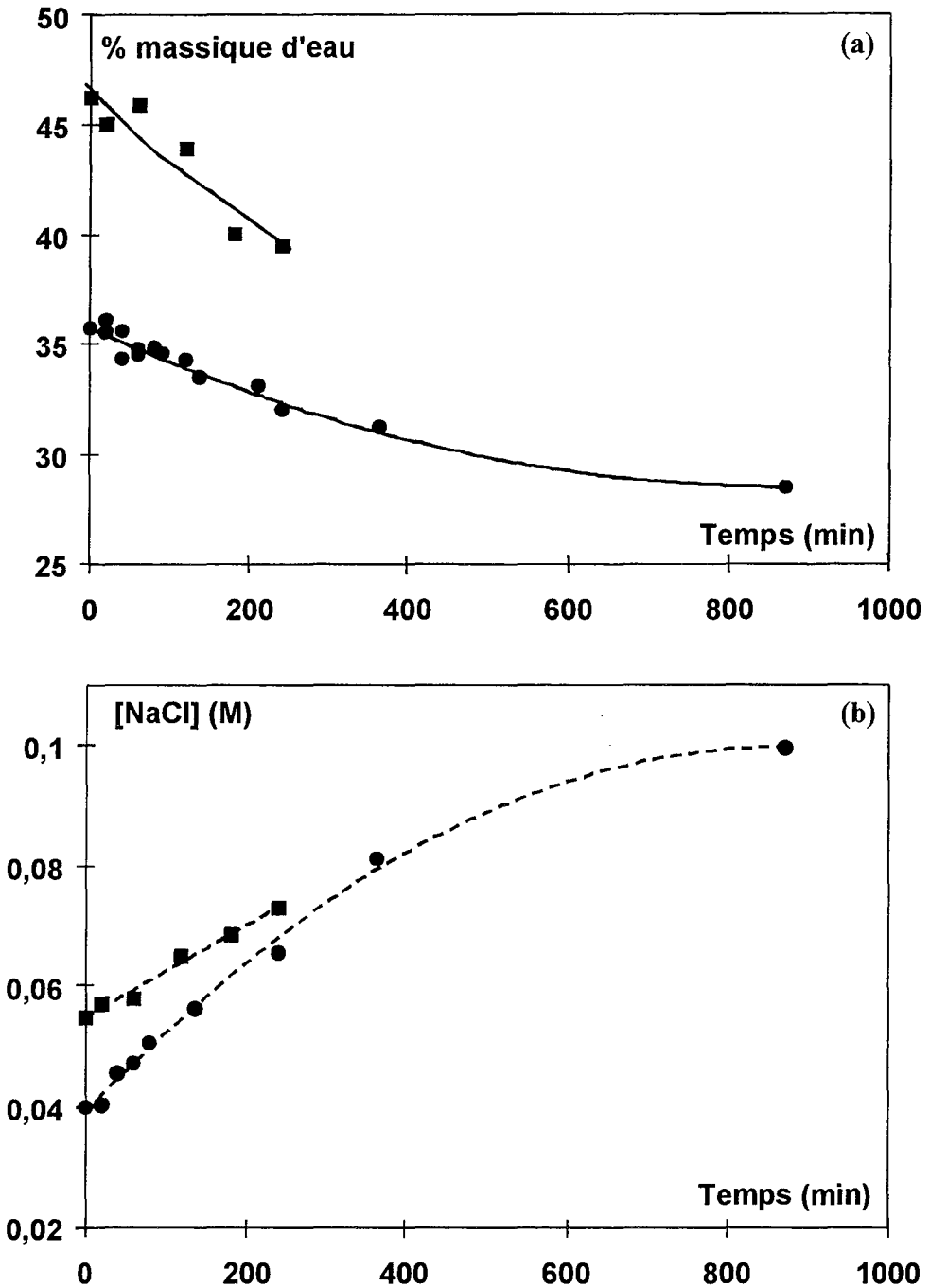


***Figure IV-4** : Pourcentage massique d'eau dans la phase microémulsion **(a)** et concentration en sel NaCl rapportée au volume d'eau dispersée dans la phase microémulsion **(b)** en fonction du temps au cours des expériences de transfert diphasique suivantes : (■) microémulsion (w_0=85 ; NaCl 0,055M) / NaCl 0,3M ; (●) microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M.*

Il apparaît également que, sur un temps équivalent de 240 minutes, le système le plus riche initialement en eau et en sel (w_0=85 ; NaCl 0,055M) relargue une plus grande quantité d'eau et incorpore simultanément moins de sel que le système dont la microémulsion initiale est caractérisée par (w_0=55 ; NaCl 0,04M). Ceci va de pair avec l'observation faite pour le premier système d'une très lente chute de conductivité liée au transfert de sel (cf. figure IV-2). En outre, le fort rejet d'eau qui lui est associé doit d'autant plus gêner l'incorporation de sel.

IV.2.3. Evolution de la composition des microémulsions dans le domaine monophasique

A partir des données précédentes issues des dosages des contenus en eau et des concentrations en sel de la phase micellaire inverse, nous sommes maintenant dans la possibilité de visualiser le parcours suivi par les systèmes étudiés au cours du transfert de matière dans le domaine monophasique d'existence des microémulsions (Figure IV-5).

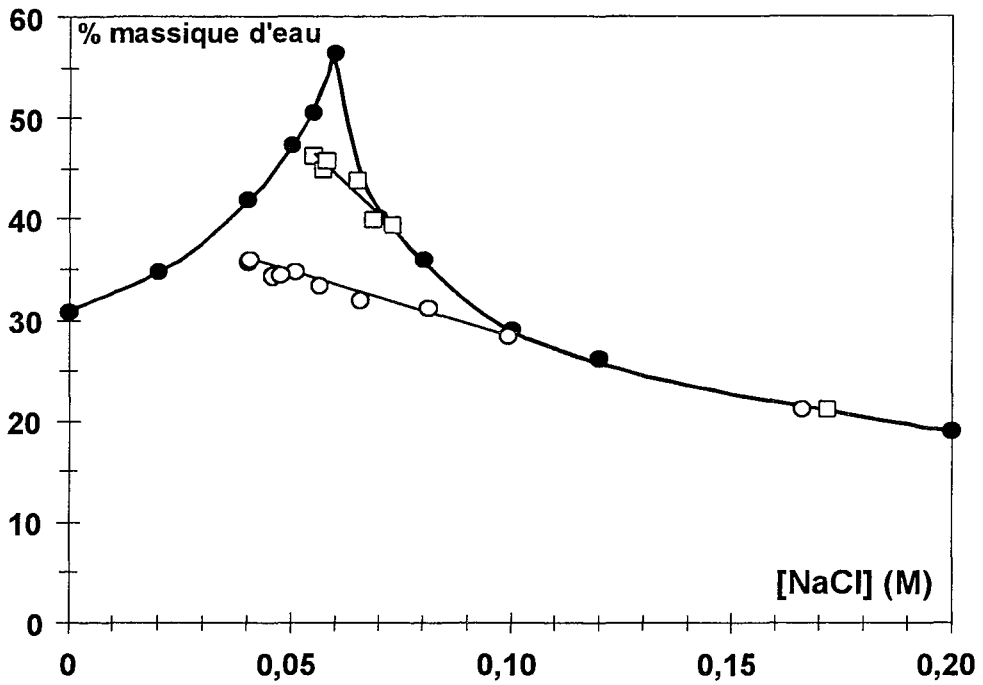


Figure IV-5 : *Pas jalonnant le changement de composition de la phase microémulsion au cours du transfert diphasique (données hors équilibre). La limite du domaine monophasique (●) se réfère aux résultats de la figure III-4. (□) microémulsion (w_0=85 ; NaCl 0,055M)/NaCl 0,3M ; (○) microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M)/NaCl 0,3M. Les deux points situés à droite de la figure correspondent aux conditions d'équilibre. T=25°C.*

Le premier fait important est que, contrairement à ce que nous avions initialement envisagé, les pas d'évolution des systèmes présentent des pentes négatives qui correspondent donc à un rejet d'eau de la phase microémulsion vers la phase aqueuse en contact. Le système avance donc dans le domaine monophasique d'existence des microémulsions jusqu'à atteindre la limite de phase sur la branche descendante contrôlée par le rayon de courbure spontanée R^0 et correspondant à un système non-percolant. A partir de ce point de rencontre, nous supposons que la composition en eau et en sel de la phase microémulsion va suivre la ligne de limite de phase en rejetant l'eau en excès dans la phase aqueuse en contact, jusqu'à l'équilibre. En effet, en aucun cas au delà du moment où le système a atteint pour la première fois la limite de phase au cours du transfert, nous n'avons observé de trouble dans la phase microémulsion qui aurait signifié que nous étions sortis du domaine monophasique.

Ainsi, on constate que les deux systèmes étudiés tendent vers une situation d'équilibre environ équivalente (cf. les deux derniers points des courbes figure IV-5), en raison de la très forte salinité de la phase aqueuse externe.

IV.3. Discussion à propos du mécanisme de transfert diphasique

Le mécanisme d'échange de matière intervenant au cours du transfert diphasique permet étonnamment à la microémulsion d'incorporer du sel tout en diminuant son contenu en eau, alors que le titrage d'une microémulsion identique par une solution aqueuse salée (NaCl 0,3M notamment) aboutirait à une évolution croissante dans le domaine monophasique par incorporation simultanée d'eau et de sel jusqu'à la limite de phase.

➢ Nous avons alors cherché à simuler le parcours qu'aurait suivi la microémulsion dans le diagramme de phase si le transfert diphasique procédait de la même façon, le sel étant apporté par l'eau incorporée (cf. calculs en Annexe 1). En partant d'une microémulsion initiale de concentration en sel $[NaCl]_{ini}$=0,04M et de $\%eau_{ini}$= 35,75% ($\Leftrightarrow$ $w_{0\,ini}$= 55), l'incorporation d'eau salée de concentration $[NaCl]_{phase\ ext}$=0,3M par pas de 0,5% conduit à la progression tracée figure IV-6.

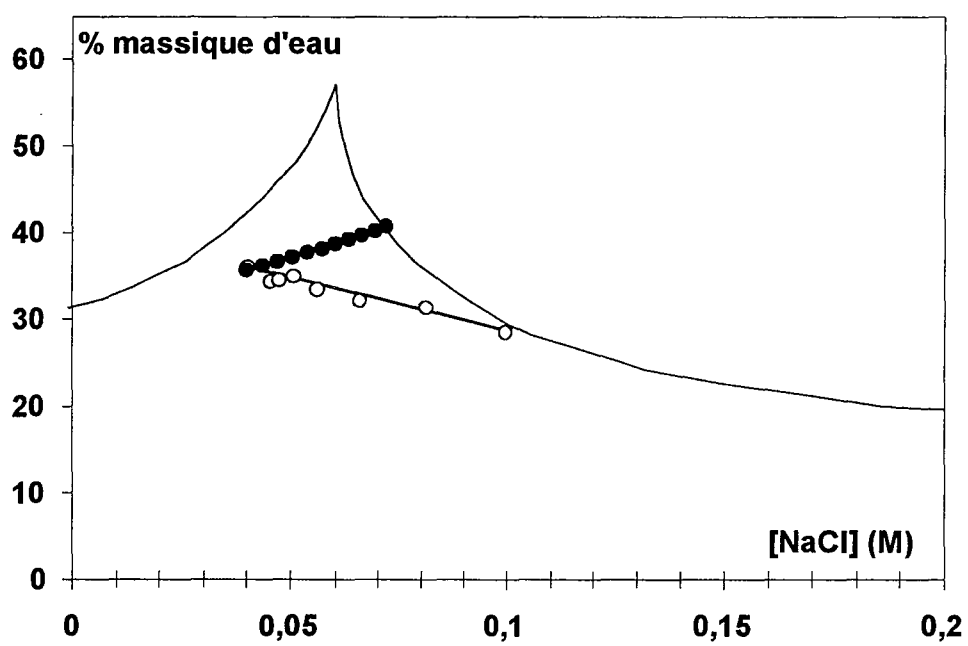


***Figure IV-6** : Comparaison des évolutions de la composition d'un système microémulsion (w_0=55 ; NaCl 0,04M) / NaCl 0,3M, obtenu expérimentalement par transfert diphasique* (○) *et simulé pour un apport de sel amené par de l'eau salée extérieure incorporée* (●).

Etant donné les contraintes d'empilement imposées aux molécules d'AOT dans le film amphiphile en présence de sel, une telle incorporation d'eau est difficilement envisageable au cours du processus de fusion des gouttelettes à l'interface macroscopique, comme nous le verrons par la suite. Donc, dans le cas présent, le seul moyen d'obtenir une pente positive serait que l'eau soit transférée dans la phase microémulsion par un processus de diffusion moléculaire plus rapide que le transfert de sel. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons définitivement affirmer que ce n'est pas le cas et écarter la possibilité d'un tel mécanisme de diffusion.

➢ En réalité, les résultats de cette étude sont totalement cohérents si on se réfère au mécanisme, couramment admis, de coalescence entre les gouttelettes de microémulsion et le film amphiphile macro-interfacial [7, 9, 11 - 14, 16 - 18]. Notons qu'il a été montré par ailleurs que la présence d'une membrane semi-perméable à l'interface liquide-liquide, comme c'est le cas ici, n'empêchait en rien un tel mécanisme [10, 18]. Nous proposons donc, pour interpréter les résultats du transfert diphasique de matière, un modèle simple de mécanisme en plusieurs étapes (figure IV-7), décrit ci-après.

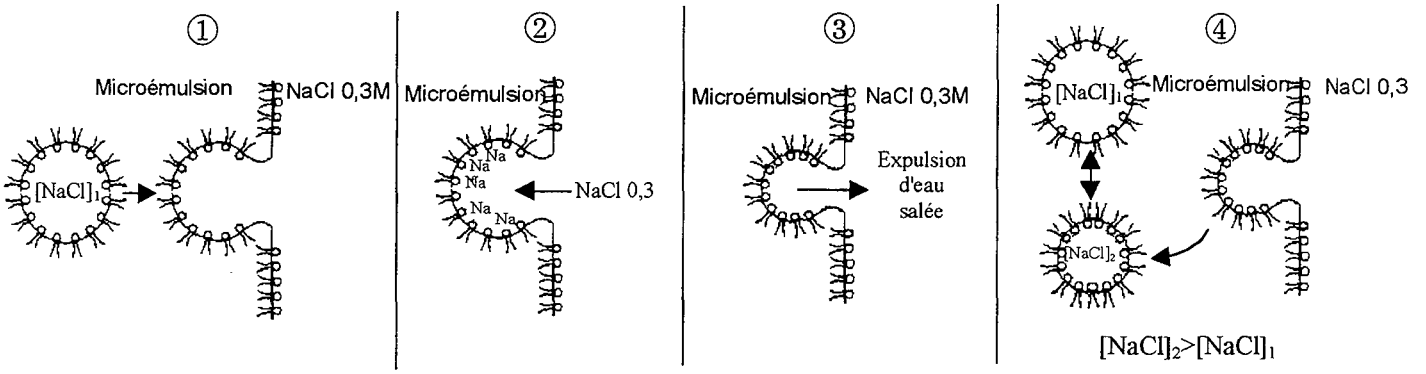


***Figure IV-7** : Représentation schématique du modèle de mécanisme interfacial en quatre étapes intervenant au cours du transfert diphasique.*

- ① Une gouttelette renfermant de l'eau faiblement salée coalesce avec le film interfacial, ouvrant ainsi une connexion avec la phase aqueuse extérieure fortement salée.
- ② L'incorporation de sel augmente l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires de l'AOT et accroît la compacité des molécules de tensioactif.
- ③ Le resserrement des têtes polaires d'AOT dans le film amphiphile provoque une décroissance du rayon adopté par la gouttelette de microémulsion et a pour conséquence une expulsion d'eau vers la phase aqueuse en contact.

- ④ La gouttelette contenant une concentration en sel plus élevée qu'initialement quitte l'interface macroscopique et ses collisions avec d'autres gouttelettes permettent l'échange de matière sur une échelle de temps de plus en plus longue au fur et à mesure que les gouttelettes incorporent plus de sel.

Nous tenons à préciser que le mécanisme considéré ci-dessus n'implique en aucun cas que le nombre de gouttelettes reste constant au cours du processus, puisque des réarrangements entre gouttelettes peuvent se produire au cours de leurs collisions. Nous gardons également à l'esprit que lors du processus de fusion les autres parties du film macro-interfacial sont déjà équilibrées avec la salinité de la phase aqueuse externe concentrée.

Un tel modèle nous permet d'expliquer pourquoi, dans les expériences de transfert de matière réalisées dans cette étude par contact de phases, le contenu en eau de la microémulsion décroît en même temps que la salinité de la phase dispersée augmente.

Remarque : Des travaux traitant du même type de problème [14] invoquent le concept d' "AOT packing gradient" pour expliquer le rejet ou l'incorporation d'eau à partir ou vers une phase microémulsion E/H, provoqué par un réarrangement des tensioactifs à l'interface macroscopique ainsi que dans le film des gouttelettes (cf. § IV.1.1.). Bien que ce concept apporte des éléments d'interprétation intéressants, nous sommes étonnés par les explications des auteurs qui supposent qu'un cation divalent réduit les répulsions électrostatiques entre têtes polaires de façon moins efficace que l'ion sodium. Ces arguments se basent sur des valeurs de surface par tête polaire, obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles. Ces valeurs, qui ont été calculées en supposant différentes formes d'agrégats micellaires selon le rayon d'hydratation du cation métallique, se révèlent plus grandes pour les cations de transition que pour les ions Na^+ [31]. Toutefois l'ordre de classement des surfaces par tête polaire établi de cette façon nous paraît contradictoire avec les principes couramment admis pour traiter des phénomènes tels que l'association de contre-ions aux micelles, le potentiel de surface des micelles, ou encore l'échange d'ions et la sélectivité sur résines, etc.

➢ Le mécanisme réel, au niveau moléculaire, dépend des vitesses relatives des multiples processus intervenant : la vitesse de fusion des micelles inverses avec le film interfacial et leur vitesse de détachement, la vitesse de l'équilibre d'association des ions au niveau des têtes polaires de l'AOT et enfin la vitesse des réarrangements dans l'empilement des molécules de tensioactif par diffusion dans le film interfacial. Si l'on compare les ordres de grandeur de vitesse connus de ces différents

processus, on sait par exemple que l'association des ions à des polyélectrolytes est un processus très rapide [32] et que, par conséquent, le déplacement de l'équilibre d'association consécutif à une soudaine augmentation de salinité l'est aussi. D'autre part, un changement quelconque de compacité impliquant des portions conséquentes du film amphiphile impose un mouvement collectif des molécules tensioactives, qui prend vraisemblablement plus de temps que le processus précédent. La fusion et le détachement des microgouttelettes avec l'interface s'établissent quant à eux sur une échelle de temps encore plus longue [7].

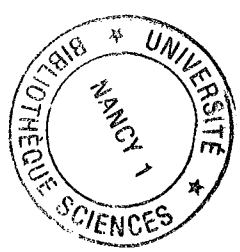
En tenant compte de l'ensemble des éléments présentés ici, le simple rétrécissement en taille des gouttelettes de microémulsion suite à leur ouverture à l'interface fournit une explication logique des résultats expérimentaux obtenus.

➢ Enfin, pour valider totalement le mécanisme proposé dans les conditions utilisées et en se rappelant que l'addition de sel peut induire dans certaines circonstances des réarrangements structuraux avec passage par des phases bicontinues, il est important de s'interroger sur l'état précis du système. Nous ne pouvons pas écarter d'emblée catégoriquement l'hypothèse que la présence de structures bicontinues puisse exister près de la salinité optimale, notamment quand le rapport eau sur huile est proche de l'unité. Néanmoins, plusieurs éléments nous laissent penser que ce n'est pas le cas ici. Il est tout d'abord évident qu'aucune structure bicontinue n'existe dans la partie droite de la courbe de conductivité de la figure IV-1, étant donné les valeurs de κ mesurées. En outre, il apparaît improbable que le transfert diphasique conduise d'un système bicontinu à des gouttelettes individuelles au vu des évolutions continues observées expérimentalement figure IV-4. En effet, dans d'autres circonstances, des études précédentes ont montré que la vitesse de transfert était radicalement modifiée au passage d'un système de gouttelettes isolées à un système bicontinu [33]. Toutes ces constatations nous confortent donc dans l'idée que le mécanisme proposé ici et mettant en jeu des gouttelettes isolées est tout à fait plausible.

IV.4. Conclusion

Nous avons tout d'abord constaté par l'intermédiaire de cette étude que la chute de conductivité associée au transfert diphasique d'eau salée d'une phase aqueuse vers des micelles inverses d'AOT ne présentait pas une transition aussi brutale, au passage de la salinité optimale 0,06 molaire, que celle que l'on pouvait envisager au regard des résultats du chapitre précédent. Elle se déroule au contraire de façon relativement lente et continue. Nous avons montré que la raison devait être cherchée dans le mode de transfert adopté par les solutés. Ces résultats viennent également appuyer les constatations faites précédemment par certains auteurs [15] à propos des différences entre la méthode de contact et la méthode d'injection.

L'analyse séparée des transferts d'eau et de sel nous a permis de proposer une explication de nos observations expérimentales à travers un modèle simple et de discuter les mécanismes impliqués dans le processus de transfert.



BIBLIOGRAPHIE

(1) M. -P. Pileni, *"Structure and Reactivity in Reverse Micelles"*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.

(2) R. A. Day, B. H. Robinson, J. H. R. Clarke, J. V. Doherty, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, *75*, 132.

(3) B. H. Robinson, D. C. Steyler, R. D. Tack, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, *75*, 481.

(4) C. M. Dunn, B. H. Robinson, F. J. Leng, *Spectrochim. Acta*, **1990**, *46A(6)*, 1017.

(5) J. Lang, A. Jada, A. Malliaris, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1946.

(6) W. J. Albery, R. A. Choudhery, N. Z. Atay, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1987**, *83(8)*, 2407.

(7) M. Adachi, M. Harada, R. Nishita, A. Shioi, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 8722.

(8) A. Derouiche, C. Tondre, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, *85(10)*, 3301.

(9) C. Tondre, A. Derouiche, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1624.

(10) M. Ismael, C. Tondre, *J. Membrane Sci.*, **1992**, *72*, 181.

(11) W. Nitsch, P. Plucinski, *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, *136(2)*, 338.

(12) P. Plucinski, W. Nitsch, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, *154(1)*, 104.

(13) P. Plucinski, W. Nitsch, *Langmuir* , **1994**, *10*, 371.

(14) W. Nitsch, P. Plucinski, J. Ehrlenspiel, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4024.

(15) H. R. Rabie, D. Helou, M. E. Weber, J. H. Vera, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *189*, 208.

(16) A. Derouiche, C. Tondre, *Colloids Surf.*, **1990**, *48*, 243.

(17) C. Tondre, M. Hébrant, *J. Mol. Liq.*, **1997**, *72*, 279.

(18) M. Hébrant, C. Tondre, *Anal. Sci.*, **1998**, *14*, 109.

(19) T. E. Bausch, P. Plucinski, W. Nitsch, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, *150*, 226.

(20) M. Adachi, A. Shioi, M. Harada, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4280.

(21) R. Leung, D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *120*, 330.

(22) O Ghosh, C. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 4528.

(23) R. Aveyard, B. P. Binks, S. Clark, J. Mead, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 125.

(24) H. N. W. Lekkerkerker, W. K. Kegel, J. Th. G. Overbeek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 206.

(25) L. Schlicht, J. –H. Spilgies, G. Ilgenfritz, *J. Mol. Liq.*, **1997**, *72*, 295.

(26) E. B. Leodidis, T. A. Hatton, *Langmuir*, **1989**, *5*, 741.

(27) G. A. Van Aken, J. Th. G. Overbeek, P. L. De Bruijn, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, *157*, 235.

(28) S. Levine, K. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 876.

(29) P. D. I. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 2651.

(30) A. Jada, J. Lang, R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 10.

(31) J. Eastoe, T. F. Towey, B. H. Robinson, J. Williams, R. K. Heenan, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 1459.

(32) R. Zana, C. Tondre, *Biophys. Chem.*, **1974**, *1*, 367.

(33) A. Xenakis, C. Tondre, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 4737.

CHAPITRE V

Encapsulation par des vésicules catanioniques - Tentatives pour évaluer la stabilité de la membrane amphiphile bicouche en relation avec les caractéristiques des tensioactifs

L'étude entreprise dans cette dernière partie se positionne dans la même optique que le travail conduit dans les chapitres précédents sur les microémulsions inverses, en s'intéressant cette fois aux relations entre les propriétés des films amphiphiles bicouches et les comportements des systèmes vésiculaires correspondants.

Nous nous sommes donc focalisés sur des membranes bicouches particulières constituant les vésicules dites "catanioniques", issues de mélanges de tensioactifs cationique et anionique, afin de compléter notre étude sur les films tensioactifs par des systèmes encore relativement peu explorés, voire originaux.

Nos premières préoccupations concernent la détermination des capacités d'encapsulation de tels systèmes, notre but étant ensuite d'évaluer la stabilité de la membrane amphiphile bicouche en relation avec les caractéristiques moléculaires des deux tensioactifs mis en présence, en faisant varier la nature de la bicouche. Nous pouvons pour cela intervenir à deux niveaux sur les molécules tensioactives ioniques, en modifiant :

- les interactions électrostatiques attractives entre les têtes polaires des tensioactifs de charges opposées,
- les interactions hydrophobes par variations des longueurs de chaînes, déterminant ainsi l'épaisseur de la bicouche.

L'observation et l'interprétation des effets de ces changements sur l'encapsulation de molécules sondes dans un premier temps, puis sur la perméation de la membrane bicouche, qu'il s'agisse du relargage de molécules préalablement encapsulées aussi bien que de la pénétration de molécules extérieures, devraient fournir des informations précieuses sur la solidité du film amphiphile bimoléculaire.

Dans toute cette partie, nous travaillerons uniquement avec des vésicules qui sont considérés unilamellaires, comme cela a été observé [1].

V.1. Systèmes catanioniques et paires d'ions : état des connaissances

➢ Les vésicules suscitent un grand intérêt en raison de leur potentiel à mimer les membranes biologiques constituées de molécules tensioactives lipidiques.

Cependant, la formation de ces vésicules est soumise à des contraintes géométriques à travers un paramètre d'empilement approprié pour le surfactant, correspondant à une forme de cône tronqué pratiquement cylindrique (cf. § I.2.1.1. Tableau I-3). C'est pourquoi la capacité à former des bicouches fermées était conditionnée, pensait-on, par la présence de molécules bicaténaires répondant aux exigences d'empilement. Elles ont été tout d'abord des molécules naturelles phospholipidiques de type lécithines, puis par la suite des tensioactifs bicaténaires entièrement synthétiques [2] (première mise en évidence : vésicules fabriquées à partir de DDAB* [3]).

En outre, l'obtention d'une bicouche courbe est régie par d'autres facteurs liés aux courbures spontanées respectives des deux films monomoléculaires qui la constituent [4]. En effet, la formation de vésicules à partir de bicouches composées de deux films monocouches identiques est défavorisée puisque les courbures de chacun d'entre eux sont égales mais de signes opposés (on a dans ce cas plutôt tendance à former une bicouche plane de courbure globale ≈ 0). C'est la raison pour laquelle la formation de vésicules nécessite généralement l'apport d'énergie mécanique.

➢ Récemment, cependant, il a été rapporté dans la littérature la possibilité d'obtenir des vésicules à partir de tensioactifs monocaténaires. Quelques exemples ont trait à des mélanges de tensioactifs non ioniques [5-7]. Mais surtout, de nouvelles espèces de bicouches issues du mélange de solutions aqueuses de tensioactifs monocaténaires cationiques et anioniques, satisfaisant aux conditions précédemment citées, ont abouti à la **formation spontanée de vésicules catanioniques** sans apport d'énergie autre que celle du simple mélange.

Le premier exemple de ce type de formation spontanée *in vitro* a été obtenu par Kaler *et al* [8] à partir de solutions micellaires de CTAT** et de SDBS***. Les auteurs y démontrent la présence de vésicules, stables pendant au moins 1 an, dont l'existence, la taille et la charge dépendent de la composition en tensioactifs du mélange.

L'explication du phénomène de formation de bicouches fermées à partir d'amphiphiles monocaténaires réside ici dans la création de paires de tensioactifs anion-cation que l'on peut assimiler dans la forme à des tensioactifs pseudo-bicaténaires.

---

* **DDAB :** Bromure de DidodécylDiméthylAmmonium.
** **CTAT :** Tosylate de CetylTriméthylAmmonium
*** **SDBS :** DodécylBenzeneSulfonate de Sodium

Ce type de systèmes possède plusieurs atouts supplémentaires intéressants par rapport aux tensioactifs bicaténaires classiques :

- Premièrement, dans les mélanges catanioniques, on peut obtenir plus facilement des compositions différentes entre les films interne et externe des vésicules selon la répartition des deux tensioactifs, de sorte à induire une courbure non nulle de la bicouche mixte. Cette possibilité de mélange non idéal est à l'origine de la formation spontanée très avantageuse des vésicules catanioniques.

- Deuxièmement, l'interaction électrostatique attractive entre ions tensioactifs de charges opposées, ainsi que le départ de l'eau d'hydratation quand les charges sont neutralisées, a pour conséquence de réduire la surface moyenne par tête polaire dans les associations catanioniques comparativement à celles des constituants pris séparément. Le paramètre d'empilement ainsi obtenu est plus élevé que celui de chacun des tensioactifs, favorisant d'autant plus la formation de vésicules.

- Enfin, ces systèmes laissent entrevoir une multitude d'assemblages possibles par association de tensioactifs cationiques et anioniques aux caractéristiques variables et ouvrent certainement un large champ d'investigations.

Ces avantages révèlent l'avancée importante que les systèmes catanioniques pourraient constituer dans la modélisation de membranes biologiques, en tant qu'agents d'encapsulation, voire de relargage de principes actifs, d'arômes, de parfums et comme microréacteurs.

Le tableau V-1 ci-après donne un aperçu des systèmes catanioniques étudiés dans la littérature.

Système catanionique	Tensioactif cationique		Tensioactif anionique		Auteurs	Année	N° Réf.
	Longueur de chaîne	Tête polaire	Longueur de chaîne	Tête polaire			
CTAT/SDBS	C_{16}	Tosylate de triméthylammonium	C_{12}	Benzene sulfonate de sodium	E. W. Kaler *et al*	1989, 1992	8, 9
CTAB/SDBS	C_{16}	Bromure de triméthylammonium	C_{12}	"	I. Y. Yaacob, A. Bose	1996	10
CTAPTS/SDBS	C_{16}	p-toluène sulfonate de triméthyl ammonium	C_{12}	Benzene sulfonate de sodium	R. A. Salkar *et al*	1998	11
CTAPTS/SDS	C_{16}		C_{12}	Sulfate de sodium			
CTAB/SOS	C_{16}	Bromure de triméthylammonium	C_8	Sulfate de sodium	M. T. Yatcilla *et al*	1996	1
$C_nTAB/C_mH_{2m+1}COONa$	C_n	"	C_m	Carboxylate de sodium	J. B. Huang, G. X. Zhao	1995	12
CTAB/SHS	C_{16}	"	C_7	Sulfate de sodium	R. Talhout, J. B. F. N. Engberts	1997	13
DTAB/SDS	C_{12}	"	C_{12}	"			
DTAB/SDS	C_{12}	"	C_{12}	"	K. L. Herrington *et al*	1993	14
					M. Bergström, J. S. Pedersen	1998	15
DTAC/SDBS	C_{12}	Chlorure de triméthylammonium	C_{12}	Benzene sulfonate de sodium	O. Söderman *et al*	1997	16
DTAC/SPFN	C_{12}	"	C_{12}		O. Regev, A. Khan	1996	17
DTAC/SD	C_{12}	"	C_{12}	Carboxylate de sodium			
DDAO/SLT	C_{12}		C_{12}		H. J. Watzke	1993	18
DeTAB/Na-10 undécanoate	C_{10}	Bromure de triméthylammonium	C_{10}	Carboxylate de sodium	G. X. Zhao, W. L. Yu	1995	19
DeTAC/SdeS	C_{10}	Chlorure de triméthylammonium	C_{10}	Sulfate de sodium	N. Filipovic-Vincekovic *et al*	1998	20
DTAC/SDS	C_{12}	"	C_{12}	Sulfate de sodium			
TTAC/STDS	C_{14}	"	C_{14}	Sulfate de sodium			
DDAB/SDS	$2\times C_{12}$	Bromure de diméthylammonium	C_{12}	Sulfate de sodium	E. Marques *et al*	1993	21
					Y. Kondo *et al*	1995	22

***Tableau V-1** : Systèmes catanioniques étudiés dans la littérature et conduisant à la formation de vésicules.*

➢ Si nombre de ces travaux traitent de l'aspect thermodynamique des mélanges catanioniques (stabilité, caractérisation de phases), très peu s'intéressent directement aux comportements cinétiques liés à ces systèmes.

♦Dans ce domaine, nous pouvons citer essentiellement des études se rapportant à la cinétique de formation des vésicules [23-28]. Notamment, les articles de Friberg *et al* [23-26] rendent compte, par des mesures de stopped-flow couplées à un dispositif de diffusion de lumière, de l'obtention de vésicules par dilution par l'eau de solutions hydrotropes de tensioactifs (Brij-30* ou lécithine en présence de SXS**).

Cependant, seuls O'Connor *et al* [27] ont tenté par ce même moyen d'analyser la cinétique de la formation spontanée de vésicules dans les milieux catanioniques qui nous concernent. Ils en déduisent quatre constantes de vitesse de grandeurs croissantes qui se rapportent aux quatre étapes du mécanisme proposé (le temps de relaxation le plus long pouvant atteindre 5000 s).

♦D'autres études, également peu nombreuses, mesurent au contraire les vitesses de destruction des vésicules, le plus souvent par ajouts de solutions micellaires de tensioactifs (TX-100, SDS) qui aboutissent au final à l'obtention de micelles mixtes [23, 27, 29]. Sur la base des résultats de O'Connor *et al* [27], ce processus en une étape semble très rapide, à peine détectable à l'aide du dispositif de stopped-flow utilisé.

♦Enfin, le dernier type d'analyses cinétiques important pour la meilleure connaissance des films constituant les systèmes vésiculaires, catanioniques en particulier, concerne les vitesses de perméation de la bicouche ou de relargage de molécules sondes encapsulées, ces phénomènes se produisant spontanément ou étant provoqués par perforation ou destruction des vésicules [28, 30-32].

La plupart du temps, les travaux disponibles relatent des cinétiques de relargage suffisamment lentes pour permettre de déterminer les constantes de vitesse par dosage de la sonde libérée (souvent par fluorescence) à différents intervalles de temps [30, 31].

Uniquement deux études ont eu recours à une technique de cinétique rapide par stopped-flow pour observer la perméation de molécules sondes, mais dans ces cas les mesures concernaient des systèmes vésiculaires non catanioniques [28, 32].

Finalement, quelques travaux s'intéressent directement aux vitesses de libération d'une sonde encapsulée dans des vésicules catanioniques, mais particulières puisque fabriquées à partir de molécules "paires d'ions amphiphiles" (IPA) [31, 33, 34] (cf. § II.1.2.1.2.).

---

* **Brij-30 :** Polyoxyéthylène (4) lauryl éther

** **SXS :** XylèneSulfonate de Sodium

➢ **Les paires d'ions amphiphiles** que nous venons d'évoquer ont été envisagées en poussant à l'extrême le raisonnement qui avait mené aux mélanges catanioniques classiques. Il s'agit encore d'espèces issues de l'association d'un tensioactif cationique et d'un tensioactif anionique mais pour lesquelles les interactions électrostatiques attractives ont été renforcées par élimination de leurs contre-ions respectifs. D'autre part, le mélange correspond à l'équimolarité.

Plusieurs points incitent à s'intéresser aux paires d'ions amphiphiles:

♦Premièrement, la structure même des paires d'ions ainsi obtenues possède de grandes similitudes avec les phospholipides analogues de phosphatidylcholine : en effet, ces deux espèces sont zwitterioniques (donc sans contre-ions) et portent deux chaînes longues hydrocarbonées.

♦De plus, comme nous l'avons déjà vu, la géométrie des molécules tensioactives détermine des propriétés supramoléculaires qui jouent un rôle primordial dans l'obtention des vésicules. Ainsi, dans les structures paires d'ions, les attractions électrostatiques entre têtes polaires et la réduction de l'hydratation sont encore accentuées par rapport aux mélanges catanioniques classiques, ce qui confère à ces entités une géométrie encore mieux adaptée aux structures vésiculaires. Ces caractéristiques laissent d'autre part espérer une rigidification de la membrane bicouche, chaque ion monocaténaire pouvant idéalement interagir avec ses deux voisins.

Le tableau V-2 rassemble les quelques systèmes paires d'ions étudiés dans la littérature, conduisant à la formation de vésicules.

Système paire d'ions	Tensioactif cationique	Tensioactif anionique	Auteurs	Année	N° Réf
C_nTA^+ $C_{n-1}COO^-$ (n= 14, 16 ou 18)	n-alkyltriméthylammonium	Acide gras saturé	H. Fukuda *et al*	1990	35
N, N, diméthyl-N-octadécyl-N-[3-(1-acrylamido)propyl] ammonium stéarate	N, N, diméthyl-N-octadécyl-N-[3-(1-acrylamido)propyl] ammonium	Stéarate	K. Hirano *et al*	1991	36
CTA^+ P^-	Cétyltriméthylammonium	Palmitate	Y. C. Chung *et al*	1992	31, 37
CTA^+ $(C_{16})_2PO4^-$ $DHDA^{+*}$ P^- $2DHDA^+$ HDM^{2-**}	Cétyltriméthylammonium Dihéxadécyl diméthyl ammonium	Dialkylphosphate Palmitate Hexadécyl malonate	Y. C. Chung, S. L. Regen	1993	38
MIPA (Multiple chain Ion Pair Amphiphiles)	di-n-alkyldiméthyl ammonium	n-alkyl malonate	Y. C. Chung *et al*	1998	33
Paire d'ions amphiphile hybrides	Cétyltriméthylammonium	Bolaphiles diacides aromatiques acide phénoxy, palmitate	S. Bhattacharya *et al*	1998	34

Tableau V-2 : *Systèmes paires d'ions conduisant à la formation de vésicules.*

* **$DHDA^+$** : DiHéxadécyl DiméthylAmmonium
** **HDM^{2-}** : HexaDécyl Malonate

auteurs, l'incapacité des chaînes asymétriques à se compacter correctement dans un réseau cristallin prévient la formation de précipités.

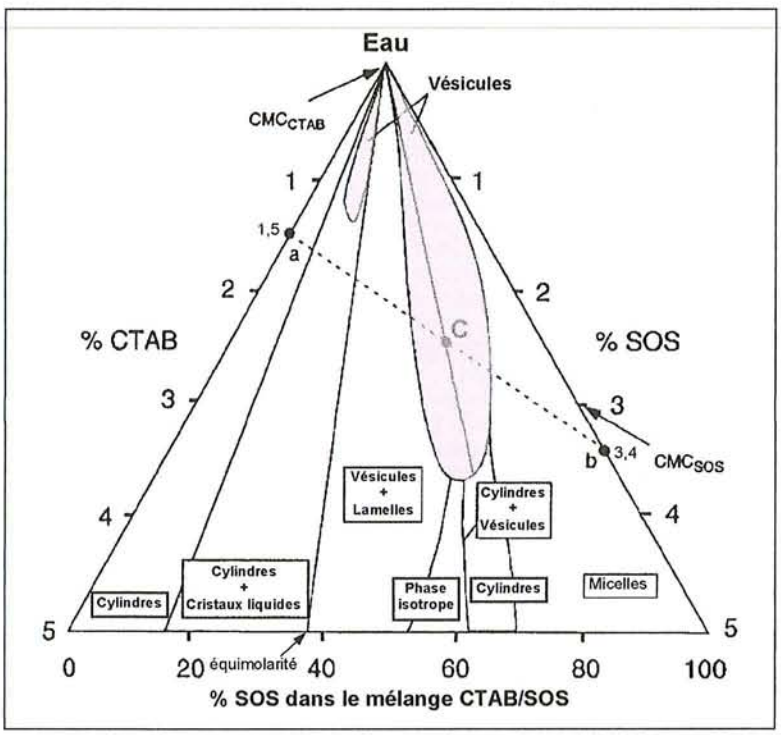


Figure V-1 : *Diagramme de phases ternaire du système CTAB/SOS/eau à 25°C, d'après Yatcilla et al [1]. Le point C représente la composition des vésicules que nous avons utilisées, obtenues par mélange des solutions micellaires de CTAB (a) et de SOS (b).*

Enfin, on notera également que le mélange catanionique CTAB/SOS abaisse la valeur de la cmc comparativement aux deux tensioactifs pris séparément [1].

♦ Nous avons ensuite envisagé d'accroître les attractions entre têtes polaires dans ce même système en formant la paire d'ions dissymétrique correspondante CTA^+OS^-. Les vésicules, formées par simple mélange à l'équimolarité de solutions de CTAOH et de OSH (cf § II.3.3.1.2.), sont stables 48 heures. Nous espérons par ce biais rigidifier la membrane bicouche et par la même rendre la perméation de molécules plus difficile et donc le relargage de sonde encapsulée plus lent.

➢ Dans le cadre du concept de paire d'ions amphiphiles, deux autres types de systèmes ont attiré notre attention. Ils sont en cours d'étude et seules quelques expériences préliminaires ont été réalisées avec eux.

♦ Les paires d'ions que nous désignons par IPA-14 et IPA-16 (cf. § II.1.2.1.2.) sont en partie décrites dans la littérature [35] et sont, contrairement à CTA^+OS^-, des systèmes symétriques associant deux ions tensioactifs de longueurs de chaînes équivalentes. Il a été établi que les

systèmes de ce type (en C_{14} ou en C_{16}) formaient après sonication des vésicules stables pendant 48 heures. Ces deux paires d'ions devraient donc nous permettre d'étudier à la fois les effets des fortes interactions attractives et ceux de la variation de l'épaisseur de la bicouche.

♦Nous avons également imaginé renforcer encore davantage les interactions attractives au sein d'un système de "zwitterions inversés", comme nous l'appelons, consistant en l'association de deux tensioactifs zwitterioniques monocaténaires portant chacun deux charges opposées, une cationique et une anionique, mais dont l'ordre est inversé par rapport à la chaîne grasse : le système HePC/SB-16 (cf. § II.1.3.). Les interactions attractives se font ici à deux niveaux des molécules, ainsi la cohésion de la paire d'ions devrait être d'autant plus solide.

Nous avons tenté de caractériser le système grossièrement par son comportement de phases macroscopique (opalescence, précipitation, séparation de phases, isotropie ou anisotropie) en préparant 64 échantillons de compositions différentes par mélange de solutions aqueuses de HePC et de SB-16. Ces échantillons sont répartis régulièrement dans le diagramme ternaire HePC/SB-16/eau au niveau du sommet riche en eau jusqu'à des concentrations totales en tensioactifs de 2%. Après plusieurs mois, les mélanges sont tous transparents et isotropes entre polariseurs croisés. Aucune séparation de phases n'a été observée, ni d'opalescence qui pourrait laisser présager de la formation de vésicules de taille relativement importante. Ces observations n'écartent pas pour autant l'hypothèse de formation de vésicules de petite taille. C'est pourquoi une analyse plus précise s'avère nécessaire pour caractériser les échantillons.

V.3. Détermination de la phase continue des vésicules CTAB/SOS

En préalable aux déterminations des taux d'encapsulation par les vésicules, nécessitant l'emploi de la chromatographie d'exclusion stérique pour éliminer les molécules sondes restées libres, nous avons cherché à définir le meilleur éluant (cf. principe de l'encapsulation au § suivant). La plupart du temps, on emploie une solution tampon adaptée, lorsque la sonde encapsulée ou le système utilisé le nécessite, sinon l'éluant peut être simplement de l'eau.

Dans notre cas, nous avons tenté dans quelques expériences d'éluer par la phase continue des vésicules afin de voir si les résultats sont améliorés et vérifier que les éluants habituels ne déstabilisent pas nos systèmes.

La phase continue des vésicules catanioniques CTAB/SOS de composition C (cf. figure V-1), contenant [SOS]=7,3.10^{-2}M et [CTAB]=2,06.10^{-2}M, a été déterminée par microdialyse à l'aide d'un dispositif décrit au § II.4.2. La solution vésiculaire est dialysée face à un volume équivalent d'eau pendant 16 heures, temps nécessaire à l'établissement certain de l'équilibre. La solution sera donc diluée par deux. On suppose que seules les espèces libres, non engagées dans les vésicules, c'est-à-dire constituant la phase continue que nous cherchons à définir, vont pouvoir traverser la membrane vers le compartiment aqueux pour rétablir l'équilibre des potentiels chimiques. Les espèces ioniques CTA^+, OS^-, Na^+ et Br^- sont ensuite dosées dans les deux compartiments, vésiculaire et aqueux, par la méthode décrite § II.3.3.1.1.

Le tableau V-3 ci-dessous rend compte des résultats de dosages.

	Compartiment vésiculaire	Compartiment aqueux
$[CTA^+]$	1,96.10^{-2} M	0
$[Br^-]$	1,00.10^{-2} M	1,06.10^{-2} M
$[OS^-]$	4,68.10^{-2} M	2,64.10^{-2} M
$[Na^+]$	3,61.10^{-2} M	3,61.10^{-2} M

***Tableau V-3** : Concentrations en ions CTA^+, OS^-, Na^+ et Br^- déterminées par dosage dans les compartiments vésiculaire et aqueux des solutions à l'équilibre après microdialyse de vésicules CTAB/SOS de composition C face à un volume égal d'eau.*

On considère qu'à l'équilibre, les concentrations des ions présents dans le compartiment aqueux correspondent aux concentrations des espèces libres dans la phase continue des vésicules. Celle-ci peut donc être reproduite par une solution de SOS 2,6.10^{-2} M et de NaBr 1.10^{-2} M.

La composition effective des vésicules peut être déduite en soustrayant des concentrations déterminées dans le compartiment vésiculaire les concentrations des ions présents en phase continue. Nous obtenons alors,

$[Na^+]_{vési}=0$, $[Br^-]_{vési}=0$,
$[CTA^+]_{vési}=1,96.10^{-2}$ M,
$[OS^-]_{vési}=2,04.10^{-2}$ M
} $[CTA^+OS^-]=2.10^{-2}$ M

Ce bilan révèle que, dans un mélange catanionique contenant pourtant un excès de l'un des deux tensioactifs (dans notre cas, SOS), les vésicules hors phase continue adoptent une composition équimolaire des deux tensioactifs sans contre-ions, équivalant à une véritable paire d'ions CTA^+OS^-. L'excès de charges apporté par SOS en phase continue semble stabiliser les vésicules et expliquer que l'on n'observe pas de précipitation comme décrit dans la littérature lorsqu'il y a neutralité des vésicules [22].

V.4. Encapsulation par les vésicules

Le principe de mesure du pourcentage de sonde encapsulée, résumé par la figure V-2 ci-dessous, consiste, dans le cas de vésicules catanioniques se formant spontanément, à mélanger deux solutions micellaires préparées dans une solution aqueuse contenant la molécule sonde. Suite à leur formation dans ce milieu, les vésicules enferment dans leur cœur une solution de sonde à la même concentration que celle qui se trouve à l'extérieur. La chromatographie d'exclusion stérique permet alors de séparer les vésicules marquées du reste de la solution contenant les molécules sondes libres par un éluant neutre. La déstabilisation des vésicules, le plus souvent par une solution de tensioactif, libère dans le milieu les sondes qui étaient encapsulées dans le volume fermé des vésicules. La quantité encapsulée est ensuite déterminée par dosage de la molécule sonde dans la solution obtenue (cf. Annexe 2) :

$$\%\text{encapsulé} = \frac{n_{\text{sonde encaps}}}{n_{\text{sonde initial}}} \times 100 \qquad \text{(Eq. V-1)}$$

avec $n_{\text{sonde encaps}}$, le nombre de moles de sonde encapsulée dans les vésicules,
et $n_{\text{sonde initial}}$, le nombre de moles de sonde initialement introduit en solution.

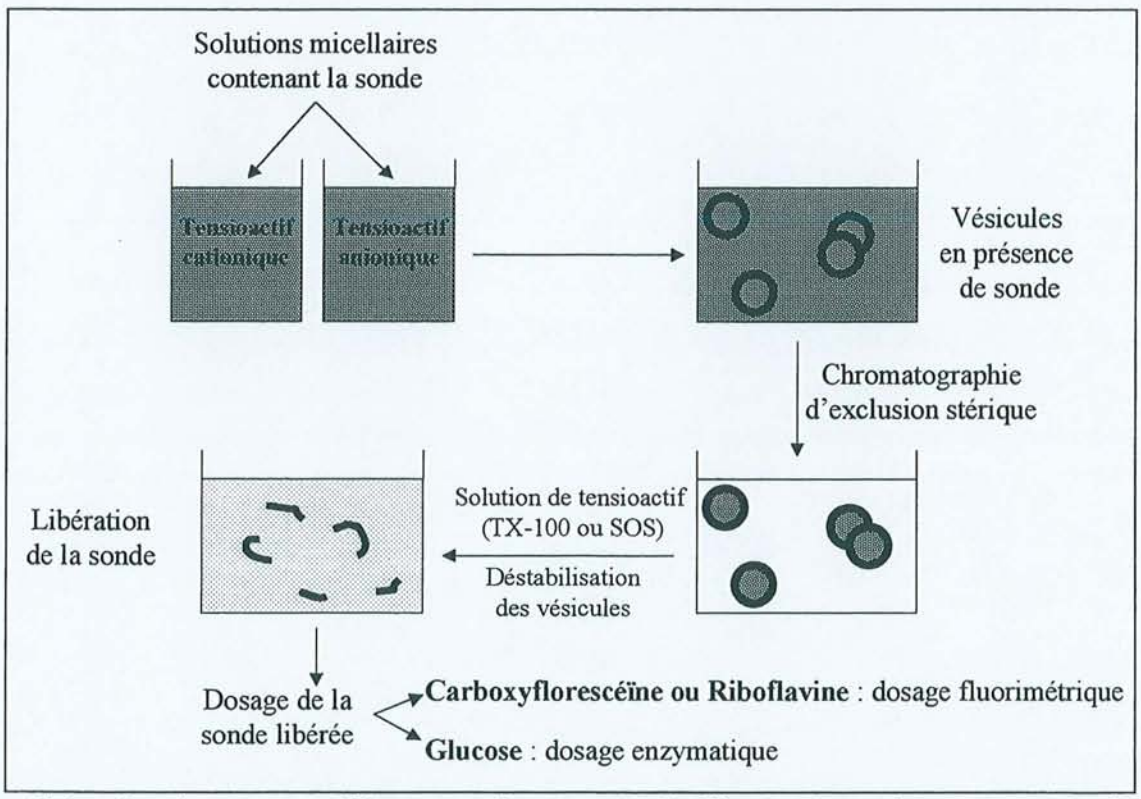


***Figure V-2** : Représentation schématique du principe de détermination du pourcentage de sonde encapsulée dans le volume des vésicules.*

V.4.1. Encapsulation de sondes fluorescentes

Nous avions opté dans un premier temps pour des sondes fluorescentes, comme c'est souvent le cas dans la littérature [30, 39], en raison de la simplicité supposée de leur dosage par spectrofluorimétrie. Certaines interactions avec les vésicules ou encore des problèmes de dosage nous ont contraints par la suite à changer de type de sonde. Cependant, quelques informations intéressantes ont pu tout de même être tirées des expériences réalisées avec les sondes fluorescentes.

➢ Encapsulation de la carboxyfluorescéine

La carboxyfluorescéine a été utilisée en milieu tampon HEPES pH 7,4 à une concentration relativement importante de 50 mM de façon à exploiter sa propriété de quenching de la fluorescence. Dans ces conditions, plusieurs essais d'encapsulation ont été tentés dans les vésicules CTAB/SOS à la composition C (cf. figure V-1).

- L'éluant tampon HEPES pH 7,4 à force ionique constante (NaCl 0,1 M), classiquement utilisé dans la littérature pour les filtrations sur gel dans les expériences d'encapsulation de la carboxyfluorescéine [40], a rapidement été abandonné, car il conduisait à une encapsulation négligeable ($<10^{-2}$ %). La raison semble être la présence de sel dans l'éluant, qui réduit le domaine d'existence des vésicules [41] et laisse supposer qu'une partie des vésicules disparaissent en cours d'élution sur la colonne.

  Malgré le pourcentage d'encapsulation extrêmement faible, on peut cependant affirmer qu'au moins une petite partie de la carboxyfluorescéine a été encapsulée et que toutes les vésicules n'ont pas disparu au cours de l'élution, puisqu'un petit pic apparaît en chromatographie. Dans les fractions correspondant à ce pic, la carboxyfluorescéine est "quenchée" (couleur orangée) signifiant qu'elle est bien enfermée dans les vésicules à sa concentration initiale de 50 mM et la déstabilisation des vésicules par ajout d'une solution de SOS provoque l'apparition de la fluorescence (coloration jaune fluorescent).

- Ces premiers résultats nous ont conduits à utiliser comme éluant la phase continue des vésicules de CTAB/SOS, déterminée auparavant, afin de maintenir les vésicules dans leur environnement habituel au cours de l'élution.

  L'éluant phase continue en milieu tampon HEPES pH 7,4 a provoqué l'éclatement des vésicules sur la colonne, alors que l'élution par la phase continue sans tampon a permis de récupérer la carboxyfluorescéine encapsulée dans les vésicules (on constate le quenching de fluorescence) mais n'a pas amélioré du tout les résultats d'encapsulation déterminés après filtration sur gel.

Ces mauvais résultats d'encapsulation de la carboxyfluorescéine proviennent certainement du caractère ionique de la sonde.

➢ Encapsulation de la riboflavine

La riboflavine est non-ionique et permet une élution simple par l'eau. En outre, sa fluorescence est sensible au pH. Cette propriété aurait pu être intéressante pour des expériences de relargage de la sonde dans un milieu extérieur de pH basique, dans lequel on attendrait une extinction de la fluorescence. Cette propriété n'a malheureusement pas pu être exploitée au cours de notre étude.

Dans nos expériences, la sonde a été encapsulée à une concentration de 2.10^{-5}M en référence aux travaux de Bhattacharya *et al* [34]. Des essais d'augmentation de la concentration de la sonde (10^{-4}M, proche de la limite de solubilité) ont conduit à la diminution du pourcentage encapsulé. Walde *et al* [42] avaient déjà fait cette même constatation à propos de la diminution du glucose encapsulé par des vésicules de n-alkyl phosphate ou phosphonate lorsqu'il augmentait la concentration de la sonde.

Les quelques expériences d'encapsulation de la riboflavine qui nous ont fourni des informations intéressantes sur les différents systèmes étudiés (sans tenir compte des valeurs absolues des pourcentages d'encapsulation) sont représentées figure V-3 a, b et c.

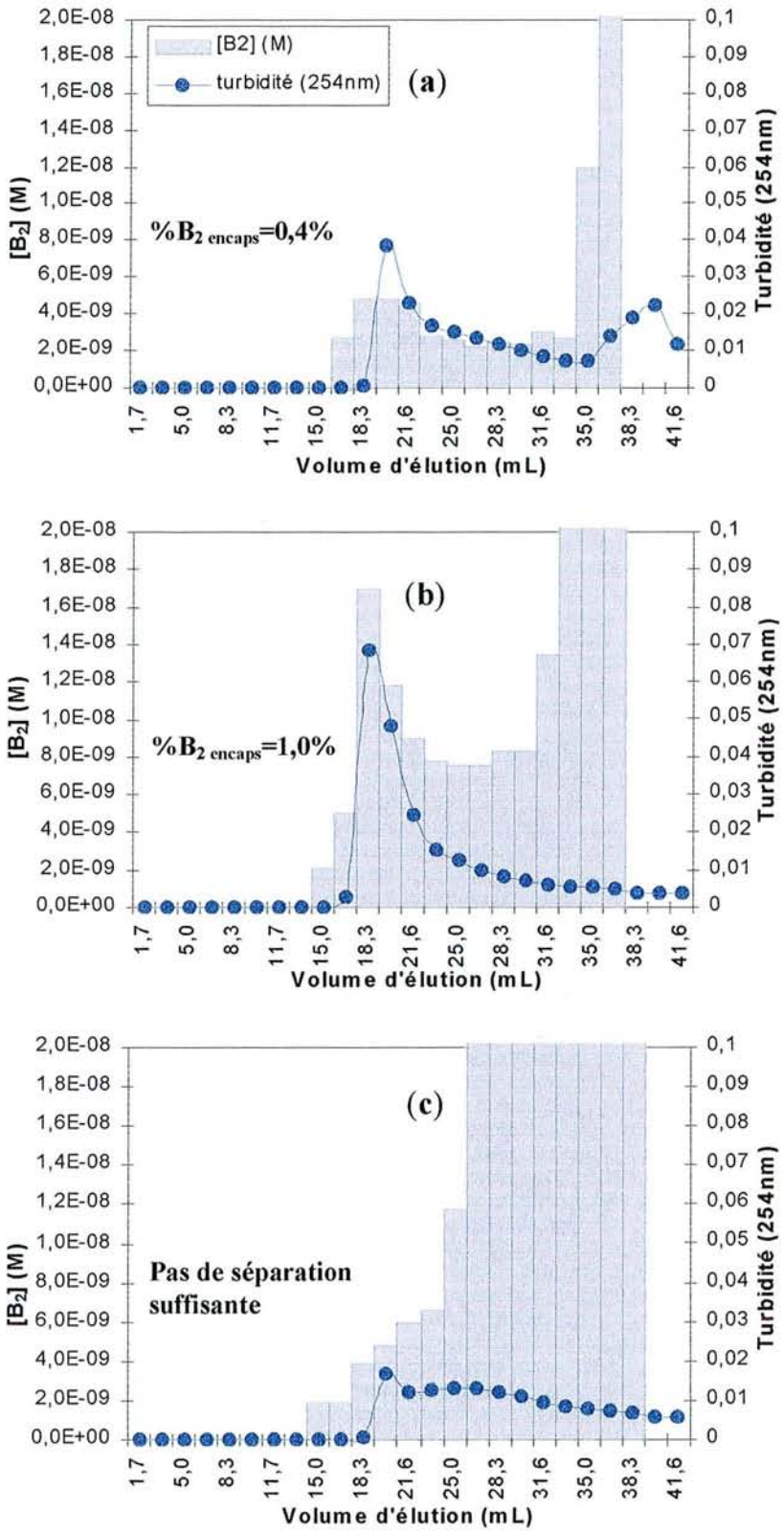


Figure V-3 : *Séparation chromatographique par perméation de gel des vésicules contenant la riboflavine encapsulée (B_2) et de la riboflavine libre. $[B_2]ini=2.10^{-5}M$.* ***(a)*** *vésicules CTAB/SOS à la composition C ;* ***(b)*** *vésicules paires d'ions CTA^+OS^- $4.10^{-2}M$ (âgées de 24h00) ;* ***(c)*** *vésicules paires d'ions CTA^+OS^- $4.10^{-2}M$ (fraîchement préparées).*

♦ Comparaison mélange de tensioactifs CTAB/SOS et paire d'ions amphiphile CTA^+OS^-

Nous avons comparé les capacités d'encapsulation de la riboflavine 2.10^{-5}M par les vésicules CTAB/SOS de composition C ($[tensioactifs]_{total}=9,4.10^{-2}$M) et par les vésicules formées par la paire d'ions 4.10^{-2}M ($[tensioactifs]_{total}=8.10^{-2}$M) âgées de 24h00. Cette concentration de la paire d'ions correspond à la composition équimolaire en CTA^+ et OS^- des vésicules CTAB/SOS, déterminée au § V.3. (×2 pour tenir compte de la dilution provoquée par la microdialyse). Les figures V-3a et b présentent les chromatogrammes en turbidité (à 254nm) des solutions éluées et les dosages de la sonde riboflavine dans les fractions correspondantes pour le système CTAB/SOS (figure V-3a) et pour la paire d'ions (figure V-3b).

L'encapsulation de la riboflavine 2.10^{-5}M est sensiblement augmentée dans la paire d'ions CTA^+OS^- puisqu'elle atteint environ 1% alors qu'elle n'est que de 0,4% dans les vésicules cationiques CTAB/SOS. Cette augmentation transparaissait déjà au travers du pic de turbidité plus intense obtenu avec la paire d'ions.

On notera cependant que, dans les deux cas, la séparation entre la riboflavine encapsulée dans les vésicules et la riboflavine libre n'est pas nette. Entre les deux massifs représentés sur les figures V-3 a et b, la concentration $[B_2]$ ne revient pas à zéro et on peut faire le même type de constatation pour la turbidité. La riboflavine aux concentrations considérées n'absorbant pas à 254 nm, cette observation peut traduire une certaine polydispersité des vésicules ainsi que la présence d'autres structures fixant la riboflavine (micelles, lamelles...).

Remarque : Au cours des expériences de chromatographie d'exclusion stérique, nous avons remarqué des différences systématiques en turbidité et en conductivité entre l'élution des vésicules CTAB/SOS et celle de la paire d'ions CTA^+OS^-, et ceci aussi bien en présence de riboflavine qu'en présence de glucose. Après le premier pic correspondant aux vésicules, un deuxième pic apparaît en turbidité aux environs de 38 mL élués pour le système CTAB/SOS (cf. figure V-3a) et correspond à une légère augmentation de la conductivité. Ce phénomène ne se produit pas avec la paire d'ions CTA^+OS^-. Des expériences d'élution de solutions de CTAB + sonde et de SOS + sonde, ont montré que dans le premier cas on n'observait rien alors qu'en présence de SOS, un pic en turbidité et une augmentation de la conductivité se manifestent au même endroit. Ce second pic est donc à relier avec la présence de SOS en excès dans la phase continue des vésicules CTAB/SOS, qui n'existe plus dans la paire d'ions équimolaire CTA^+OS^-.

♦ Effet de la maturation des vésicules de CTA^+OS^- sur l'encapsulation

La comparaison des expériences d'encapsulation de la riboflavine 2.10^{-5}M par la paire d'ions CTA^+OS^- réalisées dans des conditions identiques et correspondant aux figures V-3 b et c, montre une amélioration des résultats avec le temps, dans les limites de la stabilité de la paire d'ions. En effet, la paire d'ions fraîchement préparée ne permet pas de séparer une quantité de riboflavine encapsulée de celle restée libre en solution, alors qu'après 24 heures, une séparation marquée est observée.

V.4.2. Encapsulation du glucose

Suite aux nombreux problèmes d'interactions avec les tensioactifs et d'étalonnage rencontrés avec les sondes fluorescentes, nous avons finalement choisi le glucose qui nous a fourni la majorité de nos résultats sur les comportements des films bicouches catanioniques. Ruiz *et al* [43] avaient déjà souligné que, bien que les sondes fluorescentes soient pratiques pour détecter la libération de soluté, le glucose dosé de façon enzymatique est recommandé pour des mesures précises.
Le glucose est encapsulé à une concentration initiale de 0,5M et l'éluant utilisé en chromatographie d'exclusion stérique est l'eau.

➢ Comparaison mélange de tensioactifs CTAB/SOS et paire d'ions amphiphile CTA^+OS^-

Nous avons cherché à confirmer l'augmentation de la capacité d'encapsulation des vésicules quand on renforce les interactions attractives entre têtes polaires des tensioactifs CTA^+ et OS^- (phénomène déjà observé avec la riboflavine). Nous avons donc déterminé les taux d'encapsulation du glucose 0,5M dans les vésicules en présence des contre-ions des tensioactifs (CTAB/SOS à la composition C) et en leur absence (CTA^+OS^- 4.10^{-2}M à l'équimolarité). Les chromatogrammes et les dosages représentés figures V-4 a et b rendent compte de ces deux expériences.

Lorsque l'on compare les deux profils d'élution, il apparaît nettement que la paire d'ions CTA^+OS^- formée en l'absence de contre-ions (qui écrantent les charges des têtes polaires des tensioactifs) donne lieu à des vésicules dont la capacité d'encapsulation est nettement accrue. Ce résultat pourrait s'expliquer soit par une augmentation du nombre de vésicules formées, soit par une croissance en taille de ces vésicules, mais il est plus vraisemblablement dû à une augmentation de la stabilité de la membrane amphiphile, phénomènes rendus possibles tous les trois par la forte cohésion entre les molécules tensioactives.

La séparation entre le massif des vésicules et celui du glucose libre est ici plus nette qu'avec la riboflavine, même si le retour à la ligne de base n'est toujours pas effectif. Ainsi, les taux d'encapsulation issus du dosage du glucose dans les fractions correspondant au premier pic d'élution sont plus fiables. Les valeurs de 0,2% pour le système CTAB/SOS et de 1% pour le système paire d'ions CTA^+OS^- entérinent donc l'amélioration que nous avaient laissé entrevoir les résultats qualitatifs obtenus avec la riboflavine.

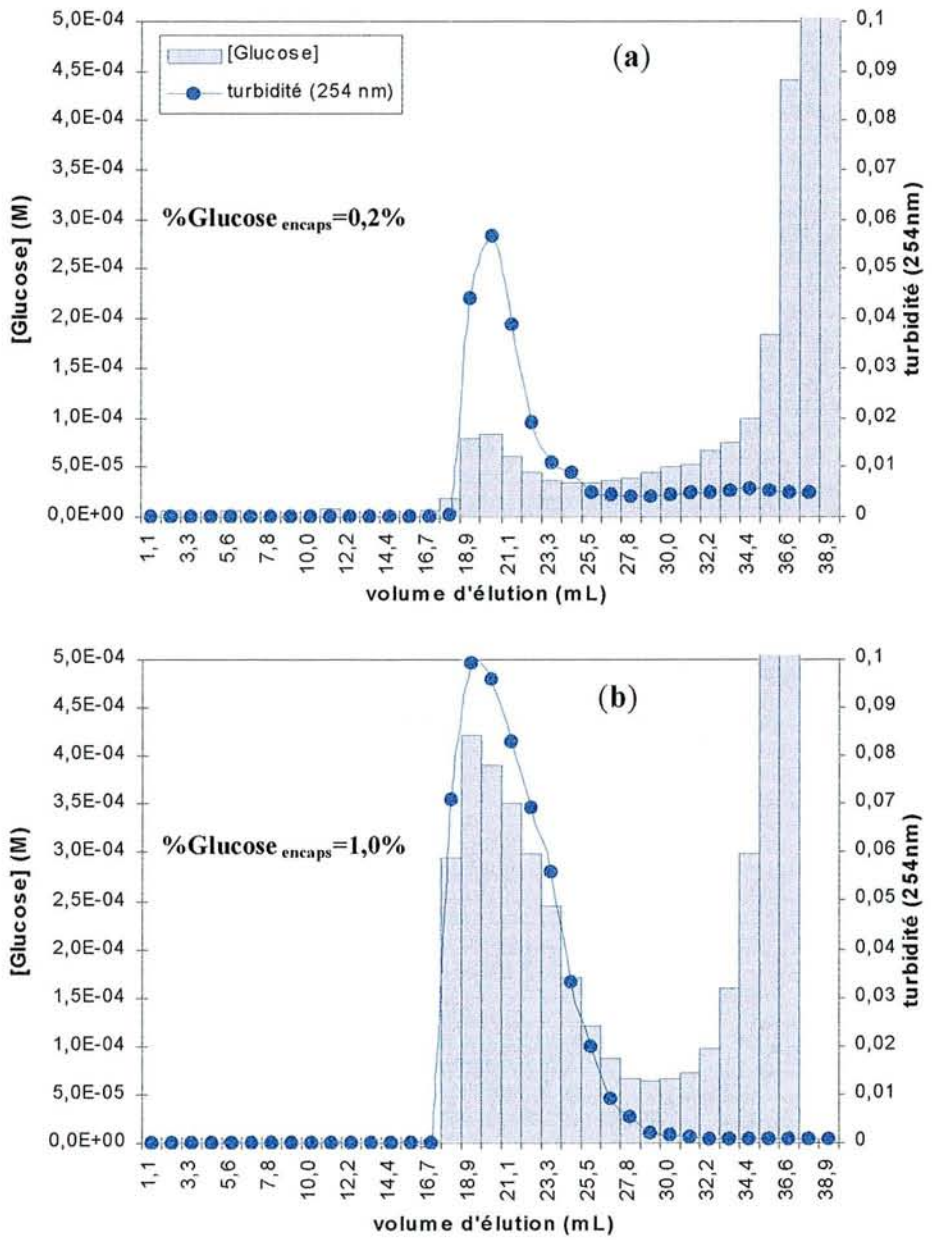


Figure V-4 : *Séparation chromatographique par perméation de gel des vésicules contenant le glucose encapsulé et du glucose libre.* $[glucose]_{initial}=0,5M$. ***(a)*** *vésicules CTAB/SOS de composition C ;* ***(b)*** *vésicules paire d'ions* CTA^+OS^- $4.10^{-2}M$ *(âgées de 24h00).*

➢ Effet de la sonication sur l'encapsulation

La plupart des paires d'ions amphiphiles sont synthétisées anhydres puis redispersées par sonication dans l'eau [35]. La paire d'ions CTA^+OS^- que nous avons utilisée a été quant à elle préparée *in situ* à partir de solutions aqueuses de chacun des deux tensioactifs débarrassés de leurs contre-ions (CTAOH et OSH). Ce simple mélange semble permettre la formation de vésicules de manière efficace. Toutefois, nous avons voulu nous assurer des effets de la sonication sur les capacités d'encapsulation de cette paire d'ions. Nous avons pour cela comparé l'encapsulation du glucose dans deux échantillons de vésicules préparées de manière identique à partir de CTA^+OS^- 2.10^{-2}M, l'un utilisé tel quel (Figure V-5a) et l'autre après sonication pendant 10 minutes (Figure V-5b).

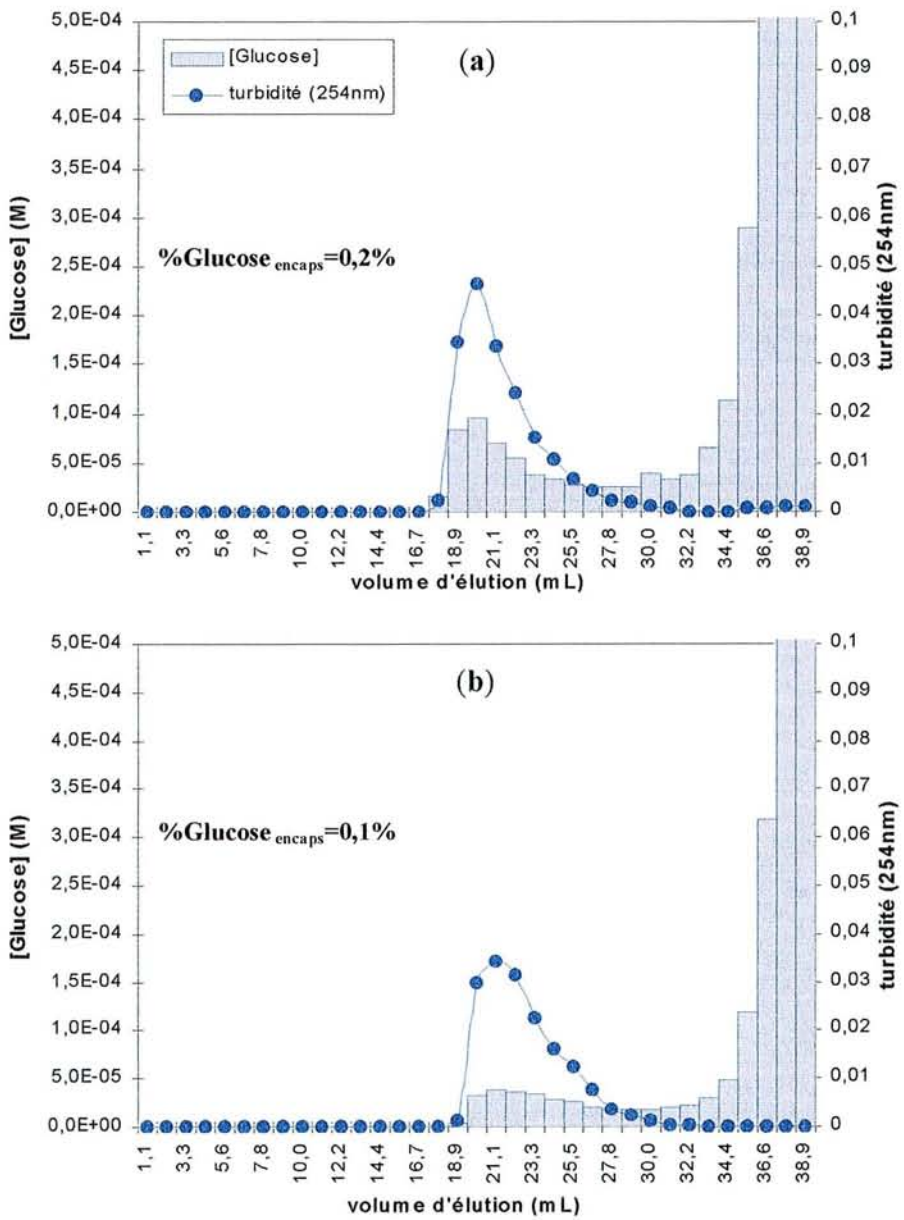


Figure V-5 : *Séparation chromatographique par perméation de gel des vésicules contenant le glucose encapsulé et du glucose libre.* $[glucose]_{initial}$*=0,5M. Vésicules paire d'ions* CTA^+OS^- 2.10^{-2}*M formées par simple mélange des solutions micellaires de CTAOH et de OSH à l'équimolarité ;* ***(a)*** *non soniquées ;* ***(b)*** *soniquées.*

Après sonication, nous avons d'abord constaté que l'opalescence de l'échantillon était beaucoup moins soutenue que celle de celui n'ayant subi aucun traitement, ce qui laisse supposer que les objets dispersés sont moins gros et pourraient de ce fait encapsuler un volume plus faible. Cette impression a été confirmée par le traitement chromatographique des solutions vésiculaires et le dosage du glucose dans les fractions récoltées. La sonication diminue le taux d'encapsulation du glucose par les vésicules : 0,1% contre 0,2%.

A ce propos, Ruiz *et al* [43] ont montré que la sonication avait une influence sur la libération du contenu des vésicules provoquée par ajout d'un tensioactif (TX-100). En effet, elle semble amoindrir la stabilité de la bicouche, de sorte que de plus faibles concentrations de tensioactif suffisent à libérer la sonde encapsulée.

➢ Effet de la concentration en tensioactifs sur l'encapsulation

La comparaison des figures V-4b et V-5a montre que la concentration en tensioactifs utilisée pour fabriquer des vésicules à partir de la paire d'ions CTA^+OS^- semble également influencer leur capacité d'encapsulation. L'augmentation de la concentration en CTA^+OS^- de 2.10^{-2}M à 4.10^{-2}M se traduit par un accroissement du pourcentage de glucose encapsulé qui passe ici de 0,2% à 1%. Sachant que si le diamètre des vésicules est maintenu constant, le taux d'encapsulation devrait varier proportionnellement à la concentration en tensioactifs [44] (à condition que tout le tensioactif participe à la constitution des vésicules), ce résultat même s'il va dans le bon sens est surprenant. La raison semble être que l'échantillon le plus concentré à 4.10^{-2}M est plus âgé que l'échantillon à 2.10^{-2}M : 24 heures contre quelques heures. Ainsi dans cette comparaison, les effets de concentration et de maturation sont conjugués pour les vésicules de CTA^+OS^-. Ce résultat demande donc à être vérifié.

➢ Tableau comparatif des résultats d'encapsulation

Système	Préparation	$[Tensioactif]_{total}$	% glucose encapsulé
CTAB/SOS composition C	Mélange volume à volume de CTAB 1,5% et SOS 3,4%	$9,38.10^{-2}$M	0,2%
Paire d'ions CTA^+OS^- 4.10^{-2}M	Mélange équimolaire de CTAOH 8.10^{-2}M et de OSH 8.10^{-2}M non soniqué	8.10^{-2}M	1,0%
Paire d'ions CTA^+OS^- 2.10^{-2}M	Mélange équimolaire de CTAOH 4.10^{-2}M et de OSH 4.10^{-2}M non soniqué	4.10^{-2}M	0,2%
Paire d'ions CTA^+OS^- 2.10^{-2}M	Mélange équimolaire de CTAOH 4.10^{-2}M et de OSH 4.10^{-2}M soniqué	4.10^{-2}M	0,1%

***Tableau V-4** : Tableau comparatif des résultats d'encapsulation du glucose par les systèmes vésiculaires à base d'ions tensioactifs CTA^+ et OS^-. Les solutions micellaires de chaque tensioactif avant mélange sont préparées dans des solutions aqueuses de glucose 0,5M.*

V.5. Expériences de perméation

Suite aux expériences d'encapsulation, nous avons alors cherché à tester les propriétés de la membrane amphiphile des vésicules en fonction de la nature de la bicouche à travers sa résistance plus ou moins grande à la perméation de molécules sondes.

V.5.1. Expériences de relargage du glucose. Effet de la concentration en Triton X-100

Le premier type d'expériences s'est intéressé à la perméation du glucose préalablement encapsulé de l'intérieur des vésicules vers l'extérieur.

En référence aux travaux de Ruiz *et al* [43], nous avons tout d'abord cherché à déterminer les quantités de sonde relarguée par les vésicules en fonction de la concentration en TX-100 utilisé pour provoquer la perméation. Ces auteurs précisent d'ailleurs que généralement la libération de la sonde se manifeste à des concentrations en TX-100 bien inférieures à celles nécessaires à la solubilisation des vésicules. Dans nos expériences, la concentration en TX-100 varie de 8.10^{-3}M à 8.10^{-5}M de manière à couvrir une gamme qui s'étend de part et d'autre de la cmc du tensioactif.

Etant donné les résultats d'encapsulation obtenus précédemment, nous avons travaillé avec la paire d'ions CTA^+OS^- 4.10^{-2}M qui conduisait au pourcentage de glucose encapsulé le plus élevé (1%). Nous avons rassemblé, puis réparti en 9 échantillons identiques, les fractions récupérées après séparation chromatographique qui correspondent aux vésicules. Elles contiennent $2{,}5.10^{-4}$M de glucose en tenant compte de la dilution dans le volume de la solution vésiculaire ($9 \times 1{,}1$ mL), c'est-à-dire environ les 1% de glucose encapsulé.

V.5.1.1. Séparation du glucose libéré via ultrafiltration par centrifugation

Après ajout du TX-100, le glucose relargué est séparé du glucose encore encapsulé à l'aide d'une capsule microcon-10 via ultrafiltration par centrifugation pendant 6 minutes (cf § III.4.3.).
D'après Ruiz *et al* [43], l'essentiel de l'effet du TX-100 est déjà établi 30 minutes après ajout du tensioactif. Nous avons donc dosé le glucose libéré par les vésicules CTA^+OS^- dans les différents échantillons en réalisant les séparations 2h00 et 4h00 après ajout du TX-100. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau V-5 et représentés Figure V-6.

Echantillons	[TX-100] (M)	$[Glucose]_{libéré}$ (M) après 2h00	$[Glucose]_{libéré}$ (M) après 4h00
1 (blanc)	0	$2,2.10^{-4}$	$2,1.10^{-4}$
2	8.10^{-5}	$2,2.10^{-4}$	
3	2.10^{-4}	$2,2.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$
4	4.10^{-4}	$2,3.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$
5	6.10^{-4}	$2,3.10^{-4}$	$2,1.10^{-4}$
6	1.10^{-3}	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$
7	2.10^{-3}	$2,2.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$
8	4.10^{-3}	$2,3.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$
9	8.10^{-3}	$2,3.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$

***Tableau V-5** : Concentration de glucose libéré 2h00 et 4h00 après ajout de TX-100 à différentes concentrations. La concentration initiale de glucose encapsulé dans les vésicules est de $2,5.10^{-4}M$.*

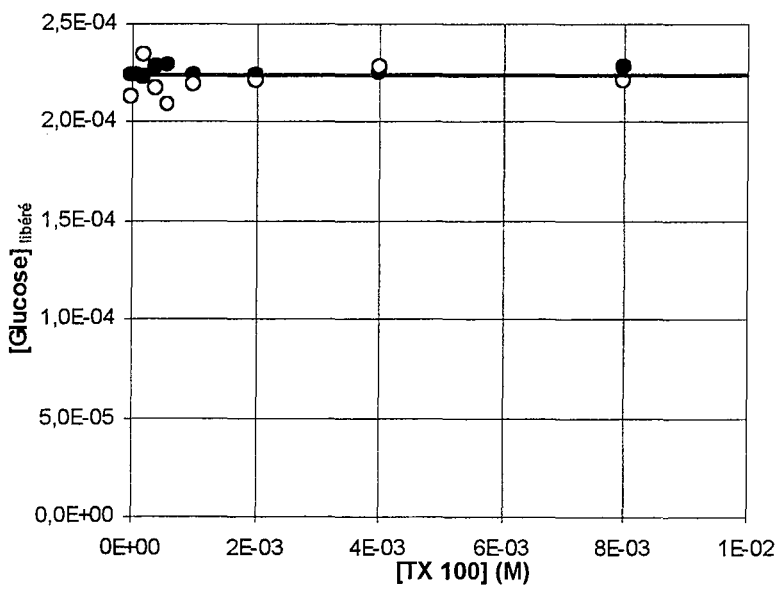


***Figure V-6** : $[Glucose]_{libéré}$ 2h00 (●) et 4h00 (○) après ajout de TX-100 en fonction de la concentration finale de TX-100 dans l'échantillon. $[Glucose\ encapsulé]_{initial}=2,5.10^{-4}M$.*

Dès 2h00 d'incubation, tous les échantillons, y compris le blanc, ont relargué la quasi-totalité de la sonde encapsulée ($2,2.10^{-4}$M contre $2,5.10^{-4}$M de glucose initialement encapsulé). Les résultats obtenus 4h00 après ajout de TX-100 confirment les mesures.

V.5.1.2. Séparation du glucose relargué par microdialyse

Afin d'écarter toute hypothèse de déformation ou de destruction des vésicules de CTA^+OS^- sous l'effet de l'ultracentrifugation, qui pourrait expliquer que la totalité du glucose est récupérée dans le filtrat nous avons reproduit le même type d'expérience en utilisant une technique de séparation du glucose libéré moins brutale : la microdialyse (cf § II.4.2.).

La filtration n'étant pas ici forcée, contrairement à la technique d'ultrafiltration par centrifugation, les équilibres de diffusion à travers la membrane de dialyse mettent un certain temps à s'établir. Nous avons donc réalisé une expérience préalable visant à déterminer le temps nécessaire à la traversée du glucose vers un compartiment rempli initialement d'eau jusqu'à équilibration des concentrations de part et d'autre de la membrane (figure V-7). L'équilibre est atteint en un peu moins de trois heures.

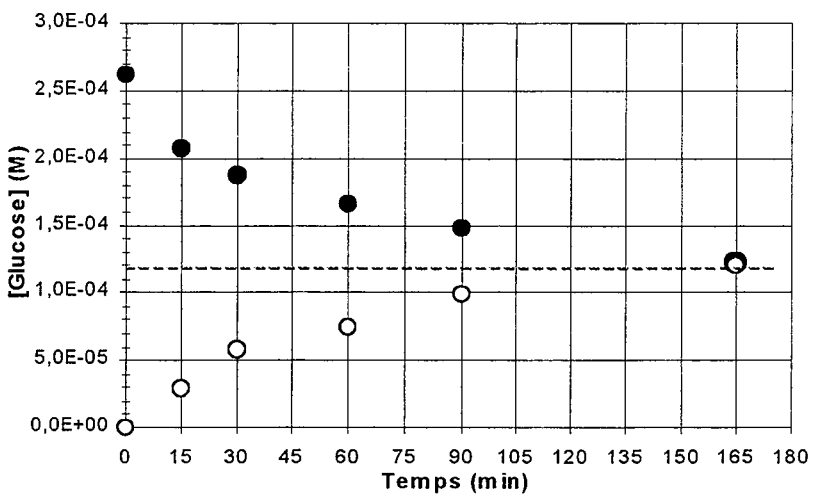


***Figure V-7** : Cinétique de diffusion du glucose à travers la membrane de dialyse du dispositif de microdialyse. Un des deux compartiments contient initialement une solution aqueuse de glucose $2,5.10^{-4}M$ (●) ; le second est rempli d'un volume identique d'eau (○). Les variations de concentrations en glucose sont suivies dans les deux compartiments.*

Huit échantillons de vésicules CTA^+OS^- contenant $2,5.10^{-4}$M de glucose encapsulé ont été préparés de la même façon que précédemment en présence de différentes concentrations de TX-100 puis dialysés face à un volume équivalent d'eau pendant 10 heures. Ce temps de dialyse nous assure que les équilibres de diffusion du glucose à travers la membrane et de relargage du glucose encapsulé en fonction de [TX-100] sont atteints. Le glucose libéré par les vésicules est ensuite dosé dans les compartiments aqueux correspondant aux 8 concentrations de TX-100 utilisées (Tableau V-6 et Figure V-8).

Echantillons	[TX-100] (M)	$[Glucose]_{libéré}$ (M)
1 (blanc)	0	$1,0.10^{-4}$
2	8.10^{-5}	$1,1.10^{-4}$
3	2.10^{-4}	$1,1.10^{-4}$
4	4.10^{-4}	$1,1.10^{-4}$
6	1.10^{-3}	$1,2.10^{-4}$
7	2.10^{-3}	$1,2.10^{-4}$
8	4.10^{-3}	$1,1.10^{-4}$
9	8.10^{-3}	$1,1.10^{-4}$

***Tableau V-6** : Concentrations de glucose libéré (diluées par 2) en fonction de la concentration de TX-100 ajouté, déterminées après 10 heures de microdialyse. [Glucose encapsulé]$_{initial}$=2,5.10^{-4}M. La numérotation des échantillons fait référence à celle utilisée dans le tableau V-5.*

Les concentrations de glucose déterminées dans les compartiments aqueux correspondent aux concentrations de glucose libéré, diluées par deux en raison des volumes égaux de solution vésiculaire et d'eau mis au contact dans la microdialyse.

En tenant compte de cette précision, on constate que, quelle que soit la concentration de TX-100 ajoutée, tous les échantillons ont libéré environ 2,2.10^{-4}M de glucose.

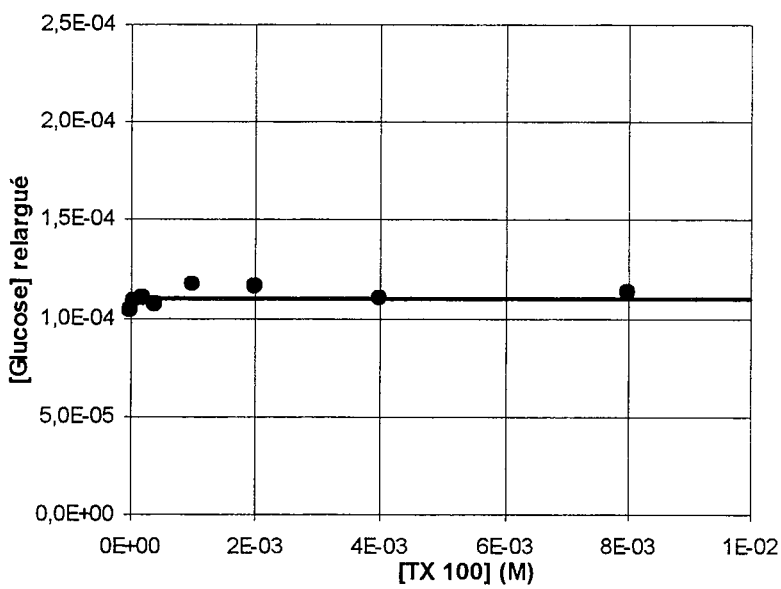


***Figure V-8** : $[Glucose]_{libéré}$ en fonction de [TX-100] ajouté dans l'échantillon, déterminé après 10 heures de microdialyse. [Glucose encapsulé]$_{initial}$=2,5.10^{-4}M.*

V.5.1.3. Synthèse des résultats de libération du glucose encapsulé

Les deux types d'expériences menées pour quantifier le glucose relargué par les vésicules en fonction de la concentration en TX-100 ajouté, ont fourni les mêmes résultats : les vésicules à base de CTA^+OS^- relarguent la quasi-totalité de leur contenu ($2{,}2.10^{-4}$M) quelle que soit la concentration de tensioactif utilisée, y compris le blanc qui ne contient pas de TX-100. La petite quantité de glucose manquante (3.10^{-5}M) pourrait être attribuée à une faible adsorption du glucose sur les vésicules et à une encapsulation résiduelle (1% de $2{,}5.10^{-4}$M).

Ce résultat inattendu suggère que l'ajout d'un tensioactif tel que le TX-100 n'est pas nécessaire pour provoquer la libération du contenu des vésicules considérées.

V.5.2. Incorporation de glucose par les vésicules catanioniques

Suite aux résultats étonnants obtenus pour les expériences de relargage du glucose à l'aide du TX-100, nous nous sommes demandés si la membrane des vésicules catanioniques n'était pas suffisamment poreuse par elle-même et perméable au glucose pour que la libération de la sonde ait lieu spontanément.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons envisagé le problème à l'envers. Des vésicules catanioniques, initialement sans glucose encapsulé, ont été mises en présence de glucose 0,5M dans leur milieu externe de dispersion. La solution vésiculaire ainsi préparée a été partagée entre plusieurs échantillons identiques qui sont filtrés sur gel Séphadex G-50 à différents temps afin de séparer les vésicules du glucose externe non encapsulé. Les chromatogrammes obtenus présentent un pic en turbidité aux environs de 14 mL élués qui atteste de la présence des vésicules et montre que l'ajout de glucose à l'extérieur ne les a pas déstabilisées. Le dosage du glucose dans les fractions correspondant à ce pic a révélé la présence de glucose encapsulé.

Nous avons réalisé ce test sur 2 types de vésicules :

- le système CTAB/SOS à la composition C pour lequel la stabilité des vésicules dans le temps est établie.
- le système paire d'ions CTA^+OS^- 4.10^{-2}M qui présente une capacité d'encapsulation plus grande, mais dans lequel les interactions électrostatiques entre têtes polaires sont plus fortes. Ce dernier élément pourrait freiner initialement la pénétration du glucose dans les vésicules.

Les résultats de dosage du glucose encapsulé en fonction du temps sont représentés figures V-9 a et b.

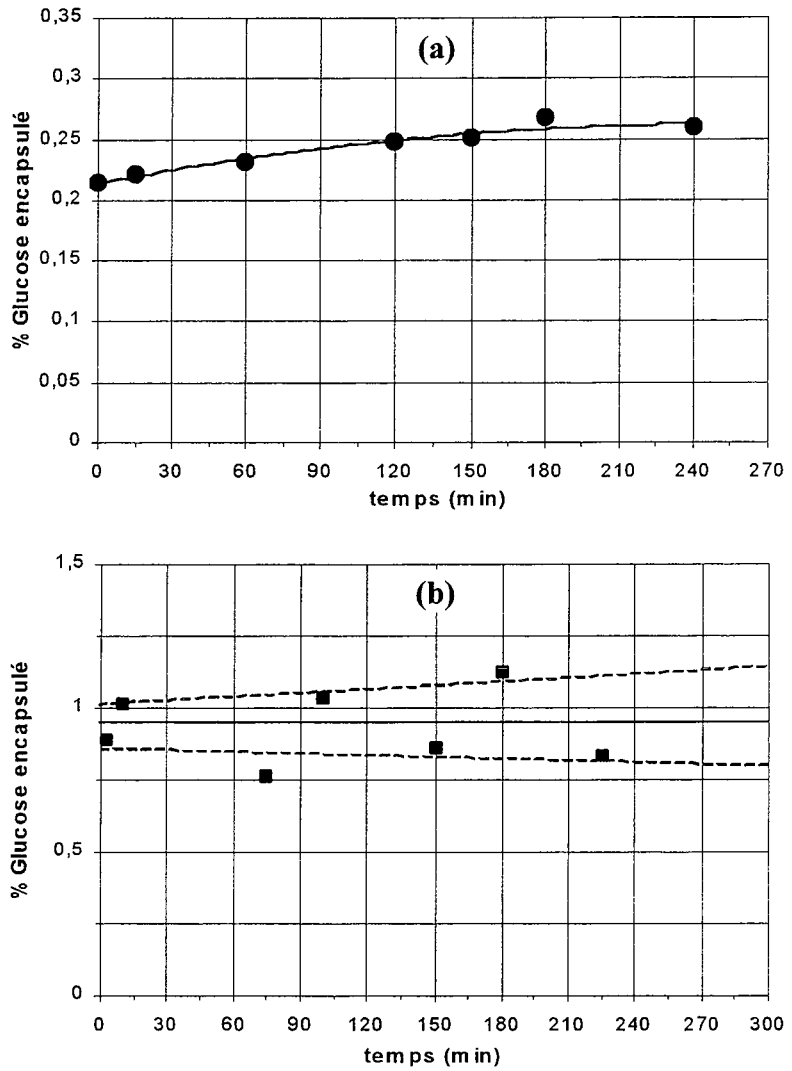


***Figure V-9** : %Glucose encapsulé en fonction du temps, suite à l'ajout de glucose 0,5 M dans la phase externe des vésicules déjà formées de **(a)** CTAB/SOS de composition C et de **(b)** CTA^+OS^- 4.10^{-2}M. Dans le second cas, les résultats proviennent de deux expériences différentes, simulées par les pointillés, le trait plein représentant une valeur moyenne.*

Dans les deux cas, la pénétration du glucose dans les vésicules est rapide et atteint des valeurs proches des taux d'encapsulation déterminés au § V.4.2. : ≈0,25% (contre 0,2%) pour le système CTAB/SOS et ≈0,95% (contre 1%) pour la paire d'ions. Cette expérience tend à prouver que la membrane bicouche est perméable aux molécules sondes, et donc que les systèmes catanioniques ont une nature dynamique.

O'Connor *et al* [27] avaient d'ailleurs remarqué que la destruction des vésicules de CTAB/SOS et de DTAB/SDS par ajout de tensioactif était extrêmement rapide (à peine visible par stopped-flow) et que ce fait révélait le caractère brutal de la désintégration.

V.6. Conclusion

Les problèmes soulevés dans cette partie nous ont empêchés d'atteindre complètement le véritable objectif de ce chapitre qui était d'établir des corrélations entre les propriétés moléculaires du film amphiphile des vésicules et sa résistance aux phénomènes de perméation, provoquée par des molécules tensioactives ou bien par des chocs osmotiques. Toutefois, les résultats rassemblés dans les différentes conditions testées nous ont apporté de nombreuses informations intéressantes.

Notre étude des films amphiphiles bicouches dans les vésicules catanioniques a montré que l'intensité des interactions électrostatiques attractives entre têtes polaires de tensioactifs a une influence sur le comportement de ces structures et notamment sur leur capacité d'encapsulation. L'augmentation de la force de la liaison ionique entre tensioactifs, en passant du système CTAB/SOS au système paire d'ions CTA^+OS^-, accroît de manière significative le taux d'encapsulation du glucose, ce qui signifie que les vésicules renferment un volume aqueux plus important, soit par augmentation du nombre d'objets dispersés, soit par leur croissance en taille, associés peut-être au fait qu'elles sont moins poreuses. Des mesures de diffusion quasi élastique de la lumière permettraient de comparer les rayons des objets considérés.

Nos résultats ont également soulevé un point essentiel : les vésicules catanioniques étudiées sont-elles des édifices rigides et hermétiques qui peuvent garder enfermées des molécules comme le supposait la forte interaction attractive entre têtes polaires de tensioactifs ou, au contraire, des édifices dynamiques, perméables aux petites molécules sondes ? Si nos derniers résultats ont éveillé notre attention et nous portent à pencher en faveur de la seconde éventualité, ce point reste encore largement à préciser.

V.7. Perspectives

Suite aux résultats obtenus ici en associant un tensioactif en C_8 à un tensioactif en C_{16}, il s'avère nécessaire d'étoffer la gamme de vésicules catanioniques pour compléter notre étude en abordant des systèmes susceptibles d'une plus grande stabilité, soit en renforçant les interactions électrostatiques, soit en augmentant l'épaisseur de la bicouche, paramètre que nous n'avons pas pu étudier suffisamment. Kaler *et al* [8] affirment notamment avoir encapsulé efficacement du glucose dans des vésicules catanioniques formées à partir d'un autre système CTAT/SDBS.

Ainsi, les systèmes IPA-14 et IPA-16 envisagés par Fukuda *et al* [35] et leurs équivalents catanioniques avec contre-ions (TTAB/Myristate de sodium et CTAB/Palmitate de sodium) constituent un point de départ intéressant pour moduler les deux paramètres considérés : interactions électrostatiques et hydrophobes. Les premiers essais d'encapsulation d'une solution de glucose 0,5M par le système IPA-16 (3mg/mL, sonication 10 min à 70°C) n'ont pour l'instant abouti qu'à de très faibles taux d'encapsulation ne dépassant pas 0,02%, alors que les résultats avancés par Fukuda *et al* [35] pour l'encapsulation de la riboflavine étaient plus prometteurs (0,9%). Cependant la médiocrité du taux d'encapsulation que nous avons obtenu est à mettre en relation avec la viscosité anormalement forte des dispersions préparées par sonication, qui semblait en outre s'accroître avec le temps. L'étude à peine commencée des IPA doit donc être poursuivie. Une purification améliorée des paires d'ions IPA-14 et IPA-16 synthétisées, ainsi que l'affinage des conditions de sonication, s'avèrent nécessaires dans l'optique d'expériences ultérieures.

Le second axe de recherche à approfondir est celui qui concerne les paires de "zwitterions inversés". Le système HePC/SB-16 devra être caractérisé précisément et exploité si la présence de vésicules est détectée. Le premier essai d'encapsulation de riboflavine 2.10^{-5}M dans un mélange équimolaire HePC/SB-16 (% massique total en tensioactifs = 1,6%) a conduit à l'obtention de deux pics en chromatographie d'exclusion stérique, avant la sortie de la riboflavine libre, le premier étant plus intense que le second. En supposant qu'ils correspondent à des populations de vésicules, ce qui reste à vérifier, le taux d'encapsulation par la paire d'ions HePC/SB-16 serait de 0,36% en tenant compte des deux pics et de 0,22% en ne considérant que le premier. Ce type de système peut également être envisagé avec des longueurs de chaînes différentes : HePC/SB-8.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. T. Yatcilla, K. L. Herrington, L. L. Brasher, E. W. Kaler, S. Chiruvolu, J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5874.

(2) J. T. Kunjappu, P. Somasundaran, *Colloids Surf., A*, **1996**, *117*, 1.

(3) T. Kunitake, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3860.

(4) J. B. F. N. Engberts, J. Kevelam, *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.*, **1996**, *1*, 779.

(5) S. Beugin-Deroo, M. Ollivon, S. Lesieur, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *202*, 324.

(6) J. Wurtz, H. Hoffmann, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *175*, 304.

(7) J. A. Bouwstra, D. A. Vanhal, H. E. J. Hofland, H. E. Junginger, *Colloids Surf., A*, **1997**, *123*, 71.

(8) E. W. Kaler, A. K. Murthy, B. E. Rodriguez, J. A. N. Zasadzinski, *Science*, **1989**, *245*, 1371.

(9) E. W. Kaler, K. L. Herrington, A. K. Murthy, J. A. N. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 6698.

(10) I. Y. Yaacob, A. Bose, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, *178*, 638.

(11) R. A. Salkar, D. Mukesh, S. D. Samant, C. Manohar, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3778.

(12) J. B. Huang, G. X. Zhao, *J. Colloid Polym. Sci.*, **1995**, *273*, 156.

(13) R. Talhout, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5001.

(14) K. L. Herrington, E. W. Kaler, D. D. Miller, J. A. N. Zasadzinski, S. Chiruvolu, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 13792.

(15) M. Bergström, J. S. Pedersen, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3754.

(16) O. Söderman, K. L. Herrington, E. W. Kaler, D. D. Miller, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5531.

(17) O. Regev, A. Khan, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, *182*, 95.

(18) H. J. Watzke, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1993**, *93*, 15.

(19) G. X. Zhao, W. L. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *173*, 159.

(20) N. Filipovic-Vincekovic, M. Bujan, I. Smit, Lj. Tusek-Bozic, I. Stephanic, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *201*, 59.

(21) E. Marques, A. Khan, M. da Graca Miguel, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 4729.

(22) Y. Kondo, H. Uchiyama, N. Yoshino, K. Nishiyama, M. Abe, *Langmuir*, **1995**, *11*, 7.

(23) S. E. Friberg, S. E. Campbell, L. Fei, H. Yang, R. Patel, P. A. Aikens, *Colloids Surf., A*, **1997**, *129-130*, 167.

(24) S. E. Campbell, H. Yang, R. Patel, S. E. Friberg, P. A. Aikens, *J. Colloid Polym. Sci.*, **1997**, *275*, 303.

(25) S. E. Campbell, Z. Zhang, S. E. Friberg, R. Patel, *Langmuir*, **1998**, *14*, 590.

(26) S. E. Campbell, H. Yang, L. Fei, S. Sadasivan, D. H. Rasmussen, P. A. Aikens, *J. Disp. Sci. Technol.*,**1998**, *19(1)*, 19.

(27) A. J. O'Connor, T. A. Hatton, A. Bose, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6931.

(28) K. D. Farquhar, M. Misran, B. H. Robinson, D. C. Steytler, P. Morini, P. R. Garrett, J. F. Holzwarth, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1996**, *8*, 9397.

(29) U. Brinkmann, E. Neumann, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94(9)*, 1281.

(30) Y. Nagawa, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1668.

(31) Y. C. Chung, H. J. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1999**, *20(1)*, 16.

(32) M. Almgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7882 ; *Chem. Phys. Lett.*, **1980**, *71(3)*, 539.

(33) Y. C. Chung, H. J. Lee, J. Y. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1998**, *19(11)*, 1249.

(34) S. Bhattacharya, S. De, M. Subramanian, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7640.

(35) H. Fukuda, K. Kawata, H. Okuda, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1635.

(36) K. Hirano, H. Fukuda, S. L. Regen, *Langmuir*, **1991**, *7*, 1045.

(37) Y. C. Chung, S. L. Regen, H. Fukuda, K. Hirano, *Langmuir*, **1992**, *8*, 2843.

(38) Y. C. Chung, S. L. Regen, , *Langmuir*, **1993**, *9*, 1937.

(39) Y. Liu, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 708.

(40) J. N. Weinstein, S. Yoshikami, P. Henkart, R. Blumenthal, W. A. Hagins, *Science*, **1977**, *195*, 489.

(41) L. L. Brasher, K. L. Herrington, E. W. Kaler, *Langmuir*, **1995**, *11*, 4267.

(42) P. Walde, M. Wessicken, U. Rädler, N. Berclaz, K. Conde-Frieboes, P. L. Luisi, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 7390.

(43) J. Ruiz, F. M. Geni, A. Alonso, *Biochem. Biophys. Acta*, **1988**, 937,127.

(44) P. Coutrot, P. Oliger, C. Grison, S. joliez, M. Hébrant, C. Tondre, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 981.

CONCLUSION GENERALE

Les films amphiphiles permettent de structurer des milieux compartimentés, dont les applications sont fortement dépendantes du comportement physique de ces films, tels que leur stabilité plus ou moins grande, leur rigidité, leur résistance à la perméation, etc... Le présent travail avait pour objectif d'étudier les corrélations pouvant exister entre les caractéristiques microscopiques des films et certaines propriétés observables à l'échelle macroscopique : vitesses de pénétration de substances solubilisées, pouvoir d'encapsulation, perméation de molécules sondes par exemple.

Deux types de milieux structurés ont été étudiés : des microémulsions inverses dans lesquelles le film amphiphile sépare un milieu continu organique d'un milieu confiné aqueux ; des vésicules dans lesquelles la membrane amphiphile constituée d'une bicouche (et non plus d'une monocouche comme dans le cas précédent) sépare une phase aqueuse externe d'une phase aqueuse interne. Les premiers systèmes étaient composés d'un tensioactif connu pour faciliter la formation de microémulsions d'eau dans l'huile (l'AOT ou aérosol OT), de n-décane et d'eau incorporant différents additifs. Les seconds systèmes résultaient de mélanges de tensioactifs anionique et cationique, dont l'association en phase aqueuse permet la formation de vésicules dites "catanioniques".

Dans le cas des microémulsions inverses, une méthode originale a été utilisée pour tenter de caractériser la rigidité du film : la mesure de la vitesse d'incorporation d'eau dans un système assez loin de la saturation. Ces mesures effectuées grâce à la technique du "stopped-flow" consistent à observer la disparition de la turbidité au cours du temps, après l'injection rapide d'une faible quantité d'eau. On suppose que l'assimilation de l'eau injectée sera d'autant plus rapide que le film amphiphile est plus fluide, car dans ces conditions les collisions entre les gouttelettes de microémulsion et les gouttelettes d'eau injectée seront plus efficaces. Les vitesses ainsi mesurées ont été mises en relation avec le comportement de la conductivité de ces mêmes systèmes, qui peuvent au fur et à mesure de l'ajout d'eau présenter un phénomène de percolation (sphères fortement coalescentes) ou ne pas en montrer (comportement de sphères dures). Différents additifs susceptibles de modifier ces dernières propriétés ont été ajoutés à l'eau (sels, polymères hydrosolubles, co-tensioactifs alcanols). Les résultats montrent que la vitesse d'incorporation est systématiquement plus grande pour les systèmes percolants que pour les systèmes non-percolants. L'ajout de sel en particulier confirme une rigidification progressive du film dès que sa concentration dépasse 0,06M. Les différents paramètres contrôlant la vitesse de dissolution (en particulier l'influence de la proximité de la limite de phase) ne nous ont cependant pas permis d'établir une relation claire entre la vitesse mesurée et la constante de rigidité du film.

En limite de phase, l'ajout de sel s'accompagne d'une chute brutale de la conductivité de la microémulsion dès que l'eau confinée dépasse une salinité de 0,06M. Une telle propriété pourrait être mise à profit pour concevoir un détecteur de salinité. Pour cette raison, nous nous sommes également intéressés au transfert biphasique d'eau salée vers une phase microémulsion. Les résultats ont fait apparaître une évolution de la conductivité au cours du transfert plus lente que celle que l'on attendait. Nous avons pu analyser ce résultat en étudiant de façon détaillée le mécanisme du transfert, ce qui nous a permis de montrer que le sel et l'eau ne sont pas transférés simultanément. En fait, nous avons même pu mettre en évidence le rejet d'une partie de l'eau confinée, qui peut s'expliquer par le resserrement des têtes polaires de l'AOT lorsque les gouttelettes de microémulsion viennent coalescer avec le film amphiphile tapissant l'interface liquide-liquide et entrent en contact avec le milieu fortement salé. La vitesse du transfert dépend du rapport entre le volume V de la microémulsion et l'aire de la surface d'échange S avec la phase aqueuse externe. Seule une augmentation du rapport S/V semble en mesure d'accélérer la vitesse de transfert, ce qui nécessiterait un autre dispositif que celui utilisé.

En ce qui concerne l'étude des vésicules, les résultats ont essentiellement porté sur le système CTAB/SOS (bromure de cétyltriméthylammonium/octylsulfate de sodium) : soit simple mélange des tensioactifs en présence de leurs contre-ions respectifs, soit paires d'ions amphiphiles CTA^+OS^-, obtenue après élimination des contre-ions.

La détermination de la phase continue du système vésiculaire CTAB/SOS riche en SOS nous a permis de déduire la composition de la membrane des vésicules en tensioactifs anioniques et cationiques. Cette analyse a abouti à un fait intéressant : alors que la zone d'existence des vésicules implique un large excès de SOS, le film amphiphile des vésicules elles-mêmes correspond à l'équimolarité des deux tensioactifs. On peut ainsi assimiler cette association à une paire d'ions CTA^+OS^- possédant dans son environnement proche les contre-ions Br^- et Na^+, ainsi que les ions OS^- en excès.

L'encapsulation de différentes sondes (carboxyfluorescéine, riboflavine, glucose) a montré que le renforcement des interactions électrostatiques dans le cas de la paire d'ions (sans contre-ions) améliorait de manière significative les capacités des systèmes (1% d'encapsulation contre 0,2% dans les vésicules CTAB/SOS). Des comparaisons similaires ont également mis en évidence un effet de la sonication défavorable à l'encapsulation et un effet positif du vieillissement (meilleure encapsulation après 24h00 qu'à l'instant initial de la préparation).

Suite à ces résultats qui semblent différencier le système CTAB/SOS du système paire d'ions CTA^+OS^-, nous avons souhaité vérifier si l'augmentation du pouvoir d'encapsulation correspondait à une rigidification de la membrane. Pour cela nous pensions provoquer la perméation selon la méthode habituelle consistant à ajouter un tensioactif non ionique (TX-100) pour détruire les vésicules. En fait, nos résultats montrent que, même en l'absence de TX-100, les vésicules étudiées perdent leur contenu dès qu'elles sont placées dans des conditions de forte dilution. Les systèmes catanioniques étudiés, aussi bien en présence qu'en l'absence de contre-ions, pourraient donc avoir un certain caractère dynamique.

Cette hypothèse a été confirmée par des expériences d'incorporation de glucose injecté dans le milieu extérieur de vésicules déjà formées. La sonde pénètre rapidement dans le cœur des vésicules dans des proportions équivalentes aux taux d'encapsulation que nous avions déterminés au préalable.

Les résultats précédents ont été obtenus avec des tensioactifs à chaînes alkyles relativement courtes (en particulier SOS). Les recherches devront donc être poursuivies sur d'autres systèmes en vue de renforcer la stabilité du film en modifiant, soit les interactions électrostatiques entre têtes polaires (utilisation de zwittérions), soit les interactions hydrophobes en augmentant les longueurs de chaînes. Il est en effet envisageable qu'une incorporation stable sur un long terme (ce qui est important pour des objectifs de vectorisation) soit rendue possible par un tel renforcement de la tenue du film. On pourra alors seulement projeter de voir si les vésicules catanioniques peuvent par exemple résister à un choc osmotique provoqué par un ajout de sel dans la phase aqueuse continue. Par ailleurs, une collaboration avec des chimistes théoriciens a été engagée pour tenter de simuler l'effet des sels sur la rigidité des films, afin de voir si l'on peut prévoir les observations expérimentales.

ANNEXES

ANNEXE I

Simulation du parcours suivi dans le domaine monophasique d'existence des microémulsions au cours du transfert diphasique pour une augmentation de salinité apportée par l'incorporation d'eau fortement salée

Expression littérale de l'augmentation de concentration en sel [NaCl] dans la phase microémulsion en fonction de l'augmentation du contenu en eau :

Le volume de phase aqueuse initialement contenu dans la microémulsion est donné par

$$Vaq_{ini} = \frac{\%eau_{ini}}{100} \times \frac{\rho_{\mu E} V_{\mu E}}{\rho_{aq}} \qquad (1)$$

avec $\%eau_{ini}$, le pourcentage massique initial d'eau dans la microémulsion avant incorporation,
$\rho_{\mu E}$, la masse volumique de la microémulsion,
$V_{\mu E}$, le volume de microémulsion,
et ρ_{aq}, la masse volumique de la phase aqueuse dispersée.

Le volume d'eau incorporé par une microémulsion peut alors s'exprimer comme suit :

$$Vaq_{incorp} = \frac{\%eau_f - \%eau_{ini}}{100} \times \frac{\rho_{\mu E} V_{\mu E}}{\rho_{aq}} \qquad (2)$$

avec $\%eau_f$, le pourcentage massique final d'eau dans la microémulsion après incorporation.

La concentration en sel dans la microémulsion après incorporation est donc :

$$[NaCl]_f = \frac{n_{NaCl\,ini} + n_{NaCl\,incorp}}{Vaq_{ini} + Vaq_{incorp}} = \frac{Vaq_{ini}[NaCl]_{ini} + Vaq_{incorp}[NaCl]_{incorp}}{Vaq_{ini} + Vaq_{incorp}} \qquad (3)$$

avec $n_{NaCl\,ini}$, nombre de mole initial de sel dans la microémulsion,
$n_{NaCl\,incorp}$, nombre de mole de sel incorporé,
$[NaCl]_{ini}$, concentration initiale en sel dans la microémulsion,
et $[NaCl]_{incorp}$, concentration en sel de la phase aqueuse extérieure en contact.

En substituant les expressions (1) et (2) dans l'équation (3), on obtient :

$$[NaCl]_f = [NaCl]_{incorp}\left(1 - \frac{\%eau_{ini}}{\%eau_f}\right) + [NaCl]_{ini}\frac{\%eau_{ini}}{\%eau_f} \qquad (4)$$

Application numérique correspondant au tracé de la figure IV-6

En appliquant de manière itérative par pas de 0,5% en eau l'équation (4) à une microémulsion de contenu en eau initial w_{0i}=55 (%eau $_{ini}$=35,75) et de concentration en sel initiale $[NaCl]_{ini}$=0,04M face à une solution salée $[NaCl]_{incorp}$=0,3M, on obtient les valeurs suivantes :

n° de pas	%eau	[NaCl] (M)
0	35,75	0,04
1	36,25	0,04358
2	36,75	0,04707
3	37,25	0,05047
4	37,75	0,05377
5	38,25	0,05699
6	38,75	0,06013
7	39,25	0,06319
8	39,75	0,06617
9	40,25	0,06907
10	40,75	0,07190

ANNEXE II

Exemple de détermination du taux d'encapsulation de molécules sondes par des vésicules

Cas des vésicules paires d'ions CTA^+OS^- $4.10^{-2}M$ âgées de 24 heures, correspondant à la figure V- 4b.

Le tableau ci-dessous rassemble les concentrations et les nombres de moles de glucose correspondants, dosés dans chaque fraction de 1,11 mL récupérée après filtration sur gel de la solution vésiculaire en présence de sondes.

n° fraction	volume d'élution (mL)	Absorbance (435nm)	Abs (435nm) - Abs (blanc)	[Glucose]	$n_{glucose}$	Turbidité (254nm)
blanc		0,012				
1	1,11	0,012	0	$1,14.10^{-6}$	$1,26.10^{-9}$	0
2	2,22					0
3	3,33					0
4	4,44					0
5	5,55	0,013	0,001	$2,40.10^{-6}$	$2,67.10^{-9}$	0
6	6,66					0
7	7,77					0
8	8,88					0
9	9,99					0
10	11,10	0,0128	0,0008	$2,15.10^{-6}$	$2,39.10^{-9}$	0
11	12,21					0
12	13,32					0
13	14,43					0
14	15,54	0,012	0	$1,14.10^{-6}$	$1,26.10^{-9}$	0
15	16,65	0,034	0	$1,14.10^{-6}$	$1,26.10^{-9}$	0
16	17,76	0,244	0,232	$2,95.10^{-4}$	$3,27.10^{-7}$	0,071
17	18,87	0,345	0,333	$4,22.10^{-4}$	$4,69.10^{-7}$	0,099
18	19,98	0,330	0,318	$4,03.10^{-4}$	$4,48.10^{-7}$	0,096
19	21,09	0,290	0,278	$3,53.10^{-4}$	$3,92.10^{-7}$	0,083
20	22,20	0,250	0,238	$3,02.10^{-4}$	$3,35.10^{-7}$	0,0695
21	23,31	0,210	0,198	$2,52.10^{-4}$	$2,79.10^{-7}$	0,056
22	24,42	0,145	0,133	$1,69.10^{-4}$	$1,88.10^{-7}$	0,033
23	25,53	0,110	0,098	$1,25.10^{-4}$	$1,39.10^{-7}$	0,02
24	26,64	0,080	0,068	$8,71.10^{-5}$	$9,67.10^{-8}$	0,009
25	27,75	0,064	0,052	$6,69.10^{-5}$	$7,43.10^{-8}$	0,0055
26	28,86	0,063	0,051	$6,56.10^{-5}$	$7,29.10^{-8}$	0,002
27	29,97	0,064	0,052	$6,69.10^{-5}$	$7,43.10^{-8}$	0,0015
28	31,08	0,069	0,057	$7,32.10^{-5}$	$8,13.10^{-8}$	0,00125
29	32,19	0,088	0,076	$9,73.10^{-5}$	$1,08.10^{-7}$	0,001
30	33,30	0,137	0,125	$1,59.10^{-4}$	$1,77.10^{-7}$	0,001
31	34,41	0,247	0,2345	$2,98.10^{-4}$	$3,30.10^{-7}$	0,001
32	35,52	0,520	0,5075	$6,43.10^{-4}$	$7,14.10^{-7}$	0,001
33	36,63	0,694	0,6818	$8,63.10^{-4}$	$9,58.10^{-7}$	0,001
34	37,74					0,001
35	38,85					0,001

La solution de molécule sonde (glucose) dans laquelle sont préparées initialement les vésicules est à une concentration $[Glucose]_{initial}$= 0,5M.

0,58 mL de la solution vésiculaire en milieu glucose 0,5M sont injectés sur la colonne de chromatographie d'exclusion stérique. Le nombre de moles de glucose initialement présent est donc de $0,58.10^{-3} \times 0,5 = 2,9.10^{-4}$ mole.

Etant donné le profil d'élution déterminé en turbidité et par dosage du glucose, nous avons calculé le taux d'encapsulation du glucose par les vésicules paires d'ions CTA^+OS^- 4.10^{-2}M âgées de 24 heures en considérant les fractions 16 à 25 :

$n_{Glucose\ total\ encapsulé}$ (16 à 25) = $2,75.10^{-6}$ mole,

d'où, %Glucose encapsulé $= \frac{2,75.10^{-6}}{2,9.10^{-4}} \times 100 = 0,95\%$ (≈1% en moyenne sur plusieurs expériences identiques).

Mademoiselle **CAILLET Céline**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 31 janvier 2000 n°352

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 LE PRÉSIDENT C. BURLET

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ - NANCY 1
24-30, rue Lionnois B.P. 3069 54013 Nancy cedex - Tél. 83 85 48 00 - Fax 83 85 48 48

Adresse électronique : _____ @presn1.u-nancy.fr

RESUME

Dans le contexte des applications de plus en plus nombreuses des systèmes organisés colloïdaux en phase liquide, la compréhension au niveau fondamental du comportement du film amphiphile qui constitue l'interface entre phase dispersée et phase continue dans ces systèmes est indispensable à la maîtrise de divers processus. Les propriétés des films de tensioactifs, monocouches entourant les gouttelettes de microémulsions eau dans huile ou bicouches structurant les vésicules, contrôlent notamment les phénomènes de coalescence et de transition de phase, le transport et la perméation de solutés, leur réactivité, etc... Partant du principe qu'un film fluide favorisera les processus de coalescence à l'inverse d'un film rigide, l'objectif de ce travail a été de corréler les cinétiques de solubilisation de solutés dans des micelles inverses ou de perméation dans des vésicules avec les propriétés de plus ou moins grande rigidité du film amphiphile.

Des mesures par spectrophotométrie à écoulement bloqué de cinétiques d'incorporation de solutions aqueuses par des microémulsions inverses à base d'AOT, loin de la saturation, ont constitué une approche nouvelle visant à relier les vitesses mesurées aux propriétés de rigidité du film en présence d'additifs susceptibles de les modifier (électrolytes, polymères hydrosolubles, co-tensioactifs). Ces propriétés étant par ailleurs caractérisées par le comportement de la conductivité, il s'est avéré que la solubilisation d'eau dans les systèmes à interfaces souples, percolants, était systématiquement facilitée et donc plus rapide que dans les systèmes non-percolants, proches de sphères dures.

La vitesse et le mécanisme du transfert diphasique d'eau salée, d'une phase aqueuse vers des micelles inverses, qui fait évoluer le film amphiphile d'un état fluide à un état rigide et provoque une chute de conductivité ont été étudiés. L'analyse de l'évolution de la composition de la phase microémulsion a montré que l'eau et le sel se transféraient à des vitesses et dans des sens différents. Un mécanisme expliquant cette observation a été proposé.

Les vésicules catanioniques nous ont permis d'aborder des films bicouches particuliers associant des tensioactifs cationiques et anioniques. La détermination des capacités d'encapsulation de molécules sondes a été examinée en relation avec les caractéristiques moléculaires des tensioactifs : simple mélange de tensioactifs avec leurs contre-ions respectifs ou paires d'ions amphiphiles après élimination des contre-ions. L'encapsulation s'avère plus importante dans le second cas, bien que des expériences de perméation de la bicouche révèlent que la rétention de molécules encapsulées est faible.

MOTS CLEFS

film amphiphile ; rigidité ; percolation ; conductimétrie ; AOT ; micelles inverses ; incorporation d'eau ; cinétique ; stopped-flow ; transfert diphasique ; vésicules catanioniques ; paire d'ions amphiphile ; CTAB ; SOS ; encapsulation ; perméation.