



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>



FACULTE DES SCIENCES

U. F. R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
E. D. S.E.S.A.M.E.S.

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Chimie et Physico-chimie moléculaires

par

Marie-Hélène ROPERS

**Etude structurale de Systèmes Moléculaires Organisés
à base de tensioactifs fluorés non ioniques.
Application à l'immobilisation de biomolécules.**

Soutenue le 5 octobre 2000

Membres du jury :

Président :	M. Jean-Louis RIVAIL	Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
Rapporteurs :	M. Erick DUFOURC	Directeur de recherche CNRS, Université Bordeaux I
	M. Pierre LESIEUR	Chercheur associé au LURE, Université Paris Sud XI
Examineurs :	M. Grégoire PORTE	Directeur de recherche CNRS, Université de Montpellier II
	Mme Marie-José STEBE	Chargée de recherche CNRS, Université H. Poincaré, Nancy I

Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction de Marie-José Stébé dans l'équipe Physico-chimie des Colloïdes de l'UMR 7565 "Structure et réactivité des systèmes moléculaires complexes". Je la remercie vivement pour son encadrement et sa volonté d'intégrer pleinement les étudiants à la vie scientifique, en me donnant notamment l'occasion de participer à des congrès internationaux. J'en ai tiré grand profit au cours de ce travail.

Je suis tout à fait reconnaissante envers Ewa Rogalska, qui a introduit et animé les études sur l'immobilisation de l'enzyme. Ses connaissances biochimiques et notre collaboration avec R. Bilewicz ont été un atout dans la réalisation de ce travail.

Je suis aussi très reconnaissante à E. Dufourc et P. Lesieur d'avoir accepté de juger ce mémoire et à G. Porte de participer à ce jury. Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes du Lure, à savoir P. Lesieur, J. Doucet et D. Durand, pour leurs accueils et leurs aides précieuses sur les lignes D22 et D43.

Je tiens aussi à remercier J. L. Rivail qui, en présidant cette thèse, aura jalonné de bout en bout mon parcours universitaire. Je tiens, de plus, à remercier Y. Séré et A. Delconte pour notre montage RX au laboratoire, F. Humbert et D. Canet pour leur accueil au sein du laboratoire de Méthodologie RMN et F. Quilès pour les expériences de spectroscopie Raman réalisées au LCPE.

Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire qui ont, sous une forme ou une autre, contribué à la réussite de ce travail.

1. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$	75
2. Système $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_3OH/H_2O$	83
3. Comparaison des modèles ICR et IPMS	87
4. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$	89
IV. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE HEXAGONALE	95
V. CARACTÉRISTIQUES DES TRANSITIONS DE PHASE	99
1. Relations épitaxiales	99
2. Transition de phases cubique-éponge : structure et dynamique	104
3. Spectres vibrationnels	112
4. Conclusions	115
B. IMMOBILISATION D'UNE ENZYME DANS LA PHASE CUBIQUE	
BICONTINUE DU SYSTÈME $C_6^F\Sigma E_2$/EAU	118
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'IMMOBILISATION DE MOLÉCULES À CARACTÈRE BIOLOGIQUE	118
II. INFLUENCE DE LA SOLUTION TAMPON ET DE L'ENZYME SUR LE COMPORTEMENT DE PHASE DU SYSTÈME $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$	122
III. DOSAGE DU CHOLESTÉROL	126
CONCLUSION	132
ANNEXES	134
<u>ANNEXE 1.</u> CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS UTILISÉS	135
<u>ANNEXE 2.</u> INTENSITÉ DIFFUSÉE PAR UNE STRUCTURE LAMELLAIRE (L_α)	136
<u>ANNEXE 3.</u> ATTRIBUTION DES BANDES DES SPECTRES DE VIBRATION	141
<u>ANNEXE 4.</u> INDEXATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES PHASES CUBIQUES	143
<u>ANNEXE 5.</u> RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	144
RÉFÉRENCES	146

GLOSSAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE	3
I. POLYMORPHISME DES SYSTÈMES À BASE D'AMPHIPHILES NON IONIQUES.....	4
1. Comportement de phase des tensioactifs hydrogénés $C_m E_n$	4
2. Structure des phases micellaires et cristal liquide.....	7
3. Transitions de phases liquides cristallines.....	18
II. GÉNÉRALITÉS SUR LES TENSIOACTIFS FLUORÉS	24
1. Propriétés des fluorocarbures et des tensioactifs à chaîne fluorée.....	24
2. Propriétés tensioactives en milieu aqueux.....	26
3. Comportement de phase des tensioactifs fluorés non ioniques	28
4. Applications industrielles et biomédicales des tensioactifs fluorés.....	31
CHAPITRE II. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	33
I. PRODUITS CHIMIQUES.....	34
1. Tensioactifs.....	34
2. Solvants	34
3. Molécules à caractère biologique.....	34
II. DIAGRAMMES DE PHASE	35
III. TECHNIQUES D'ÉTUDE	36
1. Diffraction des rayons X	36
2. Résonance Magnétique Nucléaire.....	37
3. Spectroscopie Raman	41
4. Electrochimie.....	43
CHAPITRE III. RÉSULTATS.....	46
A. EVOLUTION DES STRUCTURES AVEC LA TEMPÉRATURE ET LA	
COMPOSITION DU SYSTÈME	47
I. DIAGRAMMES DE PHASE	47
1. Système binaire tensioactif/eau.....	47
2. Système ternaire $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$	51
II. ÉTUDE STRUCTURALE DE LA PHASE LAMELLAIRE	54
1. Système $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_3OH/H_2O$	56
2. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$	65
3. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$	68
III. ÉTUDE STRUCTURALE DE LA PHASE CUBIQUE.....	75

1. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$	75
2. Système $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_3OH/H_2O$	83
3. Comparaison des modèles ICR et IPMS	87
4. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$	89
IV. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE HEXAGONALE	95
V. CARACTÉRISTIQUES DES TRANSITIONS DE PHASE	99
1. Relations épitaxiales	99
2. Transition de phases cubique-éponge : structure et dynamique	104
3. Spectres vibrationnels	112
4. Conclusions	115
B. IMMOBILISATION D'UNE ENZYME DANS LA PHASE CUBIQUE	
BICONTINUE DU SYSTÈME $C_6^F\Sigma E_2$ /EAU	118
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'IMMOBILISATION DE MOLÉCULES À CARACTÈRE BIOLOGIQUE	118
II. INFLUENCE DE LA SOLUTION TAMPON ET DE L'ENZYME SUR LE COMPORTEMENT DE PHASE DU SYSTÈME $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$	122
III. DOSAGE DU CHOLESTÉROL	126
CONCLUSION	132
ANNEXES	134
<u>ANNEXE 1.</u> CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS UTILISÉS	135
<u>ANNEXE 2.</u> INTENSITÉ DIFFUSÉE PAR UNE STRUCTURE LAMELLAIRE (L_α)	136
<u>ANNEXE 3.</u> ATTRIBUTION DES BANDES DES SPECTRES DE VIBRATION	141
<u>ANNEXE 4.</u> INDEXATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES PHASES CUBIQUES	143
<u>ANNEXE 5.</u> RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	144
RÉFÉRENCES	146

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
 BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
 Rue du Jardin Botanique
 54600 VILLERS-LES-NANCY

GLOSSAIREPhases directes (1) et inverses (2)

L_1, L_2 et L_3	solutions micellaires :
I_1, I_2	phases cubiques micellaires :
V_1, V_2	phases cubiques bicontinues
L_α	phase lamellaire
H_1, H_2	phases hexagonales

Tensioactifs

C_mE_n	$H(CH_2)_n(OC_2H_4)_mOH$
$C^F_mCH_2E_n$	$F(CF_2)_mCH_2(OC_2H_4)_nOH$
$C^F_6\Sigma E_n$	$F(CF_2)_6C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_nOH$
MO	$H(CH_2)_8CH=CH(CH_2)_7C(O)OCH_2CHOHCH_2OH$ (monooléine)

M_{TA}	masse molaire du tensioactif
V_{TA}	volume molaire du tensioactif
M_E, V_E	masse et volume molaires de l'eau
V_B, V_A	volumes de la chaîne hydrophobe et de la tête polaire du tensioactif
α	nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif
α_L	nombre de molécules d'eau liées par molécule de tensioactif
d	distance de répétition
S	surface par tête polaire
d_B, d_A	épaisseurs hydrophobe et hydrophile
L_B, L_A	épaisseurs des chaînes hydrophobe et hydrophile
L_H	épaisseur du film d'huile
L_{BH}	épaisseur de la chaîne hydrophobe et du demi film d'huile
R	rayon hydrophile des tubes
L	longueur des tubes
R_t, D_t	rayon et diamètre total des tubes

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties hydrophobe et hydrophile, dont les affinités pour l'eau, solvant protique polaire, sont opposées. Pour satisfaire au mieux aux exigences contradictoires liées à ces deux parties, les molécules amphiphiles s'adsorbent aux interfaces en y modifiant l'énergie, elles sont tensioactives. Au delà d'une certaine concentration, ces molécules tensioactives s'organisent spontanément dans l'eau. La ségrégation des domaines aqueux et non aqueux est réalisée soit par des monocouches, soit par des bicouches de tensioactifs. Les systèmes moléculaires organisés ainsi formés se différencient non seulement par leur dimension (uni-, bi- ou tridimensionnelle) et par leur organisation, mais aussi par leur topologie (structure bicontinue ou discontinue). Ce polymorphisme a déjà fait l'objet de nombreuses études dans la littérature pour les tensioactifs hydrogénés non ioniques du type $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$ ^{1,2}. Un problème, cependant, reste à résoudre du point de vue fondamentale : il concerne la description à l'échelle moléculaire des interactions entre les chaînes de tensioactif et les molécules d'eau. Dans cette perspective, les tensioactifs fluorés peuvent contribuer à la compréhension des phénomènes de transition de phase ordre-désordre ou ordre-ordre. En effet, la substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor permet d'obtenir un contraste favorable avec les techniques de diffusion de la lumière, des rayons X ou des neutrons. En outre, dans les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire ou de diffusion Raman, les signaux relatifs aux chaînes hydrophobe fluoré et hydrophile hydrogénée sont séparés, permettant ainsi de mieux caractériser à l'échelle moléculaire les modifications structurales. Cependant, cette substitution a des conséquences importantes sur les interactions moléculaires. L'équipe Physico-chimie des Colloïdes a ainsi développé de nombreuses études sur les tensioactifs fluorés non ioniques concernant l'activité de surface^{3,4}, la micellisation^{3,4}, l'adsorption à l'interface eau/air^{4,5}, la solubilisation d'eau et d'huile^{5,6} mais aussi le polymorphisme^{7,8,9}. C'est dans ce cadre que nous avons développé une étude du comportement de phase de deux tensioactifs fluorés non ioniques dans l'eau et dans un fluorocarbure. L'objectif de notre étude physico-chimique est de déterminer les structures de chaque phase et d'examiner les modifications de leurs paramètres structuraux en fonction de la composition et de la température, afin d'identifier les caractéristiques des transitions de phase.

La présentation de ce travail s'articule en trois parties. Dans un premier chapitre, nous présentons les propriétés spécifiques des tensioactifs fluorés ainsi que les caractéristiques du polymorphisme des tensioactifs hydrogénés non ioniques du type $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$, en décrivant leur comportement de phase dans l'eau et dans l'huile, puis en examinant les phénomènes impliqués dans les transitions de phase. A la fin de ce chapitre, nous présentons l'ensemble des connaissances acquises sur les tensioactifs fluorés et en particulier celles obtenues au laboratoire. Le deuxième chapitre est consacré à la description des techniques utilisées au cours de ce travail, notamment la diffraction des rayons X aux petits angles, qui permet d'identifier les phases et de décrire les structures en fonction de l'incorporation d'eau et/ou d'huile. Dans la troisième partie nous présentons et discutons les résultats obtenus. L'étude structurale analyse le gonflement des phases cristal liquide lamellaire, cubique et hexagonale, par incorporation d'eau et d'huile et doit conduire à déterminer les principaux paramètres impliqués dans les transitions de phase du point de vue structural mais aussi dynamique. Ce travail a été mis à profit pour étudier l'immobilisation d'une enzyme dans une phase cubique bicontinue à base de tensioactif fluoré. La caractérisation de ces systèmes aux niveaux structural et biologique est réalisée en vue de mettre au point de nouveaux matériaux dans la perspective du développement de biocapteurs.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

I. POLYMORPHISME DES SYSTEMES A BASE D'AMPHIPHILES NON IONIQUES

Les tensioactifs hydrogénés non ioniques $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$ (noté C_mE_n) constituent une famille d'amphiphiles, qui a été largement étudiée. Nous y ferons référence, pour comparer, notamment, le comportement de phase des tensioactifs fluorés. Ce chapitre est consacré à la description du comportement de phase des tensioactifs hydrogénés non ioniques et des lipides en présence d'eau et d'huile, ainsi que des structures micellaires et cristal liquide. Nous discutons ensuite des paramètres impliqués dans les transitions de phase entre cristaux liquides.

1. Comportement de phase des tensioactifs hydrogénés C_mE_n

Les études réalisées sur de nombreux systèmes à base de molécules amphiphiles ont permis d'établir les caractéristiques générales sur les phénomènes d'agrégation. Le comportement de phase idéal d'un système binaire eau-amphiphile a ainsi été décrit. Au delà de la concentration micellaire critique, les molécules amphiphiles s'auto-associent pour constituer des domaines aqueux et non aqueux. La forme des agrégats évolue continûment avec la concentration en amphiphile, des sphères aux baguettes infinies puis finies selon la séquence idéale : $L_1-I_1-H_1-V_1-L_\alpha-V_2-H_2-I_2-L_2$. Les agrégats sont de forme sphérique dans les phases L_1 , I_1 , I_2 et L_2 , en forme de baguettes infinies dans les phases H_1 et H_2 et en forme de baguettes finies dans les phases V_1 et V_2 . Cette séquence traduit le passage de phases directes (indice 1 où la courbure du film amphiphile est dirigée vers le milieu apolaire) vers des phases inverses (indice 2 où la courbure est cette fois dirigée vers l'eau), en passant par une phase lamellaire L_α où les bicouches ont une courbure nulle. Dans la réalité, toutes ces phases ne sont pas observées dans un seul diagramme. En revanche, la séquence partielle observée correspond toujours à la variation continue de la courbure du film interfacial avec la composition et la température.

La nature amphiphile des molécules $H(CH_2)_m(OC_2H_4)_nOH$ résulte de la présence simultanée d'un segment alkyl à caractère hydrophobe et d'une chaîne polyéther à caractère hydrophile. Un groupe hydroxyl ou une fonction éther ne sont pas assez polaires, à eux seuls, pour apporter une hydrophilie suffisante à l'établissement du caractère amphiphile. En revanche, la succession de motifs oxyéthylés (EO) compense la faible polarité de ces motifs et introduit le caractère amphiphile. La modification de la longueur de la chaîne oxyéthylénique

permet de moduler l'hydrophilie c'est-à-dire de contrôler la balance hydrophile-lipophile du tensioactif (HLB). Le groupe hydroxyl apporte également une contribution à l'hydrophilie. La substitution de ce groupe par un groupe OCH_3 modifie le comportement de phase dans l'eau. Celui du tensioactif $\text{C}_{12}\text{EO}_4\text{OMe}$, comparé à celui du tensioactif C_{12}EO_4 , montre que la séquence de phase n'est pas modifiée mais que la gamme de température est fortement réduite. Pour retrouver une hydratation comparable et un comportement de phase identique dans la même gamme de température, la substitution OH/OMe doit être compensée par l'addition de deux motifs EO dans la chaîne hydrophile² L'étude approfondie du comportement de phase, entre 0 et 100°C , des tensioactifs non ioniques hydrogénés C_mEO_n avec $m = 10, 12, 16$ et $n = 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12$ a mis en évidence plusieurs caractéristiques^{1,10} qui sont schématisées sur le diagramme de phase de la figure 1¹¹. Seules les phases inverses cubique I_2 et hexagonale H_2 ne sont pas observées.

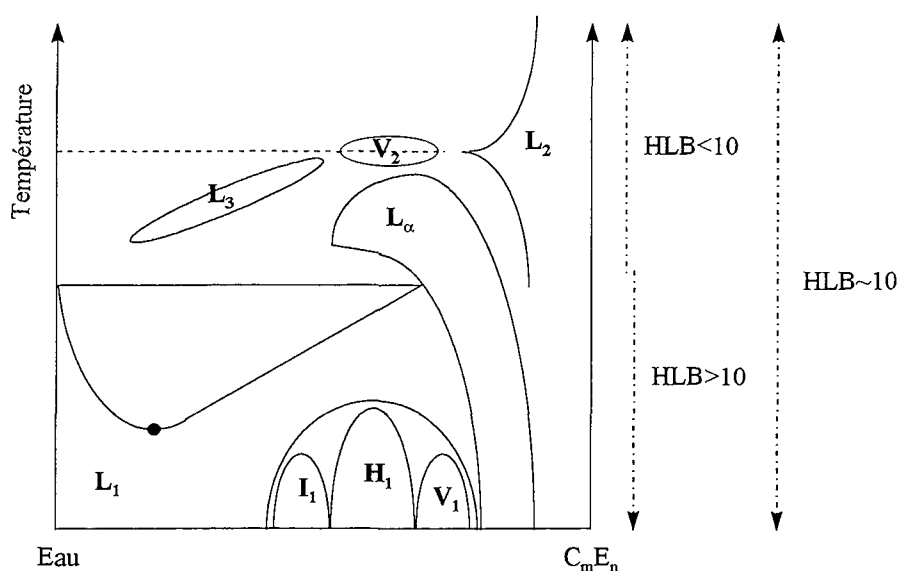


Figure 1. Diagramme de phase schématisé, en milieu eau, d'un tensioactif hydrogéné non ionique suivant sa balance hydrophile-lipophile¹¹.

Le concept de balance hydrophile-lipophile HLB permet de traduire les capacités de solubilisation d'un tensioactif dans l'eau. Plus un tensioactif est hydrophile, plus sa HLB est élevée. Nous avons adopté, ici, l'échelle de Griffin, où la HLB d'un tensioactif hydrogéné non ionique varie entre 0 et 20. Pour une HLB supérieure à 10, soit un nombre de motifs oxyéthyléniques supérieur à 5 et une chaîne hydrophobe composée de 10 ou 12 atomes de carbone, le tensioactif est soluble dans l'eau. Son diagramme de phase se caractérise par la formation d'une phase micellaire directe sur un grand domaine avec une courbe de points de

trouble et un domaine de cristal liquide dominé par la phase hexagonale et la phase lamellaire. En augmentant le nombre de EO, la stabilité thermique des phases cristaux liquides non lamellaires s'accroît, tandis que celui de la phase lamellaire L_{α} est réduit¹¹. Pour $m > 8$, les phases cubiques micellaires I_1 apparaissent. Dans le cas d'un tensioactif à courte chaîne hydrophobe ($m < 12$), le domaine de cristal liquide est réduit, voire disparaît pour $m = 8$. Pour un tensioactif de HLB faible ($m \geq 12$ et $n < 5$), le comportement de phase est caractérisé par la formation de phases inverses, stables dans un excès d'eau et pour $m > 12$, par la formation d'une phase gel L_{β} . Ce comportement de phase s'apparente à celui des monoglycérides. Pour la série C_mE_n , il existe un tensioactif de HLB intermédiaire, qui présente, à haute température, un comportement de phase caractéristique des tensioactifs à HLB faible et, à basse température, un comportement de phase caractéristique des tensioactifs à forte HLB. C'est une propriété présentée par le tensioactif $C_{12}E_5$ ¹.

Dans les systèmes ternaires eau-tensioactif-huile, l'influence de l'huile sur le comportement de phase du tensioactif, est fortement dépendante de la température et de la structure moléculaire de l'huile. En système inverse, l'incorporation d'huile est plus importante pour les molécules linéaires que pour les cycliques, car la pénétration des molécules à structure linéaire est favorisée dans les chaînes hydrophobes¹². La température pour laquelle le tensioactif devient préférentiellement soluble dans l'huile, est appelée température d'inversion de phase ou PIT. Le diagramme de phase présente, à cette température, une phase isolée appelée phase surfactant, constituée d'une faible quantité en tensioactif et de volumes égaux en huile et en eau. La PIT est d'autant plus faible que le tensioactif possède une HLB faible et que le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'huile diminue¹³. Pour des températures inférieures à la PIT, le diagramme de phases présente des phases directes et inverses, alors que pour des températures supérieures, il ne présente plus que des phases inverses. Au laboratoire, des études systématiques sur les systèmes hydrogénés non ioniques ont permis d'établir une relation empirique entre la température d'inversion de phase, la HLB du tensioactif et la structure moléculaire de l'huile^{14,15}.

Le comportement de phase d'un tensioactif hydrogéné non ionique à chaîne polyéther, dans l'eau et en présence d'huile, est fortement dépendant de la valeur de la HLB du tensioactif et de la structure moléculaire de l'huile. Il est, de plus, sensible à la température et à la composition.

2. Structure des phases micellaires et cristal liquide

a. Phases micellaires

Ces phases, notées L avec un indice variant de 1 à 3, sont caractérisées par leur isotropie optique, leur fluidité et l'absence d'ordre à longue distance. Les solutions micellaires à base de tensioactifs hydrogénés ont été étudiées à l'aide de nombreuses techniques directes telles que la diffusion des neutrons et de la lumière ou indirectes telles que la conductivité électrique ou la résonance magnétique nucléaire. La taille et la forme des agrégats dépendent de la composition, la température et de la présence d'éventuels additifs.

Les phases L_1 (directes) et L_2 (inverses) sont des phases où les molécules de tensioactifs s'agrègent sous forme de micelles. Ces micelles peuvent être de forme sphérique, cylindrique ou aplatie. La phase L_3 , dite aussi phase éponge, est une phase micellaire particulière, puisqu'elle n'est pas constituée d'agrégats fermés mais de deux milieux hydrophobe et hydrophile interpénétrés. En plus des propriétés des phases micellaires, la phase éponge devient biréfringente sous l'effet d'un cisaillement. Sa structure a été établie indépendamment à partir d'études expérimentales^{16,17,18,19} et théoriques²⁰. La topologie de la phase éponge est basée sur des bicouches. Ces bicouches sont courbées en selle de cheval et connectées entre elles, de sorte à partager le solvant en deux sous-volumes disjoints, formant une structure bicontinue (figure 2), analogue à celle des phases cubiques bicontinues décrites dans le paragraphe suivant.

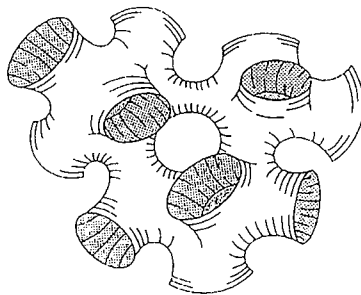


Figure 2. Structure de la phase éponge.

La phase éponge est présente dans de nombreux systèmes non ioniques binaires ou ternaires. Sa formation semble être favorisée lorsque le film amphiphile est flexible. Sa stabilité thermique est, cependant, relativement faible (quelques degrés) comparée aux autres phases micellaires ou cristaux liquides, mais elle peut contenir de grandes quantités d'eau (jusqu'à

95% d'eau¹⁹). Les profils de diffusion X ou neutrons présentent un maximum de corrélation identifié au diamètre moyen des canaux et une décroissance de l'intensité, suivant l'inverse du carré de la norme du vecteur q , caractéristique de l'existence d'une structure locale en bicouches^{16,19}. Le film amphiphile dans la phase éponge peut être représenté par une surface minimale périodique infinie (IPMS) (cf. p 56)²¹ ; par exemple, la topologie de la phase éponge du système tétradécyl diméthoxyde C_{14} DMAO-eau-hexanol²² a été décrite par une surface minimale. Cependant, la description de la structure locale d'une phase éponge à l'aide d'une surface minimale reste délicate car les coefficients topologiques des différentes familles de surfaces ne sont pas encore tous connus²².

La phase éponge du tensioactif $C_{12}E_5$ a été particulièrement bien étudiée^{19,23,24}. Strey et ses collaborateurs¹⁹ ont montré que dans le système $C_{12}E_5$ /eau/octane, les têtes polaires sont fortement hydratées et que l'eau et l'huile pénètrent dans le film interfacial. L'interdigitation des chaînes hydrophobes dans la bicouche, peut être à l'origine de la stabilisation de la phase éponge aux fortes dilutions.

b. Cristaux liquides

Le terme cristal liquide (ou mésophase) désigne toute phase qui possède à la fois un caractère cristallin uni-, bi- ou tridimensionnel et des propriétés liquides à l'échelle moléculaire. Les cristaux liquides sont des structures thermodynamiquement stables. L'état liquide des chaînes hydrocarbonées est mis en évidence par l'observation d'un pic diffus à 4,5 Å en diffraction des rayons X aux grands angles pour les systèmes hydrogénés. Les cristaux liquides sont classés en deux catégories selon qu'ils sont anisotropes ou isotropes en lumière polarisée. La nature anisotrope traduit la dépendance des propriétés physiques vis-à-vis de l'orientation dans l'espace alors que le caractère isotrope indique que les propriétés sont les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Les quatre types de cristaux liquides lyotropes rencontrés (c'est-à-dire en présence de solvant) sont les phases hexagonales (H_1 et H_2), la phase lamellaire L_α , les phases cubiques micellaires (I_1 et I_2) ou bicontinues (V_1 et V_2) et la phase nématique (N). Elles sont caractérisées par un ordre unidimensionnel (L_α), bidimensionnel (H), tridimensionnel (V, I) ou orientationnel (N).

i) Phase lamellaire

La phase lamellaire se caractérise par son anisotropie optique en lumière polarisée, sa texture au microscope optique polarisant, présentant très souvent des trèfles et par une relativement grande viscosité. Les molécules de tensioactifs forment des bicouches planes, infinies, parallèles et séparées par une couche d'eau. A l'intérieur de ces bicouches, les molécules sont ordonnées avec leurs axes moléculaires perpendiculaires aux plans des couches (smectiques A) ou légèrement inclinées par rapport à la normale aux plans (smectiques C). Chaque couche des smectiques A ou C forme un liquide bidimensionnel dans lequel les molécules sont libres de se déplacer sans ordre des centres de gravité, tandis qu'un ordre existe sous forme d'une périodicité des positions dans la direction perpendiculaire au plan des couches.

La phase lamellaire est la phase la plus répandue et bien souvent occupe la majeure partie du domaine cristal liquide voire un large domaine du diagramme de phases dans de nombreux systèmes amphiphile/eau ou amphiphile/eau/huile. Son importance résulte de la position charnière qu'elle occupe, puisqu'elle sépare les structures directes des structures inverses. Dans le cas des tensioactifs non ioniques C_mE_n avec $m < 5$, les phases lamellaires présentent un grand domaine de stabilité tant en température qu'en concentration¹. Le modèle lamellaire sous la forme de plans infinis, lisses et sans défaut est valable pour les fortes concentrations en tensioactif. Aux plus grandes dilutions, les phases lamellaires gonflées, qui conservent une périodicité smectique pouvant aller jusqu'à 1000Å, sont stabilisées par une interaction stérique à longue portée entre bicouches successives^{25,26}.

Les bicouches, séparées par un film d'eau, définissent un empilement périodique régulier caractérisé en diffraction des rayons X aux petits angles par une distance de répétition. De manière générale, on observe par addition d'eau un gonflement régulier de la structure, l'épaisseur hydrophobe et la surface par tête polaire restant constantes. Outre la diffraction des rayons X aux petits angles, la RMN a contribué à l'analyse des interactions entre l'eau et les chaînes oxyéthyléniques d'une organisation lamellaire. Rendall et Tiddy²⁷ ont ainsi mis en évidence dans les phases lamellaires de la série $C_{12}E_m$ ($m = 3,4,5,6$), qu'à une température donnée, le nombre de molécules d'eau par unité EO diminue de 1,75 pour $C_{12}E_2$ à 1,1 pour $C_{12}E_6$.

Il est à noter ici, que la phase lamellaire conduit souvent, soit par dilution, soit par sonication, à une phase notée L_4 . C'est une phase constituée de vésicules (bicouches refermées sur elles-mêmes), partageant l'espace en deux milieux de nature identique, l'un continu à l'extérieur de la vésicule et l'autre discontinu à l'intérieur de chaque vésicule. Lorsque leur

taille est suffisamment grande (supérieure au micron), elles sont visibles au microscope optique polarisant sous forme d'objets anisotropes sphériques.

ii) Phase cubique

Les phases cubiques se caractérisent par leur isotropie en lumière polarisée et leur forte viscosité (viscosité relative puisqu'elles peuvent ressembler à une pâte molle ou à du Plexiglas selon Fontell²⁸). En diffraction des rayons X, leurs diagrammes de diffraction présentent plusieurs raies caractéristiques d'une organisation à longue distance et dont l'indexation permet d'identifier le groupe d'espace et par conséquent la nature micellaire ou bicontinue des agrégats. Deux sortes de phases cubiques ont été mises en évidence : les phases cubiques micellaires et les cubiques bicontinues²⁹. Dans le premier cas, les agrégats sont des micelles agencées dans une maille cubique et dans l'autre les agrégats sont des cylindres, connectés les uns aux autres de sorte à constituer deux réseaux indépendants mais enchevêtrés. Phases directes et phases inverses se distinguent ici aussi par la localisation de l'eau respectivement à l'extérieur ou à l'intérieur des agrégats. Classiquement, les symboles I ou V avec les indices 1 ou 2, font référence respectivement aux phases cubiques micellaires (I), bicontinues (V) et aux systèmes directes (1) et inverses (2). L'étude de la diffusion de l'eau par RMN dans ces structures est une méthode efficace pour déterminer la nature micellaire ou le caractère bicontinu de la phase cubique³⁰. La place de la phase cubique dans le diagramme de phase donne aussi une idée de sa structure selon la séquence de courbure du film interfacial $L_1-I_1-H_1-V_1-L_\alpha-V_2-H_2-I_2-L_2$.

◆ Phases cubiques micellaires

L'étude des systèmes à base de lipides a mis en évidence l'association du groupe d'espace Pm3n aux structures cubiques micellaires de type direct et le groupe Fd3m aux structures cubiques micellaires de type inverse³¹. L'examen des coefficients de diffusion mesurés par RMN a confirmé, de plus, la description des structures directes^{32,33,34}.

La seule phase cubique micellaire inverse, qui est aujourd'hui caractérisée sans ambiguïté, est celle dont le diagramme de diffraction correspond au groupe d'espace Fd3m^{35,36,37}. La maille cubique est constituée de micelles inverses quasi sphériques de 2 tailles différentes^{38,39}. Les grosses micelles occupent les sommets et les milieux des faces (réseau cubique à faces centrées) ainsi que quatre sites tétraédriques, alors que les petites micelles occupent les sites interstitiels. La formation d'un tel arrangement a été expliquée par la présence de 2 types de lipides, qui sont ségrégués, le lipide le plus hydrophobe constituant

majoritairement les petites micelles pour obtenir une plus grande courbure de l'interface^{39,40}. Cependant cette idée est remise en cause puisque la formation d'une phase cubique micellaire avec un seul type de molécule lipidique a été mise en évidence⁴¹. Actuellement, on ne connaît qu'un seul tensioactif polyoxyéthylé à chaîne ramifiée capable de former cette phase cubique micellaire de structure Fd3m⁴².

Parmi les tensioactifs de la série C_mE_n , seuls les tensioactifs hydrophiles ($m \geq 8$ et $n \geq 12$), forment des phases cubiques micellaires¹. Dans tous les cas, il s'agit de phases cubiques micellaires directes (I_1) dont aucune étude de caractérisation des tailles de micelles n'a, à notre connaissance, été reportée. La structure Pm3n, associée aux systèmes directs, consiste en l'arrangement de 2 types d'agrégats micellaires de type direct, baignant dans un milieu aqueux. Les micelles sphériques se placent suivant un réseau cubique centré et les micelles aplaties se placent sur les faces de sorte à constituer 6 unités par maille^{43,44}.

◆ *Phases cubiques bicontinues*

Les structures bicontinues sont couramment observées dans les systèmes C_mE_n /eau ou lipide/eau. Les monoglycérides présenteraient des liaisons intermoléculaires fortes au niveau des têtes polaires, qui favoriseraient le formation des phases cubiques⁴⁵. Dans les systèmes C_mE_n /eau, les phases cubiques bicontinues directes sont favorisées avec les grosses têtes polaires ($m \geq 5$). Les phases cubiques bicontinues inverses sont, au contraire, favorisées avec les petites têtes polaires ($n=2$ pour $m=12$, $m \leq 3$ pour $n=14$ et $n \leq 4$ pour $m=16$). Ainsi le tensioactif $C_{12}E_2$, qui présente un comportement de phase similaire au tensioactif $C_{12}E_4\text{OME}$ dans la même gamme de températures, se différencie par la déstabilisation de la phase lamellaire à haute température au profit d'une phase cubique².

Trois structures bicontinues ont été mises en évidence dans les systèmes C_mE_n /eau ou lipide/eau. Elles sont décrites par les groupes d'espace Ia3d, Pn3m et Im3m. Le premier modèle qui a permis de décrire ces structures est nommé ICR (Inter Connected Rods) ; la structure est décrite en terme de cylindres partageant les domaines aqueux des domaines non aqueux. Aujourd'hui, cette description est peu à peu écartée au profit d'une description en terme de courbure de bicouches. Elle s'appuie sur les surfaces mathématiques périodiques minimales infinies (IPMS) pour lesquelles la courbure moyenne est nulle en tout point et les symétries et périodicités sont définies par la cristallographie^{46,47}.

Modèle ICR

La ségrégation des domaines aqueux et non aqueux est obtenue par la constitution de 2 réseaux infinis, de cylindres courts de même longueur et même rayon, imbriqués l'un dans

l'autre mais non connectés entre eux. Aux groupes d'espace $Ia3d$ ⁴⁸, $Pn3m$ ⁴⁹ et $Im3m$ ⁵⁰, correspondent une structure en cylindres se connectant respectivement 3 à 3, 4 à 4 et 6 à 6 (figure 3). Ces cylindres définissent la position de l'interface polaire/apolaire des molécules de tensioactifs. Les têtes polaires sont orientées à l'intérieur des cylindres vers l'eau, pour la structure inverse et à l'extérieur des cylindres pour la structure directe. Les deux réseaux enchevêtrés et indépendants confèrent à la structure la propriété de bicontinuité en eau, lorsqu'elle est inverse ou bicontinuité en « huile » lorsqu'elle est directe. Dans ce dernier cas, les chaînes hydrocarbonées constituent, en l'absence d'hydrocarbure, le domaine huileux. Chaque structure peut aussi être symbolisée par un couple de nombres $\{n,p\}$ où n est le plus petit nombre de canaux joignant deux noeuds de même symétrie et p le numéro de coordination des tubes aux noeuds. Les structures $Ia3d$, $Pn3m$ et $Im3m$ sont alors notées respectivement $\{10,3\}$, $\{6,4\}$ et $\{4,6\}$ ⁵¹.

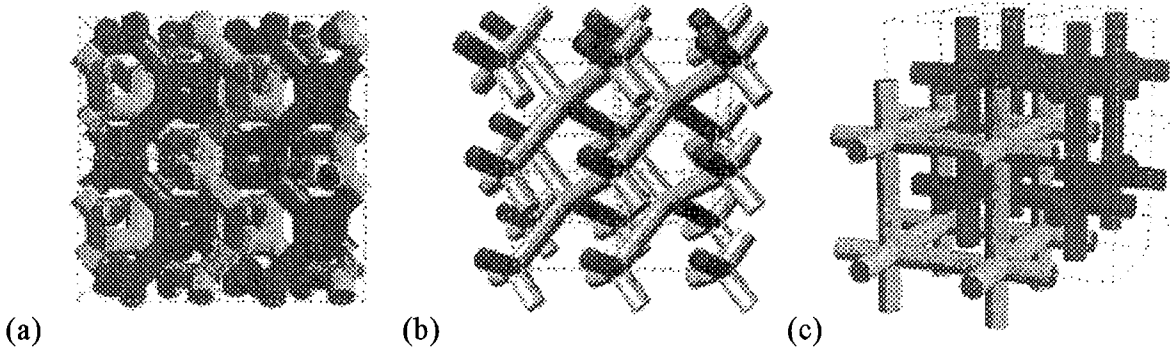


Figure 3. Structure des phases cubiques bicontinues de groupe d'espace $Ia3d$ (a), $Pn3m$ (b) et $Im3m$ (c) dans le modèle ICR⁵¹.

Modèle IPMS

Dans ce modèle, chaque phase cubique est décrite non plus avec des tiges, qui symbolisent le partage des domaines polaires et apolaires, mais à l'aide d'une surface infinie percée qui définit la position spatiale du milieu de la bicouche en système inverse ou du milieu du film d'eau en système direct^{46,52,53}. La forme d'une surface dans un espace tridimensionnel est définie, en chaque point, par les valeurs des 2 courbures principales C_1 et C_2 (figure 4). La courbure moyenne en chaque point est définie par $\frac{1}{2}(C_1+C_2)$ et la courbure gaussienne par C_1C_2 . Une surface présentant une courbure moyenne nulle en tout point est appelée minimale, la courbure gaussienne est alors négative ($C_1C_2 = -C_1^2$) ou nulle si la surface est plane. Une surface minimale peut aussi présenter une périodicité cristallographique, elle est alors appelée surface minimale infinie périodique (Infinite Periodic

Minimal Surface, IPMS). Parmi les surfaces minimales périodiques, trois sont reliées aux groupes cristallographiques des structures cubiques bicontinues. Il s'agit des groupes Ia3d (surface gyroïde G), Pn3m (surface D) et Im3m (surface P). Les surfaces minimales se construisent à partir d'éléments en forme de selle de cheval (surfaces hyperboliques) possédant les propriétés d'une surface minimale (figure 4)⁵⁴. Pour la surface D, le contour de la selle s'appuie sur les diagonales des faces d'un cube (figure 5a), qui deviennent des axes de symétrie. La répétition de cette selle, de manière infinie, définit la surface D. Les deux labyrinthes définis par la surface minimale périodique sont montrés sur la figure 6a.

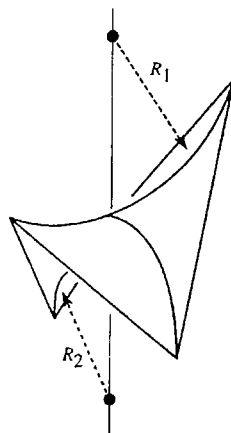


Figure 4. Élément de surface en selle de cheval avec R_1 et R_2 les rayons de courbure.

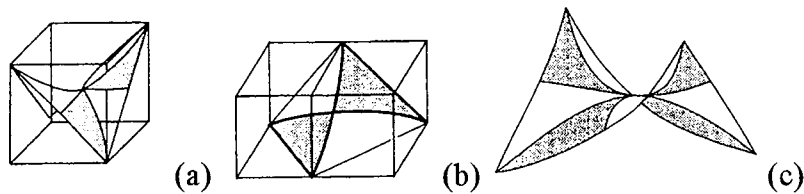


Figure 5. Surface de base de construction de la surface minimale D (a), P (b) et G (c)⁵⁴.

Quant à la surface P, le contour de la selle s'appuie sur les diagonales des faces de deux cubes. La répétition d'une telle selle par des rotations et réflexions appropriées définit la surface P. Les deux labyrinthes, ainsi formés, sont montrés sur la figure 6.

La construction de la surface P peut aussi être réalisée à partir d'une autre surface minimale : le caténoïde. Il correspond à la surface formée par un film de savon entre deux anneaux métalliques. L'intersection de caténoïdes dans les trois directions de l'espace à l'intérieur de la maille cubique donne le motif de répétition de la structure Q_{Im3m}^P ⁵⁵.

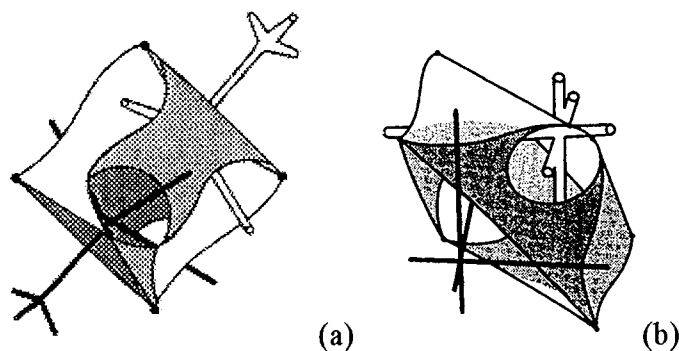


Figure 6. Positions des canaux définis par les surfaces minimales D (a) et P (b) ⁵⁴.

Enfin, la surface G dite aussi gyroïde est la plus complexe des trois puisque la selle de cheval n'est pas limitée par des lignes droites mais par des lignes courbes (figure 5). La répétition de cette selle conduit, par symétrie le long de son contour, à la surface G. La représentation des deux labyrinthes, plus complexe, a été reportée dans des journaux de cristallographie⁵⁶. Ces trois surfaces sur lesquelles se positionnent, en système inverse, les bicouches infinies d'amphiphiles, partagent l'espace en deux régions identiques d'où le terme bicontinue. Dans le cas de la surface G (Ia3d), la surface partage l'espace en deux domaines, images l'un de l'autre par un miroir. Les deux labyrinthes créés ont des chiralités opposées^{56,57}.

En diffraction des rayons X, le calcul des cartes de densités électroniques de phases cubiques bicontinues montre que la surface minimale coïncide avec la région de plus grand désordre à courte distance³⁹. Comme l'ordre latéral des chaînes diminue progressivement de l'interface polaire-apolaire vers le milieu de la bicouche où se trouvent les groupes terminaux CH₃, la surface minimale est définie au milieu de la bicouche en système inverse. Parallèlement, dans la région aqueuse, les molécules d'eau constituent des dipôles fortement orientés à proximité de l'interface, mais de plus en plus désordonnés en s'éloignant de l'interface³⁹. Le désordre devient maximal au milieu du domaine aqueux. Ces zones de désordre occupent des positions cristallographiques particulières, c'est-à-dire des éléments de symétrie, les axes des tiges pour la structure directe et la surface minimale pour le type inverse³⁹. Le positionnement d'une bicouche sur une surface, se concevant mieux qu'au milieu d'une couche d'eau, la description des structures bicontinues inverses en terme de surfaces minimales, s'adapte donc particulièrement bien. Les interfaces, qui représentent le partage des domaines polaires et apolaires, n'occupent pas, en revanche, de positions de symétrie particulières.

Il existe plusieurs façons de générer une surface minimale⁵⁸. La paramétrisation de Weierstrass consiste à écrire, dans l'espace complexe, les coordonnées x, y et z de chaque

point de la surface sous forme de 3 équations indépendantes entre elles mais dépendant du nombre complexe ω , d'un angle ϑ et d'une fonction $R(\omega)$ caractéristique de la surface. La complexité de la définition mathématique de ces surfaces minimales oblige bien souvent à utiliser une représentation simplifiée à l'aide de séries de Fourier où toute surface périodique représente une surface nodale d'une fonction $f(x,y,z)$. Ces équations s'écrivent sous la forme^{59,60} :

$$\cos x + \cos y + \cos z = 0 \quad \text{surface P}$$

$$\cos x \cos y \cos z + \cos x \sin y \sin z + \sin x \cos y \sin z + \sin x \sin y \sin z = 0 \quad \text{surface D}$$

$$\sin x \cos y + \sin y \cos z + \sin z \cos x = 0 \quad \text{surface G}$$

iii) Phase hexagonale

Les phases hexagonales se caractérisent par leur viscosité et leur anisotropie en lumière polarisée. Au microscope optique polarisant, elles présentent une texture dite angulaire, qui leur est spécifique, caractérisée par des zones de stries de directions différentes constituant une image assimilable à des glaciers. La structure est constituée de cylindres infinis parallèles, empilés de manière à déterminer dans un plan parallèle à leur section, un réseau bidimensionnel hexagonal. Les molécules amphiphiles s'organisent suivant ces tubes en orientant leurs têtes polaires soit vers l'intérieur des tubes (phase hexagonale inverse) soit vers l'extérieur des tubes (phase hexagonale directe). L'eau se place au contact des têtes polaires dans les tubes de la structure inverse ou constitue le milieu continu dans lequel baignent les tubes dans la structure directe. L'empilement régulier des tubes est mis en évidence par la diffraction des rayons X aux petits angles. En système inverse, la représentation sous forme de cylindres, empaquetés dans un arrangement hexagonal, fait apparaître des espaces vides entre les cylindres appartenant à deux rangées voisines. La compétition entre la tendance de chaque monocouche à se courber uniformément et la nécessité d'un empilement compact met le système dans un état perpétuel de «frustration physique»⁴² (figure 7).

Les phases hexagonales directes sont observées dans de nombreux systèmes C_mE_n /eau à caractère hydrophile, à partir de $n = 5$ pour la série $C_{12}E_n$ et $n = 6$ pour la série $C_{16}E_n$ ¹. Dans les phases hexagonales directes des systèmes $C_{18:1}E_{10}$ /eau⁶¹, la surface par tête polaire diminue légèrement avec la fraction en tensioactif alors que l'épaisseur hydrophobe reste pratiquement constante^{61,62}. Il y a donc une modification de l'hydratation des chaînes oxyéthyléniques.

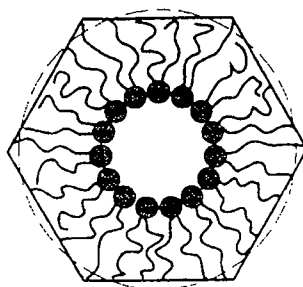


Figure 7. Pavage de la structure hexagonale inverse et position du film interfacial dans un état de courbure uniforme⁴².

Rendall et Tiddy²⁷ ont étudié, par RMN, plusieurs phases hexagonales directes de la série $C_{12}E_n$ ($n \geq 5$). Le nombre de molécules d'eau liées à une molécule de tensioactif est plus élevée dans la phase hexagonale que dans la phase lamellaire. Ce résultat traduit la différence d'espace disponible entre les chaînes oxyéthyléniques. Dans la phase hexagonale directe, les unités EO sont orientées à l'extérieur du cylindre, alors que dans la phase lamellaire les motifs EO sont serrés parallèlement les uns aux autres.

Le film de tensioactif se courbant au fur et à mesure de la déshydratation et du changement de conformation des chaînes oxyéthyléniques avec la température, on pourrait s'attendre à trouver des phases hexagonales inverses à haute température. Cependant, aucun des tensioactifs hydrogénés classiques C_mE_n avec $8 \leq m \leq 16$ et $3 \leq n \leq 12$ ne forme, en milieu aqueux, de phase hexagonale inverse¹. Même l'augmentation de la longueur de la chaîne lipophile (par exemple $C_{22}E_6$ ⁶³) qui accroît l'énergie de cohésion, ne permet pas d'obtenir de telles structures inverses. Seules les températures de fusion et de Krafft^{1,64} sont augmentées. Pour accroître la lipophilicité sans augmenter les températures de fusion, une double liaison a été introduite dans la chaîne octadécyle des tensioactifs de type alkyl polyéther⁶¹. Ainsi, le tensioactif $C_{18:1}E_3$ comportant, en moyenne, 3 motifs oxyéthyléniques, forme une phase hexagonale à température ambiante. Il est à noter que la monooléine, lipide comportant une chaîne oléyle fixée sur une tête glycérol, forme aussi une phase hexagonale inverse⁶⁵. La formation de cette phase nécessite donc une certaine rigidité de la chaîne hydrophobe. Si les tensioactifs hydrogénés classiques C_mE_n avec $8 \leq m \leq 16$ et $3 \leq n \leq 12$ ne forment pas, en système binaire, de phase hexagonale inverse, il est à noter qu'elles sont, en revanche, rencontrées en système ternaire C_mE_n /eau/huile. C'est le cas du tensioactif $C_{12}E_3$ en présence de décane⁶⁶ ou de cyclohexane⁶⁷.

iv) Phases intermédiaires

Outre les mésophases classiques (lamellaire, cubique et hexagonale), un certain nombre de phases anisotropes dites intermédiaires, ont été mises en évidence. On distingue trois types de structure classés suivant leur symétrie⁶⁸ : les structures rectangulaires à rubans (« rectangular ribbon structures »), les structures en couches percées (« layered mesh structures ») et les structures bicontinues de symétrie non cubique (« bicontinuous structures »). La figure 8 montre les structures clairement identifiées.

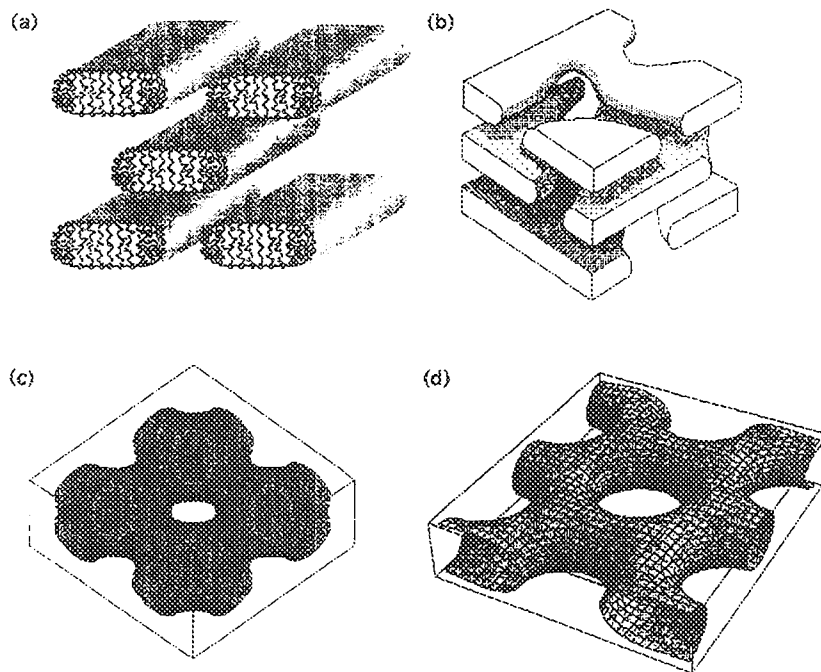


Figure 8. Structures des phases intermédiaires (a) rectangulaires à rubans, (b) couches percées, (c) et (d) bicontinues non cubiques⁶⁸.

Chacune peut être décrite comme la déformation d'une phase classique. Ainsi, la structure rectangulaire à rubans correspond à une phase hexagonale déformée, la structure à bicouches empilées percées à une phase lamellaire à défauts et les structures bicontinues à des phases cubiques bicontinues aplaties⁶⁸. De telles phases intermédiaires ont été identifiées avec les tensioactifs hydrogénés non ioniques de type C_mE_n dans l'eau lourde : $C_{16}E_6/D_2O$ ⁶⁹, $C_{22}E_6/D_2O$ ⁶³, $C_{30}E_9/D_2O$ ⁷⁰. Il s'agit de phases « mesh » dont la notation, introduite par Holmes⁶⁸, se réfère au type d'agrégats (Mh), à la nature directe ou inverse (1 ou 2) du système et au groupe d'espace. Les trois structures présentées sur la figure 5 sont notées $Mh_1(0)$, $Mh_1(I4mm)$ et $Mh_1(R\bar{3}m)$. Dans le système $C_{16}E_6/eau$, les phases intermédiaires apparaissent entre la phase lamellaire L_α et la phase cubique V_1 sous l'effet de la température. En

refroidissant progressivement la phase lamellaire, on obtient dans l'ordre la structure $Mh_1(0)$ puis $Mh_1(R\bar{3}m)$, alors qu'en chauffant, la structure $Mh_1(R\bar{3}m)$ disparaît au profit de la phase cubique V_1 ⁷¹. La phase de structure $Mh_1(R\bar{3}m)$ est donc métastable. Au microscope optique polarisant, ces deux phases intermédiaires anisotropes présentent des textures différentes. Dans le système $C_{22:1}E_6$, la phase «mesh» $Mh_1(0)$ apparaît entre la phase micellaire L_1 et la phase hexagonale H_1 ⁶³. Dans le système $C_{30}E_9$ /eau, la phase intermédiaire de structure $Mh_1(R\bar{3}m)$ est liée aux phases lamellaire et hexagonale voisines par des relations épitaxiales⁶⁸. Les raisons de la formation d'une phase intermédiaire ne sont pas encore aujourd'hui élucidées. La séquence H_1 -phase intermédiaire- L_α , observée dans les systèmes $C_{10}E_6$ /eau, $C_{12}E_6$ /eau ou $C_{14}E_6$ /eau est remplacée par la séquence H_1 - V_1 - L_α dans le système $C_{16}E_6$ /eau. Selon Hall et Tiddy⁷², le facteur qui détermine la formation d'une phase cubique ou d'une phase intermédiaire semble être lié au type de tête polaire et aux restrictions conformationnelles de la chaîne alkyle. De plus, aucune phase intermédiaire n'a été, jusqu'à présent, identifiée en système inverse. Même le système $C_{22:1}E_6$ /eau, qui présente, pourtant un riche polymorphisme à la fois de type direct et inverse, forme une seule phase intermédiaire de type direct mais aucune de type inverse⁶³.

3. Transitions de phases liquides cristallines

L'analyse du comportement de phase dans l'eau de la série C_mE_n , met en évidence deux phénomènes opposés. Lorsque la fraction en eau augmente, le système évolue vers des phases aux courbures de plus en plus positives ($V_2 \rightarrow L_\alpha \rightarrow V_1 \rightarrow H_1 \rightarrow I_1$), alors qu'en augmentant la température, le système évolue vers des phases aux courbures de plus en plus négatives ($I_1 \rightarrow H_1 \rightarrow V_1 \rightarrow L_\alpha \rightarrow V_2$). Ces évolutions peuvent être analysées en considérant les forces agissant le long du film amphiphile. Selon Israelatchvili³¹, la courbure d'une monocouche résulte de la compétition des forces localisées dans les différentes parties du film de tensioactif. La monocouche peut être décomposée en trois zones de pression latérale : le module hydrophobe, l'interface polaire/apolaire et la tête polaire. Au niveau de la chaîne hydrophobe, les forces intermoléculaires sont répulsives ; elles proviennent des restrictions sur les rotations cis-trans des liaisons C-C et sur les conformations de la chaîne pour les faibles surfaces par tête polaire. A l'interface polaire/apolaire, la pression est négative en raison de la tension interfaciale qui minimise les contacts entre les domaines aqueux et non aqueux. Au niveau des têtes polaires, la pression peut être positive, en raison des répulsions

stériques dues à l'hydratation, mais elle peut être aussi négative par l'existence de liaisons hydrogène directes entre les têtes polaires³¹. Selon l'intensité des contraintes appliquées le long de la monocouche, elle se courbera plus ou moins fort. On distingue les effets de la température et de la composition du système. Lorsque la teneur en eau augmente, l'hydratation des têtes polaires s'accroît et favorise la courbure vers les chaînes alkyles. Dans le système $C_{18:1}E_{10}/\text{eau}$, la transformation de la phase hexagonale directe H_1 à la phase lamellaire L_α , par augmentation de la fraction en tensioactif, se traduit par une brusque diminution de l'épaisseur hydrophobe et une légère diminution de la surface par tête polaire. Selon Kunieda, cette transition résulte de l'augmentation des interactions stériques entre chaînes hydrophiles d'un cylindre à l'autre⁶¹. En revanche, lorsque la température augmente, on induit des transitions vers des phases aux courbures plus négatives. Ces transitions, par effet thermique, sont attribuées en partie à la déshydratation des têtes polaires et à la diminution des répulsions stériques entre motifs EO¹. En effet, l'eau est un moins bon solvant des têtes polaires quand la température augmente et ce sont les liaisons hydrogène liées au groupe hydroxyl qui sont rompues en premier⁷³. On peut donc s'attendre à une variation de la surface par tête polaire, car les répulsions eau-groupes EO diminuent et les motifs EO ont une plus grande liberté conformationnelle. Suivant ce concept, on explique les transitions de phases par effet thermique⁷⁴. Le composé $C_{12}E_4\text{OMe}$ étant moins polaire et donc moins hydraté que son analogue hydroxylé $C_{12}E_4$, les transitions de phase se produisent pour des températures plus faibles².

La solubilisation d'huile dans les systèmes C_mE_n/eau , influence aussi la courbure du film interfacial. Ainsi l'incorporation d'hydrocarbure peut induire soit un gonflement de la structure, soit une transition vers une structure de courbure différente⁶⁶. Les transitions induites par la solubilisation de décane sont H_1-I_1 dans le cas du système $C_{12}E_7/\text{eau}$, c'est-à-dire qu'il y a augmentation de la courbure du film, et $L_\alpha-H_2$ avec le système $C_{12}E_3/\text{eau}$, pour lequel la courbure diminue. Les courbures évoluent en sens opposé selon l'hydrophobie du tensioactif. Pour le tensioactif $C_{12}E_3$ de faible HLB, la courbure est devenue négative, alors qu'elle est devenue encore plus positive dans le cas du tensioactif $C_{12}E_7$ de HLB élevée. Selon Kunieda, l'évolution de la courbure résulte du type d'incorporation. Dans le cas du système $C_{12}E_7/\text{décane}/\text{eau}$, il y a formation d'un film d'huile, tandis que le décane pénètre partiellement dans la chaîne hydrophobe du tensioactif $C_{12}E_3$ ⁶⁶, ce qui a pour conséquence d'augmenter la courbure. Dans le système $C_{12}E_4/\text{eau}$, l'hexadécane, molécule volumineuse, pénètre faiblement dans les chaînes alkyles⁷⁵ mais n'induit pas de transitions de phase. Dans la phase

hexagonale du système $C_{12}E_7$ /eau, la solubilisation du m-xylène, molécule volumineuse mais bon solvant, diminue la courbure en pénétrant dans les chaînes et induit la transition H_1-L_α ⁶⁶.

Dans tous les cas, la solubilisation d'huile sous forme d'un film conserve la surface par tête polaire, alors que la solubilisation dans les chaînes lipophiles l'accroît si les chaînes hydrophobes ne changent pas de conformation. La solubilisation d'huile dans les solutions micellaires, est réalisée préférentiellement sous forme d'un cœur d'huile. La pénétration dans les chaînes alkyles s'observe uniquement pour les molécules de taille inférieure au décane¹².

Pour une composition donnée, les transitions entre cristaux liquides se caractérisent sur les clichés de diffraction par la conservation d'une (ou plusieurs) raies d'une structure à l'autre. La persistance d'un plan de diffraction d'une structure à l'autre est une relation dite épitaxiale. Dans le cas des phases lamellaire et hexagonale, l'épitaixie se révèle par la persistance de la première raie de diffraction de la phase lamellaire dans le diffractogramme de la phase hexagonale. Le plan (001) de la phase lamellaire devient le plan (01) dans la phase hexagonale³¹. Pour les transitions impliquant des structures tridimensionnelles, des relations similaires sont observées avec les structures bicontinues. Dans le cas des systèmes à base de lipides, la raie de diffraction d_{001} de la phase lamellaire devient la raie de diffraction d_{220} dans la phase cubique bicontinue. Ce résultat laisse à penser que la structure locale de la phase cubique est basée sur des bicouches infinies séparées par une couche d'eau⁵⁰ ; ce qui est confirmé aujourd'hui (partie I.2, page 11). Dans le système $C_{12}E_6$ /eau de type direct où apparaissent successivement une phase lamellaire, cubique puis hexagonale, les plans (001) de la phase lamellaire sont alignés parallèlement aux plans (211) de la structure $Ia3d$. La phase hexagonale est reliée à la phase cubique par orientation des plans (10) parallèlement aux plans (211) et avec les axes des cylindres alignés suivant la direction [111] de la phase cubique (figure 9)⁷⁶. Les distances de répétition des plans cristallographiques (211), (001) et (10), qui sont les plans de plus haute densité dans chacune des phases sont égales. On obtient donc la relation suivante : $d_{211}(Ia3d) = d_{001}(L_\alpha) = d_{10}(H_1)$ ^{76,57}.

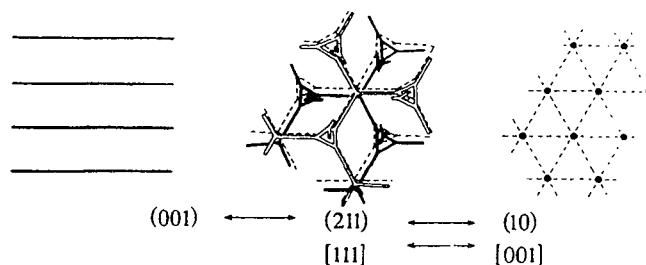


Figure 9. Transformations de la phase lamellaire vers les phases cubique et hexagonale dans le système $C_{12}E_6$ /eau⁷⁶.

Les systèmes inverses présentent, en revanche, des caractéristiques différentes. Dans le système monooléine/eau, la phase cubique est construite à partir de la phase lamellaire par orientation des plans (220) parallèlement aux lamelles, au lieu des plans (211) dans le système $C_{12}E_6$ /eau³¹. De la même façon, dans le système $C_{12}E_2$ /POPC/eau⁷⁷, les transitions de phase sont caractérisées par une épitaxie qui vérifie $d_{001}(L\alpha) = d_{220}(Ia3d) = d_{111}(Pn3m)$. Le plan de plus haute densité (211), pourtant observable dans le diagramme de diffraction, n'est plus impliqué dans la transition, comme pour le type I (système direct).

Dans les systèmes à base de lipides ou de tensioactifs hydrogénés C_mE_n , les phases cubiques inverses, qui sont stables en présence d'un excès d'eau, possèdent une structure soit $Pn3m$, soit $Im3m$. La séquence de transitions $Ia3d \rightarrow Pn3m \rightarrow Im3m$, traduisant une compacité de plus en plus faible⁴², est observée soit par augmentation de la teneur en eau, soit par augmentation de la température ou encore par combinaison des deux variables. En faisant varier la composition en eau, la distance de répétition associée au plan de plus haute densité d_{211} dans la structure $Ia3d$ est transformée continûment en la distance de répétition d_{110} associé aux plans (211) de la structure $Pn3m$ ⁵⁵. Or, mathématiquement, les trois surfaces minimales G, D et P sont reliées entre elles par une transformation continue dite de Bonnet, qui conserve les courbures moyennes et gaussiennes⁵². Les mécanismes de transition entre les structures cubiques peuvent être ainsi analysées en terme de surfaces minimales⁵⁶. La transformation de Bonnet est une relation homotopique continue qui transforme une surface G, D ou P en l'une des deux autres, en opérant par pliage sans aucun étirement ou déchirure de la surface (figure 10). Si elle présente l'avantage de conserver la courbure gaussienne de la surface minimale, elle implique, toutefois, des auto-intersections durant la transition⁷⁸. Un mécanisme plus réaliste a été imaginé par Sadoc et Charvolin⁷⁸.

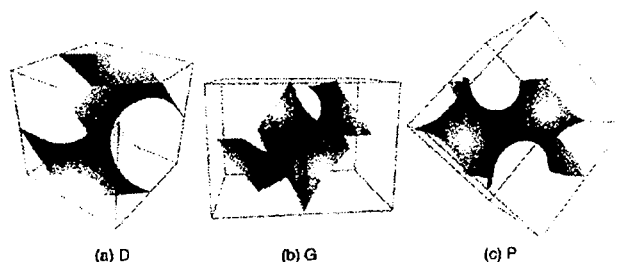


Figure 10. Transformation de Bonnet d'un élément de surface D (a) en élément de surface G (b) et P (c) par pliage⁵¹.

En effet, le passage d'une connectivité de 6 à 4 puis 3 tubes peut être réalisé par un processus d'étirement de la maille cubique suivant la diagonale du cube puis suivant un étirement à

chaque nœud du réseau (figure 11). Ces deux processus sont suivis d'un glissement des connections des tubes et d'un ajustement des angles aux nœuds à 90, à 120 et à 109,5° (figure 11).

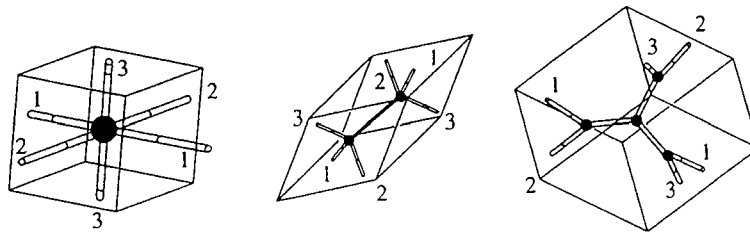


Figure 11. Mécanisme de transformation des mailles Ia3d, Pn3m et Im3m selon Sadoc⁷⁸.

Un tel mécanisme ne nécessite pas d'énergie d'étirement (« stretching »)⁷⁸, ce qui est en accord avec les résultats de DSC (Differential scanning calorimetry)⁷⁷. Les idées de Sadoc et Charvolin ont été, récemment confirmées par les travaux de Fogden et Hyde⁷⁹. Les surfaces minimales G, D et P peuvent être obtenues par des transformations continues impliquant des distorsions rhomboédrales et tétragonales suivant certains axes de symétrie et être continûment déformées tout en préservant leur topologie et leur caractère minimale. La surface D est changée en la surface P à partir d'une distorsion rhomboédrale le long de la direction $[\bar{1}1\bar{1}]$ alors que la transition G vers D est réalisée par distorsion tétragonale suivant le même axe⁷⁹.

Phases hexagonales et phases cubiques bicontinues inverses sont très liées puisqu'elles se suivent dans la séquence de courbure du film interfacial. La diminution de la fraction en eau, la température, l'addition de molécules hydrophobes ou l'allongement de la chaîne hydrocarbonée favorisent la courbure de l'interface vers l'eau et stabilisent la phase hexagonale^{42,80}. Inversement, la stabilisation d'une phase cubique bicontinue au détriment d'une phase hexagonale peut être obtenue avec des additifs qui permettent de limiter la courbure de l'interface, telles que des molécules lipidiques ou des protéines hydrosolubles⁴². Dans ce cas, les phases cubiques bicontinues sont favorisées par rapport aux phases hexagonales car les contraintes d'empilement des chaînes y sont plus faibles⁴². Cependant, la géométrie des phases cubiques n'évite pas complètement le problème de frustration. En effet, une surface parallèle à une surface minimale, se situant par exemple à l'interface eau/huile, n'est pas minimale. Sa courbure moyenne n'étant pas nulle en tout point, la surface subit une frustration de courbure dont l'élimination revient à introduire une contrainte au niveau des

chaînes. Entre les molécules qui sont localisées au point de selle et celles qui ne s'y trouvent pas, la conformation n'est pas identique.

La formation de la phase éponge est souvent décrite comme résultant d'un processus de fusion de bicouches adjacentes dans la phase lamellaire, qui crée ainsi des passages entre deux couches d'eau voisines (figure 12). La prolifération de ses passages conduit à la structure tridimensionnelle schématisée sur la figure 2⁸¹.

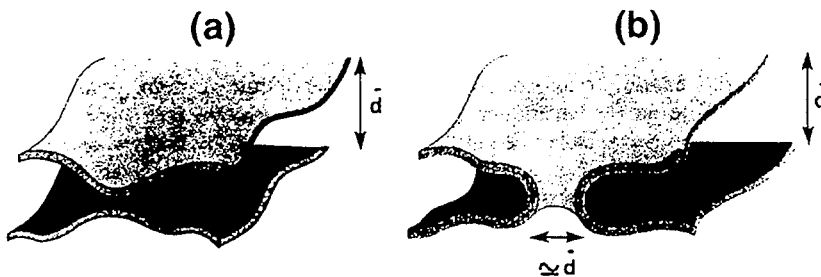


Figure 12. Formation de la phase éponge par prolifération des passages dans la structure lamellaire⁸¹.

La stabilisation de la phase éponge au détriment de la phase lamellaire s'explique par la différence d'énergie élastique de courbure des membranes entre les deux phases⁸¹. L'expression de l'énergie élastique d'une membrane fait intervenir un module de rigidité de courbure moyenne K et un module de rigidité de courbure gaussienne \bar{K} . Le facteur K contrôle les modes d'ondulations thermiques, c'est-à-dire l'amplitude des fluctuations thermiques des membranes qui conditionnent leur rapprochement, alors que le facteur \bar{K} définit la complexité de la topologie. A température constante, le terme K restant identique de la phase lamellaire à la phase éponge, c'est le terme \bar{K} , module de courbure gaussienne, qui joue un rôle déterminant dans la transition $L_\alpha \rightarrow L_3$. Pour \bar{K} négatif, les bicouches connectées sans bord sont favorisées (vésicules) mais pour \bar{K} positif, une seule bicouche multiconnectée avec de nombreux passages se forme (phase L_3)²⁴.

Les transitions entre les phases dites intermédiaires ont été aussi étudiées^{63,82,71}. Dans le système $C_{16}E_6$ /eau, l'existence de la phase intermédiaire rhomboédrale $R\bar{3}m$ dépend du processus de formation. En refroidissant le système, elle apparaît entre la phase $Mh_1(0)$ et la phase cubique $Ia3d$, alors qu'en chauffant, la phase cubique $Ia3d$ couvre son domaine⁶⁹. Cette phase intermédiaire n'est donc pas thermodynamiquement stable. Les énergies de courbure des structures $Ia3d$ et $Mh_1(R\bar{3}m)$ étant équivalentes, le terme énergétique n'est pas un critère.

En revanche, la forme des agrégats avant la transition serait à l'origine de la différence d'agencement⁸². La diminution de la température conduisant à une plus forte hydratation des têtes polaires et à une plus forte courbure vers les chaînes alkyles, les bicouches planes percées de la structure $Mh_1(0)$ sont progressivement courbées et connectées suivant un hexagone. Dans le processus inverse d'augmentation de la température, les baguettes déjà présentes dans la phase hexagonale H_1 se connectent, par effet thermique, suivant un réseau tridimensionnel pour former la phase cubique (avec en fait une diminution de la courbure)⁸². Il est à remarquer que les surfaces minimales D et P conduisent, par distorsions rhomboédrales, à des surfaces minimales de groupe d'espace $R\bar{3}m$ alors que le même type de distorsions de la surface minimale G conduit à une famille de surface de groupe d'espace $R\bar{3}c$ ⁷⁹. La transition $R\bar{3}m \rightarrow Ia3d$ dans le système $C_{16}E_6/\text{eau}$ ⁷¹ serait donc réalisée par des distorsions du rhomboèdre suivant la direction $[111]$ de la maille cubique contenant l'unité de surface⁷⁹.

II. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS FLUORES

Les tensioactifs fluorés comportent, comme toute molécule amphiphile, une partie hydrophile (tête polaire) et une partie hydrophobe. Leur particularité est de posséder une partie hydrophobe partiellement ou totalement fluorocarbonée. Ils sont classés, comme les tensioactifs hydrogénés, suivant la nature de la tête polaire : anioniques, cationiques, zwitterioniques et non ioniques.

L'atome de fluor étant beaucoup plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, les propriétés des molécules fluorées sont spécifiques. Ce chapitre présente, dans un premier temps, les propriétés des fluorocarbures comparées à celles des hydrocarbures, afin de mieux comprendre les comportements spécifiques des tensioactifs à chaînes fluorées. Puis nous examinerons les propriétés tensioactives des amphiphiles fluorés et l'effet de la substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sur la formation des phases micellaires et cristaux liquides. Enfin, nous donnerons quelques exemples de leurs principales applications.

1. Propriétés des fluorocarbures et des tensioactifs à chaîne fluorée

Le recouvrement des orbitales 2s et 2p du fluor avec les orbitales correspondantes du carbone rend la liaison C-F très stable. Les atomes de fluor ont une taille optimale pour envelopper les atomes de carbone sans apporter de contraintes stériques. Ils forment une gaine fluorée rigide et compacte autour du squelette carboné, ce qui confère aux chaînes fluorées une haute résistance chimique et thermique⁸³. A l'état solide, les conformations des chaînes fluorées et hydrogénées sont très différentes. Les chaînes alcanes présentent une conformation zigzag, tandis que les chaînes perfluoroalcanes adoptent une conformation en hélice. La variation d'entropie de fusion étant plus faible pour un fluorocarbure que pour l'hydrocarbure correspondant, la rotation autour des liaisons C-C est, même à l'état liquide, plus restreinte dans les fluorocarbures que dans les hydrocarbures⁸³. La masse atomique et la taille de l'atome de fluor étant supérieures à celles de l'atome d'hydrogène, volume, densité, dimension des chaînes et section moléculaire sont supérieures dans les fluorocarbures. Cette dernière propriété a des conséquences importantes vis-à-vis des phénomènes d'agrégation et d'adsorption des tensioactifs fluorés. Le tableau 1 permet de comparer ces grandeurs pour l'hexane et le perfluorohexane.

	Volume molaire (cm ³ /mol)	Densité (g/cm ³)	Aire moléculaire (nm ²)	Indice de réfraction
C ₆ H ₁₄	131	0,6548	0,22	1,37
C ₆ F ₁₄	201	1,6717	0,30	1,25

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de l'hexane et de son analogue perfluoré à 25°C à l'état liquide⁸³.

La faible valeur de l'indice de réfraction des fluorocarbures résulte essentiellement de la plus forte polarisation des liaisons C-F et de leur volume moléculaire élevé, comparés aux hydrocarbures. En raison de la différence d'électronégativité entre le fluor et l'hydrogène, les composés partiellement fluorés présentent un moment dipolaire non nul. Les liaisons C-F, contrairement aux liaisons C-H, sont fortement polarisées (C^{δ+}-F^{δ-}) et dans ces molécules, l'effet inductif du fluor se fait sentir même au delà de 2 groupes CH₂⁸³. La plus grande rigidité des chaînes fluorées associée à la plus faible polarisabilité des liaisons contribuent à limiter les interactions entre molécules. Ceci se traduit par une plus faible densité d'énergie de cohésion ($\Delta h_{\text{vap}}^0/v$) et des points d'ébullition plus bas pour les perfluoroalcanes que pour les

alcanes⁸³. C'est aussi la raison pour laquelle les fluorocarbures sont immiscibles dans la plupart des solvants organiques et en particulier dans les hydrocarbures. Les fluorocarbures se comportent donc comme des composés oléophobes.

Ces propriétés ont des conséquences importantes sur les propriétés physico-chimiques des tensioactifs à chaîne fluorée, comme par exemple, leurs points de fusion et d'ébullition ou la rigidité des chaînes hydrophobes. Les groupes fonctionnels du tensioactif sont généralement moins stables thermiquement et chimiquement que la chaîne fluorée, de sorte que la stabilité des tensioactifs à chaîne fluorée est conditionnée par la nature de la tête polaire⁸³.

2. Propriétés tensioactives en milieu aqueux

Lorsqu'une substance tensioactive est progressivement ajoutée à de l'eau, elle forme tout d'abord une solution vraie dans laquelle les molécules tensioactives se trouvent à l'état moléculaire dispersé en équilibre avec les molécules adsorbées aux interfaces (parties hydrophobes dirigées vers l'extérieur). Au fur et à mesure de l'addition, l'interface eau/air sature et les molécules s'agrègent entre elles dans le but de minimiser les contacts eau/partie hydrophobe. La concentration dite micellaire critique (notée CMC) pour laquelle les molécules s'agrègent, est déterminée par la position de la cassure de la courbe tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration. Le terme CMC est ici accepté dans son sens large c'est-à-dire la concentration pour laquelle les monomères sont en équilibre avec des agrégats de type micellaire ou non. La tension de surface minimale obtenue à la CMC, ainsi que la CMC, caractérisent les propriétés tensioactives de l'amphiphile aux interfaces eau/air. Les tensioactifs fluorés y sont particulièrement efficaces. Les tensions de surface eau/air, initialement à 72 mN/m à 20°C, chutent à environ 20 mN/m en présence de tensioactifs fluorés contre 30 à 40 mN/m pour leurs analogues hydrogénés. Pour une série de tensioactifs fluorés non ioniques, l'augmentation d'une unité CF₂ de la chaîne hydrophobe augmente la pression du film adsorbé à l'interface eau/air de 1,0 mN.m⁻¹ et diminue la surface par tête polaire de 0,08 nm², tandis que la pression n'est augmentée que de 0,5 mN.m⁻¹ et la surface par tête polaire diminuée de 0,05nm² pour un incrément CH₂ supplémentaire dans un tensioactif hydrogéné⁸⁴. De manière générale, les tensioactifs non ioniques présentent des tensions de surface plus faibles que leurs homologues ioniques. Par exemple, le tensioactif fluoré ionique C₆F₁₃CO₂Li abaisse la tension à 27,8 mN/m⁸⁵, alors qu'elle diminue à 17,6 mN/m pour le tensioactif F(CF₂)₆CH₂(OC₂H₄)₄OH. La température peut, de plus, affecter

notablement l'activité de surface. Ainsi, avec le tensioactif non ionique $F(CF_2)_{10}CH_2C(O)[N(C_2H_4O)_3CH_3]_2$, la tension de surface γ passe de 33 à 21 mN/m de 5 à 45°C⁷. Les tensioactifs partiellement fluorés, comportant des modules fluorés et hydrogénés, présentent généralement des activités de surface intermédiaires. L'échange d'un seul atome de fluor par un atome d'hydrogène, sur le groupe terminal d'une chaîne fluorée modifie l'activité de surface. A la CMC, le tensioactif $F(CF_2)_6CH_2(OC_2H_4)_4OH$ abaisse, à 25°C, la tension de surface à 17,6 mN/m contre 26,0 mN/m pour le tensioactif $H(CF_2)_6CH_2(OC_2H_4)_4OH$ ⁸⁴.

Parallèlement aux activités de surface, l'examen des phénomènes de micellisation d'un grand nombre de tensioactifs fluorés et hydrogénés a permis de dégager des caractéristiques générales, mais aussi d'identifier et de déterminer les contributions des différents groupes en relation avec leur solubilité dans l'eau. A partir des séries de tensioactifs fluorés à base de motifs éthoxylés, thioéthers ou amides oxyéthylés, étudiées en détail au laboratoire, il a été montré que le motif CF_2 apportait autant d'hydrophobie que 1,7 CH_2 ⁴. Ainsi, un tensioactif fluoré contenant 7 carbones possède la même CMC qu'un tensioactif hydrocarboné à 11 ou 12 carbones portant la même tête polaire. Par ailleurs, il a été établi, pour les tensioactifs fluorés ioniques, qu'un motif CF_2 apporte autant d'hydrophobie qu'un motif 1,5 CH_2 ⁸⁶ et que la CMC est fortement dépendante de la nature du contre-ion. Plus ils sont gros, peu hydratés, fortement liés, multivalents et hydrophobes, plus la CMC diminue⁸⁵.

Pour les tensioactifs non ioniques, la CMC, en fonction du nombre d'unités EO, varie dans les mêmes proportions, que la chaîne soit fluorée ou non⁸⁷. Toutefois, le motif EO proche de la chaîne fluorée est probablement moins hydrophile, en raison de l'effet inductif important des groupes CF_2 ⁴. Une équation empirique permettant d'évaluer la CMC en fonction des longueurs de chaînes hydrophobe fluorée et hydrophile oxyéthylée a été établie à partir d'un grand nombre de données expérimentales^{4,84}. Elle tient compte des contributions de chaque motif mais aussi des interactions entre les chaînes fluorées et hydrogénées^{4,3,84}. Il a été également montré qu'un groupe thioéther inséré entre une chaîne fluorée et une chaîne oxyéthylénique contribue faiblement à l'hydrophobie (un groupe thioéther possède une hydrophobie équivalente à 0,3 CH_2), alors que son insertion dans une chaîne polyéther annule l'effet de 1,6 groupes éthoxylés sur la CMC³. Dans le cas des tensioactifs partiellement fluorés, les CMC évoluent comme attendu, tant que le fluor est majoritaire dans la chaîne hydrophobe. L'échange d'un seul atome de fluor sur le groupe terminal d'un tensioactif $F(CF_2)_6CH_2(OC_2H_4)_4OH$, équivaut, par exemple, du point de vue de la CMC, à supprimer un motif CF_2 ⁸⁴.

La pente de la courbe représentant la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration, permet de déterminer la surface par tête polaire. Pour deux tensioactifs équivalents du point de vue de la CMC, selon l'équivalence 1 CF₂ pour 1,7 CH₂, les aires moléculaires sont légèrement plus élevées pour les composés fluorés que pour les composés hydrogénés. Il est à noter que, pour les tensioactifs à longue chaîne, l'adsorption aux interfaces n'est pas spontanée et possède une cinétique dépendante du temps, de la dilution et de la température⁸⁸. Pour une concentration faible et une température basse, l'équilibre peut alors être atteint seulement au bout de plusieurs heures.

La substitution d'une partie ou de la totalité des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, plus gros et plus électronégatifs modifie significativement tant les propriétés physiques que les propriétés chimiques de la molécule. La chaîne fluorée, plus volumineuse que la chaîne hydrogénée, est plus rigide, plus encombrante et présente une oléophobie marquée vis-à-vis des molécules hydrocarbonées. L'augmentation de l'hydrophobicité de la chaîne diminue, de plus, fortement la tension de surface et la concentration micellaire critique. En outre, les tensioactifs fluorés génèrent, par leur grande densité électronique et leur caractéristique nucléaire, des contrastes idéaux pour étudier les structures, en diffusion des rayons X et des neutrons.

3. Comportement de phase des tensioactifs fluorés non ioniques

Les tensioactifs perfluorés ou partiellement fluorés non ioniques présentent des comportements de phases très similaires à leurs analogues hydrogénés. Ils forment des cristaux liquides et des phases micellaires^{89,84,90} suivant la même séquence de phase idéale que leurs analogues hydrogénés. Par exemple, le diagramme de phase du tensioactif C₈F₁₇(CH₂)₂N[(CH₂CH₂O)₃CH₃]₂ dans l'eau présente la séquence de phases L₁-H₁-V₁-L_α quand la concentration en tensioactif augmente⁹⁰. Le comportement de phase est, de même, sensible à la balance hydrophile-lipophile du tensioactif. En augmentant la taille de la tête polaire, on augmente les courbures vers le tensioactif, alors que l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe conduit à la formation de phases aux courbures plus fortes vers l'eau. Toutefois, on peut noter que les tensioactifs fluorés forment de grands domaines de phases lamellaires⁸⁴. Ce phénomène est attribué à la grande rigidité des chaînes fluorées et à la surface par tête polaire des tensioactifs fluorés plus importante que celles de leurs analogues hydrogénés. Par exemple, dans la série C^F₆CH₂(EO)_n, le domaine de la phase lamellaire

s'étend progressivement vers le domaine riche en eau au fur et à mesure que la longueur de la chaîne oxyéthylénique augmente⁷. Pour le tensioactif $C^F_6CH_2(EO)_5$, la phase lamellaire existe de 0 à 80°C dans une gamme de concentration allant de 10 à 95% de tensioactif⁸⁴. L'équivalence 1,7 CH_2 pour 1 CF_2 établie en considérant les valeurs de CMC des tensioactifs fluorés non ioniques, reste globalement valable pour le comportement de phase, à 1 motif éthyloxy près⁸⁴. Ainsi, le tensioactif $C^F_6CH_2(EO)_4$ présente un comportement de phase similaire au tensioactif à $C_{12}E_3$. Ceci signifie que la chaîne fluorée limite la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et le premier motif oxyéthylénique et que la présence d'un motif EO supplémentaire est nécessaire pour compenser cet effet. La substitution du groupe hydroxyl OH par le groupe oxyméthylé OCH_3 a des effets comparables à ceux observés avec les tensioactifs hydrogénés. La séquence de phases est conservée, mais la stabilité thermique est fortement réduite⁹¹. Ainsi, dans la série $C^F_mE_n$, la substitution du groupe OH par OMe ne modifie pas la séquence de phases $L_3-L_\alpha-L_2$. Cependant, la formation de bicouches est fortement limitée en température (environ 30°C). Le remplacement d'un atome de fluor sur le groupe terminal CF_3 par un atome d'hydrogène affecte le comportement de phase, en rendant le tensioactif nettement plus hydrophile⁷. Le comportement de phase du tensioactif $HC^F_6E_4$ dans l'eau, est caractéristique d'un tensioactif hydrophile (présence de micelles directes), comparé à celui de $C^F_6E_4$, qui présente plutôt un comportement hydrophobe (pas de micelles dans l'eau). Ainsi, le diagramme de phase du tensioactif $HC^F_6E_4$ est déplacé vers les températures inférieures d'environ 20°C par rapport à celui du tensioactif $C^F_6E_4$ ⁸⁴.

Phases micellaires fluorées

Les micelles à base de tensioactif fluoré ont une forme beaucoup plus allongée que les micelles à base de tensioactif hydrogéné^{84,89,92,93}. Ce phénomène s'explique selon deux effets^{84,92}. D'une part, les valeurs de CMC des tensioactifs fluorés étant plus faibles que celles des tensioactifs hydrogénés (à longueur de chaîne constante), le nombre d'agrégation est plus petit. D'autre part, la rigidité de la chaîne fluorée empêche la formation de micelles sphériques. Le rapport axial des dimensions des sphéroïdes allongés du système $C^F_6CH_2(EO)_6$ /eau vaut 30, tandis qu'il vaut 7 pour les micelles du système $C_{12}E_6$ /eau⁸⁴.

Cristaux liquides fluorés

La phase lamellaire se rencontre dans de nombreux systèmes tensioactif fluoré non ionique/eau. L'étude structurale, par la diffraction des rayons X aux petits angles, des phases lamellaires formées par les tensioactifs de la série $C^F_mCH_2(EO)_n$, montre que la chaîne hydrophobe se replie quand le nombre de motifs EO augmente et que le gonflement par l'eau se produit à épaisseur hydrophobe et à surface par tête polaire constantes. De plus, dès la

formation de la phase lamellaire, une couche d'eau séparant les bicouches de tensioactif se forme. L'incorporation d'eau conduit simultanément à une augmentation de l'épaisseur du film oxyéthylénique et de l'hydratation des têtes polaires⁸⁴.

Les tensioactifs fluorés s'agrégeant préférentiellement sous forme de bicouches, il a été montré qu'avec les tensioactif monocaténares, il est possible de former ou stabiliser des vésicules dans l'eau^{94,95,96,97,98,99}. C'est le cas des tensioactifs monodisperses de la série $C_m^F CH_2(EO)_n$, avec n égal à 6 ou 7 et m égal à 4 ou 5⁸⁴ ou des tensioactifs polydisperses $C_m^F C_2H_4(EO)_n$ avec m compris entre 6 et 12 et n compris entre 4 et 7⁹⁵. Ces vésicules sont unilamellaires voire multilamellaires sous l'effet d'un cisaillement⁹⁵.

La formation de phases cubiques à base tensioactifs fluorés non ioniques n'a été reportée que pour 2 tensioactifs : $C_8F_{17}(CH_2)_2N[(CH_2CH_2O)_3CH_3]_2$ ⁹⁰ et $C_6F_{13}CONH(EO)_nOH$ avec $n = 2$ ou 3⁸⁹. Dans le premier cas, il s'agit d'une phase cubique bicontinue directe, située entre une phase hexagonale et une phase lamellaire. Dans le deuxième cas, la caractérisation de la phase cubique s'est limitée aux observations visuelles classiques.

Phases intermédiaires fluorées

Selon Hall et Tiddy⁷², les tensioactifs fluorés formeraient plutôt des phases intermédiaires que des phases cubiques en raison du plus faible degré de liberté des chaînes fluorées. Elles sont observées avec les tensioactifs fluorés ioniques^{100,72}, mais aucune n'a été mise en évidence avec un tensioactif non ionique.

Effet de la solubilisation de fluorocarbure

En raison de leur faible affinité pour les hydrocarbures, les agrégats à base de tensioactif fluoré incorporent presque exclusivement que des fluorocarbures. La solubilisation d'huile dans des micelles directes à base de tensioactif fluoré non ionique a été étudiée au laboratoire^{6,84} et son incorporation est corrélée avec la température d'inversion de phase (PIT). Une relation empirique, analogue à celle établie pour les tensioactifs hydrogénés, permet de relier la PIT à la HLB du tensioactif et au nombre d'atomes de carbone équivalent à l'huile⁸⁴.

Conclusion

Le polymorphisme des tensioactifs non ioniques hydrogénés ou fluorés est donc très similaire et peut être décrit en terme de courbure du film interfacial. Cette courbure dépend de la température et de la composition en relation avec la capacité d'hydratation, mais aussi de l'ajout d'additifs. Outre, l'intérêt des tensioactifs fluorés pour des applications industrielles spécifiques, l'étude de ces systèmes présente un intérêt fondamental. En effet, les propriétés caractéristiques des noyaux de fluor permettent d'obtenir un contraste favorable dans les

techniques de diffusion des rayonnements et d'accéder ainsi à des informations structurales non disponibles avec les systèmes hydrogénés.

4. Applications industrielles et biomédicales des tensioactifs fluorés

Dans l'industrie, les tensioactifs fluorés sont utilisés en raison de leurs propriétés spécifiques. Leur grande stabilité thermique leur permet de supporter des conditions sévères de température, pH ou oxydo-réduction. Leurs propriétés de mouillage exceptionnelles favorisent ou inhibent le mouillage des surfaces selon leur nature. Leur capacité à dissoudre de grandes quantités de fluorocarbure en fait des tensioactifs de choix pour des applications biomédicales comme réservoir d'oxygène et de dioxyde de carbone. Les principales sociétés commercialisant les tensioactifs fluorés sont DuPont de Nemours (Zonyl), 3M (Fluorad) et Elf Atochem (Forafac). Ils sont tous constitués d'une chaîne perfluorée, d'un espaceur hydrocarboné et d'une tête polaire ionique ou non ionique.

Applications biomédicales

La capacité des fluorocarbures à dissoudre l'oxygène, deux à trois fois mieux que leurs analogues hydrogénés, est due à l'existence de cavités au sein de ces liquides^{101,102}. Cette propriété a contribué au développement des émulsions de fluorocarbures injectables, comme transporteur de l'oxygène et de dioxyde de carbone⁹⁶. En parallèle, le laboratoire a mis au point des microémulsions de fluorocarbure dans l'eau, à base de tensioactif monodisperse du type $F(CF_2)_mCH_2(OC_2H_4)_nOH$ où $m = 6$ ou 7 et $n = 5$ ou 6 ⁸⁷. Actuellement, les formulations recherchées sont à base d'amphiphiles fluorés, monodisperses et surtout biocompatibles, qui associent produits naturels (dérivés sucrés, polyols, phosphocholines, phosphatidylcholines) à des chaînes fluorés^{103,104,105}. Ces tensioactifs à tête phospholipidique sont associés à des chevilles moléculaires (alcanes semi-fluorés) pour assurer une meilleure stabilité de l'émulsion. Oxygent™ et Hemoyen™ sont, par exemple, des formulations à base de lécithines de jaune d'œuf, qui sont aujourd'hui testés cliniquement.

Autres applications

Le tableau 3a rassemble les principales applications industrielles des tensioactifs fluorés. Les noms et les formules chimiques des molécules correspondantes sont donnés dans le tableau 3b.

Applications	Nom commercial
Agent d'étalement des formulations de cires ou polishes pour le revêtement des sols modernes	FORAFAC 1187, ZONYL FSO, FLUORAD FC-120
Emulsionnant pour la polymérisation des monomères fluorés	FORAFAC 1176, ZONYL TBS, FLUORAD FC-143
Agent de mouillage et d'étalement des encres ou adhésifs	FORAFAC 1110D, 1191, ZONYL TBS, FSO, FLUORAD FC-170C, FC-430
Agent tensioactif dans les émulseurs d'extinction	FORAFAC 1157, 1098
Agent antibuée	FORAFAC 1110D, ZONYL FSN, FSO

Tableau 3a. Applications industrielles des tensioactifs fluorés.

Nom commercial	Nature de la molécule
FORAFAC 1110D	polyfluoroalcool éthoxylé $C_6F_{13}C_2H_4O(OC_2H_4)_nH$ $n = 12$
FORAFAC 1157	perfluoroalkylbétaine $C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
FORAFAC 1176	sel d'acide perfluorosulfonique $C_6F_{13}C_2H_4SO_3K$
FORAFAC 1191	télomère fluoré $C_6F_{13}[CH_2CH(CONH_2)]_nI$, $n = 16$
ZONYL FSN, FSO	$F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ $0 < y < 25$
ZONYL TBS	$F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SO_3X$, $X=H, NH_4^+$
FLUORAD FC-120	sulfonates d'ammonium perfluoroalkylés $R^F SO_3 NH_4^+$
FLUORAD FC-143	carboxylates d'ammonium perfluoroalkylés
FLUORAD FC-170C	éthanol polyoxyéthylène fluoroalkylés
FLUORAD FC-430	esters polymériques fluoroaliphatique

Tableau 3b. Formule chimique des tensioactifs fluorés à usage industriel.

S.C.D. - U.M.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE

I. PRODUITS CHIMIQUES

1. Tensioactifs

Le tensioactif noté $C^F_6CH_2E_3$ a été synthétisé au sein de l'UMR par Laurence Mansuy de l'équipe du Professeur Selve suivant une méthode décrite par Selve et al.¹⁰⁶. Le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$ a été synthétisé par l'IRCHA suivant la méthode décrite par Cambon¹⁰⁷. Chromatographie et RMN attestent la pureté de ces tensioactifs à 99%. Ces deux tensioactifs trimodulaires, comportent le même module fluoré C_6F_{13} et deux ou trois motifs oxyéthylés. Seule la fonction de jonction est différente : un groupe méthyl CH_2 ou thioéther $C_2H_4SC_2H_4$.

La monooléine (1-monooleyl-rac-glycérol), lipide de formule chimique $C_{21}H_{40}O_4$, est obtenue chez Sigma avec une pureté de 99%. Elle est composée d'une tête polaire formée par un motif glycérol et d'une chaîne oleyle $C_{18:1}$, dont la double liaison se situe au centre de la chaîne.

2. Solvants

L'eau distillée est obtenue par filtration dans un système MilliQ de Millipore, délivrant une eau de faible résistivité ($18,2M\Omega.cm^{-1}$). L'huile perfluorée, la perfluorodécane, de formule brute $C_{10}F_{18}$ (notée PFD) comporte deux cycles perfluorés. Elle est achetée auprès de la société Fluorochem LTD. C'est une huile volatile dont les analyses RMN montre qu'elle est constituée d'un mélange d'isomères cis et trans de composition 45/55.

3. Molécules à caractère biologique

L'enzyme, la cholestérol oxydase est une protéine globulaire hydrosoluble de 50kDa. Elle a été synthétisée par Atimad Hamidi du Laboratoire de Fermentations et Bioconversions Industrielles du Professeur Germain à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires de Nancy. Elle est fournie dans un solution tampon à base de phosphates (pH=7), à des concentrations variant de 0,8 à 1,5mg/mL. Son activité catalytique enzymatique sur l'oxydation du cholestérol, mesurée par spectrophotométrie UV, est de l'ordre de 0,2UI/mL. Le cholestérol (5-cholestène-3 β -ol) est acheté auprès de la société Fluka. La coenzyme Q_0 (2,3 diméthoxy-5-méthyl-1,4-benzoquinone) de formule brute $C_9H_{10}O_4$ et de masse molaire 182,2g/mol, est une molécule hydrosoluble fournie par Sigma.

II. DIAGRAMMES DE PHASE

Les diagrammes de phase tensioactif/eau et tensioactif/eau/huile ont été établis à la pression atmosphérique entre 5 et 50°C par pas de 1°C en système binaire et entre 5 et 40°C par pas de 5°C en système ternaire, afin de caractériser le comportement de phase de ces systèmes. Dans le cas du diagramme de phase ternaire, la zone étudiée a été limitée au domaine de cristal liquide, riche en tensioactif, c'est-à-dire pour des fractions massiques en tensioactif variant entre 0,6 et 0,9 et pour des fractions massiques en huile allant jusqu'à 0,3. L'étude de l'influence du tampon sur le comportement de phase a été, de la même façon, limitée au domaine de cristal liquide.

Les échantillons, de masse totale environ 0,15g, sont préparés à température ambiante dans de petites fioles fermées hermétiquement et homogénéisés à l'aide d'un vortex et d'une centrifugeuse. En système ternaire, l'eau et le tensioactif sont tout d'abord mélangés à l'aide du vortex, puis l'huile est incorporée. Avec la monooléine, solide à température ambiante, l'homogénéisation des échantillons a été possible en réalisant plusieurs cycles de montée (autour du point de fusion à 38°C) et de descente en température, alternés par une centrifugation.

L'établissement du diagramme de phase est réalisé en deux étapes. Dans un premier temps, les échantillons sont placés dans un bain thermostaté pendant un à deux jours, selon le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'examen de chaque échantillon consiste à noter le nombre de phases, leurs volumes relatifs, les propriétés optiques et les propriétés de viscosité. Le microscope polarisant permet d'identifier la nature des phases cristallines liquides, par l'observation de leurs textures spécifiques, dues aux défauts d'empilement présents dans la structure. Ainsi, la visualisation de trèfles ou de stries huileuses est caractéristique d'une phase lamellaire, alors que la présence de zones triangulaires pouvant ressembler à des glaciers, mettent en évidence une phase hexagonale. La deuxième étape consiste à caractériser l'échantillon par la diffraction des rayons X aux petits angles.

III. TECHNIQUES D'ETUDE

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X aux petits angles est la méthode adaptée pour caractériser les systèmes comportant un ordre à grande échelle et des distances de répétition supérieures à l'échelle moléculaire. De manière générale, un montage de diffraction aux petits angles est constitué de 4 éléments placés sous vide : la source de rayons X, le système de collimation, le porte-échantillon et le système de détection. Nous avons utilisé deux types de montage, l'un au laboratoire pour l'étude des phases lamellaires et hexagonales et l'autre au LURE à Orsay (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) pour la caractérisation des phases cubiques.

Montage du laboratoire

La source à rayons X est un tube classique où les photons X sont produits par bombardement d'un faisceau électronique sur une cible métallique de cuivre. Seules les raies $K\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,54\text{\AA}$, produites par désactivation des atomes de cuivre sont utiles. Les autres raies, beaucoup moins intenses, sont absorbées par un filtre de nickel.

Le rayonnement émis, au maximum de sa puissance sous une incidence voisine de 6° , est fortement divergent et un système de collimation est indispensable. Un premier jeu de fentes horizontales et verticales collimatent grossièrement le faisceau en sortie de tube. Puis, un miroir, constitué d'une lame de silice recouverte d'une fine pellicule d'or, réfléchit les rayons X sous un angle d'incidence très faible et permet de focaliser le faisceau, en jouant sur sa courbure. Un deuxième jeu de fentes horizontales et verticales collimate le faisceau le plus finement possible et un troisième jeu élimine les diffusions parasites.

Le porte-échantillon est, soit un porte capillaire en laiton pour des capillaires de diamètre 0,5 à 1 mm, soit une cellule où l'échantillon est placé en couche fine (0,5 mm) entre deux feuilles de mica. Ces deux porte-échantillons sont associés à un régulateur de température, qui fonctionne avec des éléments Peltier. Le choix du porte-échantillon dépend essentiellement de la viscosité de l'échantillon.

Le système de détection est un détecteur linéaire à localisation, constitué de 1024 canaux plongés dans un milieu gazeux argon / éthane. Un piège métallique, en plomb, élimine le faisceau direct. Pour une distance échantillon-détecteur de 50 cm, la gamme de vecteurs d'onde accessible est de $0,04$ à $0,2\text{\AA}^{-1}$, soit des distances de répétition de l'ordre de 30 à 160\AA ($q = 2\pi/d$).

Montage du LURE

Le rayonnement synchrotron est produit à partir de particules chargées (électron ou positons) qui sont soumises à une accélération. Déviées par un champ magnétique, ces particules subissent une accélération centripète et émettent alors un rayonnement X. Ses caractéristiques dépendent notamment de l'énergie et du rayon de courbure de la trajectoire. Il est émis tangentiellement à la trajectoire des particules avec une faible divergence, une grande intensité mais une forte polychromaticité. Des monochromateurs permettent, sur chacune des lignes de sélectionner la longueur d'onde.

Le montage de la ligne D43 est caractérisé par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,446\text{\AA}$ et par un détecteur bidimensionnel placé à une distance de 0,5 m de l'échantillon. La gamme de vecteurs d'onde disponible est alors de 0,05 à $0,6\text{\AA}^{-1}$, soit des distances de répétition de l'ordre de 10 à 125 \AA . Les spectres ont été obtenus sur des échantillons polycristallins, obtenus en trempant le capillaire pendant quelques minutes dans un bain à basse température (5 ou 10°C), puis en le plaçant rapidement à la température souhaitée (de 20 à 50°C). Le cliché de diffraction présente alors des anneaux de points. En sommant les intensités correspondant à une même valeur du vecteur d'onde q , on obtient le spectre à indexer.

Sur la ligne D22, le monochromateur sélectionne la longueur d'onde $\lambda = 1,55\text{\AA}$ et le détecteur linéaire, placé à une distance de 1,8 m, permet d'accéder à une gamme de vecteurs d'onde entre 0,03 et $0,32\text{\AA}^{-1}$, soit des distances de répétition de l'ordre de 20 à 200 \AA . Les échantillons ont été placés dans une cellule d'épaisseur 0,5mm, dont la température est régulée par une circulation d'eau d'un bain thermostaté.

2. Résonance Magnétique Nucléaire

La détermination par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des coefficients de diffusion translationnelle repose sur la possibilité de marquer spatialement les molécules de l'échantillon sans introduire de molécules sondes comme l'exigent d'autres techniques, telle que la technique FRAP (Fluorescent Recovery After Photobleaching)¹⁰⁸. En RMN, le marquage des molécules est réalisé avec des gradients de champ statique B_0 , qui créent une dépendance spatiale de la fréquence de précession de l'aimantation. Les mesures de diffusion dans les systèmes colloïdaux font habituellement appel à la séquence classique, dite PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo)^{109,110}, ou à des séquences dérivées. Cette méthode consiste à appliquer une séquence de gradients de champ B_0 , intercalée dans une séquence d'échos de

spins (figure 13). Après basculement de l'aimantation dans le plan xy, l'impulsion de gradient de champ statique B_0 provoque un déphasage de la fréquence de précession, fonction de la position de la molécule le long de l'axe du gradient. Si la molécule se trouve à la même place lors de la deuxième impulsion de gradient de champ, le déphasage s'annule au cours de la refocalisation de l'aimantation par l'application de l'impulsion à π . En revanche, s'il existe un mouvement moléculaire translationnel, l'impulsion d'angle π ne permet qu'une refocalisation partielle, car chaque spin a été soumis à un champ différent au cours des deux impulsions de gradients de durée δ . Dans le cas d'une diffusion non restreinte et pour $\Delta \gg \delta$, l'amplitude du signal recueilli s'exprime par¹¹¹ :

$$S(\delta, \Delta) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp(-\gamma^2 g_0^2 D \delta^2 (\Delta - \delta/3))$$

où M_0 est l'amplitude de l'aimantation à l'équilibre, τ le temps entre les deux impulsions, T_2 le temps de relaxation transversale, γ le rapport gyromagnétique, D le coefficient de diffusion, Δ le temps de diffusion, et δ la durée des impulsions de gradient de champ B_0 et d'intensité g_0 . En maintenant Δ constant et en faisant varier δ , l'atténuation du signal portée en fonction de δ^2 est, en représentation logarithmique, une droite dont la pente, égale à $-D\gamma^2 \Delta g_0^2$, fournit le coefficient de diffusion D .

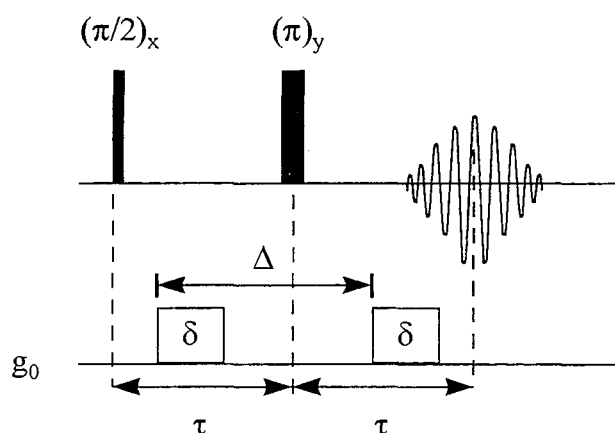


Figure 13. Séquence PGSE de mesure des coefficients de diffusion à l'aide de gradients de champ B_0 .

La réalisation des expériences de diffusion au laboratoire de méthodologie RMN à l'Université de Nancy I, nous a conduit à utiliser une méthode originale. En effet, une séquence homologe à la séquence PGSE, basée sur des gradients de champ radiofréquence B_1 , y a été développée¹¹². Le marquage spatial de la molécule ne s'effectue plus via la

fréquence de précession ν_0 dans le repère fixe mais via la fréquence de nutation dans le repère tournant. Dans sa version originale¹¹³, cette séquence consiste à appliquer deux impulsions de gradients de champ B_1 de durée δ , séparées par un intervalle de temps Δ , suivies d'une impulsion de lecture. Les signaux provenant de l'aimantation transversale sont supprimés au cours de l'application d'un cyclage de phase à deux pas (figure 14).

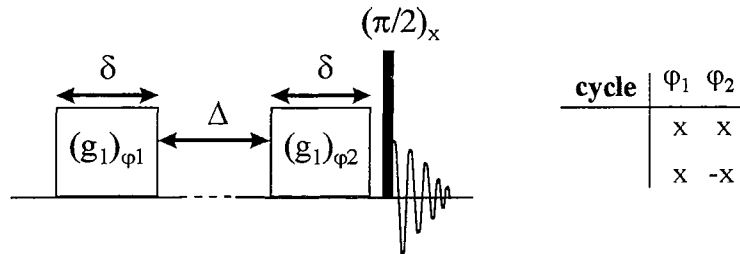


Figure 14. Séquence de base de mesure de coefficients de diffusion à l'aide des gradients de champ B_1 .

Au cours de cette séquence, l'aimantation est successivement défocalisée puis refocalisée de sorte à former un écho rotatoire dont l'intensité dépend des phénomènes de diffusion ayant lieu pendant l'intervalle de temps Δ . L'intensité du signal détecté à l'aide de cette séquence a une forme analogue à la relation précédente, décrite dans le cas de la séquence PGSE. Elle est obtenue en remplaçant l'amplitude du gradient de champ statique g_0 et le temps de relaxation transversale T_2 par les termes g_1 et T_1 correspondant respectivement à l'amplitude du gradient de champ B_1 et au temps de relaxation longitudinale selon¹¹³ :

$$S(\delta, \Delta) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{T_1}\right) \exp(-\gamma^2 g_1^2 D \delta^2 \Delta)$$

où γ , δ , Δ et D ont la même signification que précédemment.

Les artefacts inhérents à la mesure de faibles coefficients de diffusion, caractéristiques des solutions de tensioactifs, ont été éliminés en combinant deux séquences développées au laboratoire de méthodologie RMN¹¹⁴. Ces deux séquences sont représentées sur la figure 15.

Les mesures, réalisées à l'aide de cette séquence améliorée, ont porté uniquement sur le proton. Le spectromètre est équipé d'un électroaimant délivrant un champ de 2,1 T correspondant à une fréquence du proton de 90 MHz. L'amplitude du gradient de champ radiofréquence est de l'ordre de 50 G cm^{-1} et est déterminée en appliquant la même séquence à une substance de référence (l'eau), dont les coefficients de diffusion sont connus à toutes

températures. La température est régulée par un flux d'azote ($T < 26^\circ\text{C}$) ou d'air ($T \geq 26^\circ\text{C}$) thermostaté.

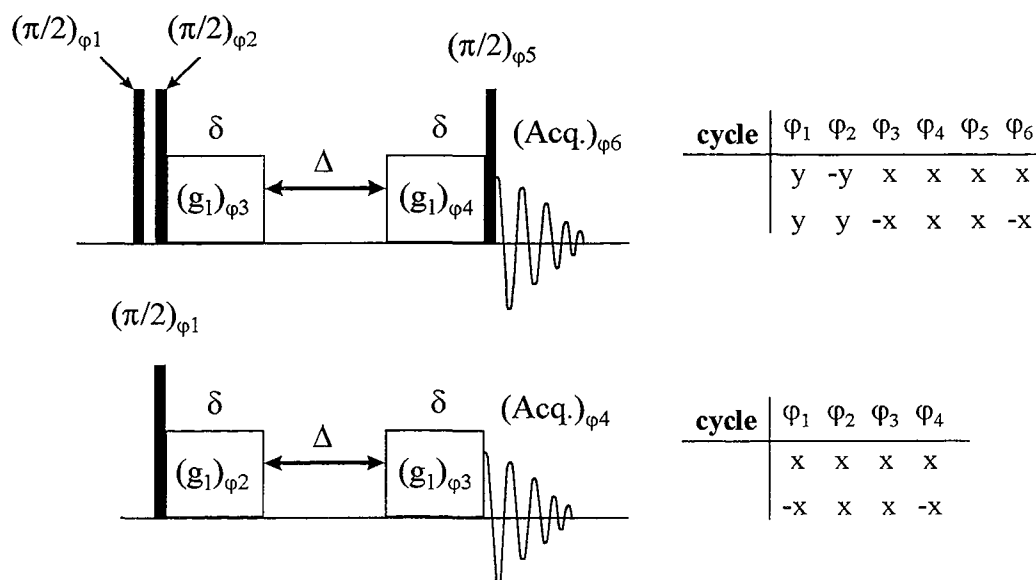


Figure 15. Séquence de mesure de faibles coefficients de diffusion à l'aide de gradients de champ B_1 .

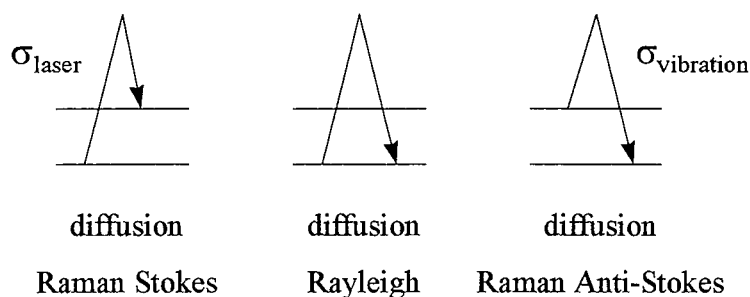
Les premières expériences ont été réalisées dans des tubes de diamètre 4 mm à fond plat, avec lesquels la mauvaise homogénéité du champ B_0 , ne permettait pas une résolution spectrale suffisante pour séparer les pics du tensioactif et de l'eau. Le recouvrement des signaux nécessitait de mesurer l'intensité intégrée totale du massif et de déterminer deux coefficients de diffusion à partir de la seule courbe de décroissance biexponentielle du signal. Pour s'affranchir des erreurs inhérentes à cette méthode et travailler dans les mêmes conditions expérimentales qu'en DRXPA, nous avons utilisé des capillaires de 1 mm de diamètre. Ils sont remplis sur une hauteur comprise entre 4 et 6 mm et sont maintenus entre deux guides en Téflon à l'intérieur d'un tube de 4 mm. Cette méthode présente l'avantage de fournir des spectres mieux résolus en raison d'une meilleure homogénéité du champ statique et de déterminer les coefficients de diffusion de l'eau et du tensioactif de manière indépendante. Compte tenu du diamètre des capillaires, les mesures auraient pu être affectées par la diffusion restreinte à proximité des parois. Or, il a été montré dans des conditions opératoires similaires aux mesures effectuées ici, que la diffusion restreinte était négligeable¹¹⁵. Cette méthode a aussi été éprouvée sur un mélange eau/tensioactif formant une phase éponge ; les coefficients de diffusion de l'eau, mesurés dans un tube et un capillaire, sont identiques. Si, théoriquement, une seule valeur de Δ suffit, nous avons, toutefois, systématiquement réalisé

une série de mesures avec plusieurs valeurs de Δ . Le coefficient de diffusion est alors déduit de la pente de la droite représentant le coefficient d'atténuation $\gamma^2 g_1^2 D \Delta$ en fonction de Δ avec une précision estimée à 3%.

3. Spectroscopie Raman

Les spectroscopies optiques ont été abondamment employées pour caractériser les conformations des molécules étherées^{116,117,118,119,120}. Pour compléter nos études structurales de DRXPA par une étude à l'échelle moléculaire, nous avons considéré la spectroscopie Raman. Le choix de cette technique, plutôt que la spectroscopie d'absorption IR, parfois utilisé pour fournir des informations quantitatives sur l'hydratation des têtes polaires, se justifie par la faible quantité de produit nécessaire à l'analyse et par la possibilité de travailler sur les mêmes échantillons qu'en diffraction des rayons X avec le même système de régulation thermique. Cette approche doit permettre de relier les caractéristiques structurales obtenues par diffraction des rayons X aux phénomènes observés à l'échelle moléculaire. Cette technique présente aussi l'avantage d'être moins sensible à l'eau que la spectroscopie IR ou la RMN du proton.

La spectroscopie Raman est un phénomène de diffusion inélastique d'une onde électromagnétique monochromatique. La majeure partie de l'irradiation excitatrice (fournie par un laser) est réfléchiée, absorbée ou transmise par l'échantillon, mais une faible fraction des photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. La plupart des photons sont diffusés sans changement de fréquence par rapport au rayonnement excitateur, cette diffusion élastique est appelée diffusion Rayleigh. Cependant, environ un millionième des photons diffusés l'est à une fréquence différente (figure 16).



$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{laser}} - \sigma_{\text{vibration}} = \sigma_{\text{excitatrice}} - \sigma_{\text{diffusé}}$$

Figure 16. Diffusion élastique et inélastique

Ce phénomène de diffusion inélastique se fait soit avec une perte d'énergie du photon incident, correspondant à une fréquence de vibration de la molécule (diffusion Raman Stokes) soit avec un gain de la même quantité d'énergie (diffusion Raman Anti-Stokes).

Appareillage

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement (LCPE) de l'Université de Nancy I sur un spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 dont le schéma de principe de la microsonde est donné sur la figure 17.

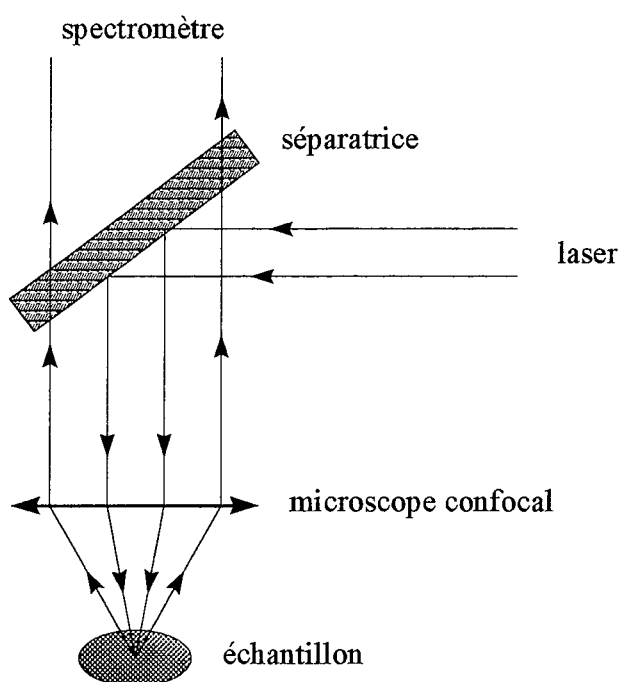


Figure 17. Schéma de principe de la microsonde du spectromètre Raman

Il est composé d'un compartiment échantillon, d'un système dispersif et d'un détecteur. Les capillaires sont placés dans une gaine laiton percée en son milieu pour le passage du faisceau. La thermostatisation est assurée par des éléments Peltier associés à un régulateur de température. Le capillaire est placé sous un objectif de microscope confocal (x50 à longue frontale) qui permet de focaliser le rayon laser (laser Argon Stablite 2017 de Spectra-Physics) sur un volume de quelques microns cubes dans l'échantillon. Le signal diffusé est alors recueilli à 180° par le même objectif et renvoyé vers le système dispersif (fonctionnement en rétrodiffusion). Le système dispersif assure la dispersion spectrale des signaux rétrodiffusés, afin d'éliminer la diffusion Rayleigh et de disperser le signal de diffusion inélastique sur un détecteur multicanal CCD (Charged Coupled Device) refroidi à 140K. Les spectres ont été

enregistrés en mode triple soustractif par gamme de 600 cm^{-1} dans la gamme spectrale $200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ avec une précision de 1 cm^{-1} et une résolution spectrale de 3 cm^{-1} . La calibration en nombre d'onde du spectromètre est vérifiée avant chaque manipulation. Elle est réalisée par rapport au spectre d'émission du mercure, qui présente de nombreuses bandes dans le visible, dont une à 18313 cm^{-1} . Pour une série d'expériences, la puissance du laser est constante, elle est comprise entre 30 et 40 mW sur l'échantillon. Chaque zone spectrale est intégrée pendant 60 secondes et l'expérience est accumulée 5 fois. Les spectres sont présentés en terme de déplacement Raman, $\Delta\sigma = \sigma_{\text{excitatrice}} - \sigma_{\text{diffusé}}$.

4. Electrochimie

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Nancy I et au département de chimie de l'Université de Varsovie en Pologne, dans le cadre d'un programme Polonium Franco-Polonais. La voltamétrie cyclique est une méthode interfaciale dynamique, qui consiste à porter, à potentiel contrôlé, un système électrochimique hors de son état d'équilibre et à recueillir la réponse en intensité des phénomènes se produisant à l'interface électrode/solution.

Le montage est constitué de trois électrodes reliées à un potentiostat (EG&G PARC MODEL 273 ou 283) et plongées dans une solution d'électrolytes contenant le système électrochimique. L'électrode de référence (R) est une électrode au calomel saturé, de potentiel fixe et connu ($0,242\text{V}$). L'électrode de travail (W), à laquelle est appliquée la différence de potentiel par rapport à l'électrode au calomel, est le siège des conversions électrochimiques des espèces présentes en solution. Elle est constituée d'une électrode d'or, entourée de Téflon, et dont le point de contact avec la solution est une petite surface plane d'aire $0,2\text{ cm}^2$ (ou $0,032\text{ cm}^2$ pour une microélectrode). La différence de potentiel imposée à l'électrode de travail introduit dans le circuit un courant de charges (non nul), qui engendrerait, sans précaution expérimentale, des conversions électrochimiques aux deux électrodes et une modification du potentiel, préjudiciable au rôle de référence de l'électrode au calomel. Ainsi, la troisième électrode, dite électrode auxiliaire (A), assure la déviation de ce courant (figure 18). Elle se présente sous la forme d'une fine feuille de platine de plus grande surface que l'électrode de travail (environ 2 cm^2).

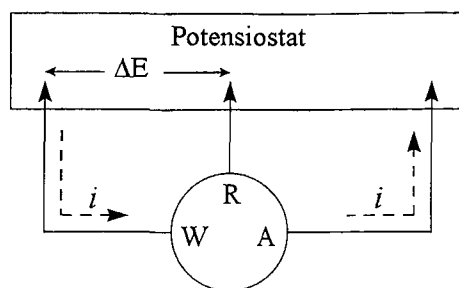


Figure 18. Schéma de principe du montage à trois électrodes

Avant chaque expérience, l'électrode d'or est soigneusement lavée puis polie à l'aide d'alumine (particules de diamètre $0,05\mu\text{m}$). La présence d'oxygène, dissout dans la solution, engendre un signal électrochimique important, masquant les autres signaux. En conséquence, la cellule est fermée le plus hermétiquement possible et elle est désoxygénée à l'aide d'un courant continu d'argon (ou d'azote). Ce courant diffuse dans la solution pendant au moins quinze minutes avant l'expérience et est maintenu au dessus de la solution tout au long de l'expérience.

La réalisation des expériences s'est effectuée à température ambiante. Pour les mesures de détection de l'activité de l'enzyme, la phase cubique est étalée sur l'électrode d'or, en une couche, d'épaisseur inférieure à $500\mu\text{m}$. L'ensemble phase cubique/électrode est ensuite plongée dans une solution saline tamponnée ($\text{KCl } 0,1\text{M}$, $50\text{mM Na}_2\text{HPO}_4$ et $50\text{mM KH}_2\text{PO}_4$), qui est alors désoxygénée. Une telle électrode est communément appelée électrode modifiée. Le cholestérol (molécule insoluble) est solubilisé dans la solution tampon grâce à l'addition de Triton X100 et d'isopropranol, qui forment en solution aqueuse, des micelles directes.

Parallèlement aux tests d'activité, nous avons étudié l'incorporation d'une petite molécule biologique dans une phase cubique et sa libération dans la solution électrolytique ($\text{NaClO}_4 \text{ } 0,1\text{M}$). Cette molécule, la coenzyme Q_0 ou 2,3-dimethoxy-5-methyl-1,4-benzoquinone, est dotée d'une activité électrochimique. La coenzyme, solide à l'état pur, est dissoute dans la solution électrolytique après désoxygénation. La phase cubique est ensuite étalée sur l'électrode et le signal électrochimique est immédiatement enregistré. Une fois le maximum d'incorporation atteint, la solution contenant la coenzyme Q_0 est remplacée par une solution électrolytique sans coenzyme, permettant alors d'étudier la libération de la coenzyme Q_0 à partir de la phase cubique.

La mesure de la réponse du courant de l'électrode modifiée, en fonction de la différence de potentiel ΔE imposée, est représentée par des courbes $i = f(E)$ appelées

voltamogrammes cycliques. Ils sont enregistrés, après un ou deux cycles, dans une gamme de potentiel fixée par l'utilisateur, le pas étant de 0,00412V et la vitesse de 0,1V/s. La réponse obtenue correspond aux phénomènes qui se produisent à l'interface de l'électrode et de la phase cubique. Elle dépend uniquement du transfert de masse, c'est-à-dire de la diffusion des espèces électrochimiques vers l'électrode, à condition que le transfert de charge soit, en comparaison, rapide.

CHAPITRE III
EVOLUTION DES STRUCTURES AVEC LA
TEMPERATURE ET LA COMPOSITION

A. EVOLUTION DES STRUCTURES AVEC LA TEMPERATURE ET LA COMPOSITION DU SYSTEME

I. DIAGRAMMES DE PHASE

1. Système binaire tensioactif/eau

Les diagrammes de phase des systèmes $C^F_6\Sigma E_2$ /eau et $C^F_6CH_2E_3$ /eau sont présentés sur les figures 19a et 19b. Ils représentent les limites des domaines monophasiques et biphasiques en fonction de la température et de la fraction massique en tensioactif, en plaçant par convention l'eau à gauche et le tensioactif à droite. Les limites de phases sont données avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$ en température et de $\pm 1\%$ pour les compositions en tensioactif.

Ces deux tensioactifs présentent un comportement de phase similaire et typique des tensioactifs hydrophobes : ils ne sont pas solubles dans l'eau et aucune phase micellaire directe n'est formée. En revanche, quatre phases de type inverse ont été mises en évidence. Sur tout le domaine de température considéré et pour des fractions massiques en tensioactif supérieures à 0,93 avec le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$ et 0,89 avec le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$, une phase micellaire inverse, notée L_2 , est formée. Pour des quantités en tensioactif inférieures, comprises entre 0,67 et 0,92 avec le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$ et 0,52 et 0,87 avec le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$, on observe, sur un domaine de température allant de 5 à 35°C , une phase anisotrope visqueuse. Cette phase, clairement identifiée au microscope optique polarisant par sa texture en trèfles, est une phase lamellaire, notée L_α . Nous ne parlerons pas dans ce paragraphe de la zone délimitée, dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, par des pointillés, elle fera l'objet d'une description spécifique ultérieure. A proximité de la phase micellaire inverse, il existe une phase cubique inverse notée V_2 , dont le domaine de stabilité dépend du tensioactif. Elle est formée, dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, pour des fractions massiques en tensioactif comprises entre 0,68 et 0,78 et dans une gamme de températures allant de 37 à 52°C . Dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ -eau, elle occupe un large domaine de concentrations comprises entre 55 et 88% de tensioactif, sur une gamme de température allant de 20 à 60°C . Dans le domaine plus dilué, une phase dite éponge, notée L_3 , est formée.

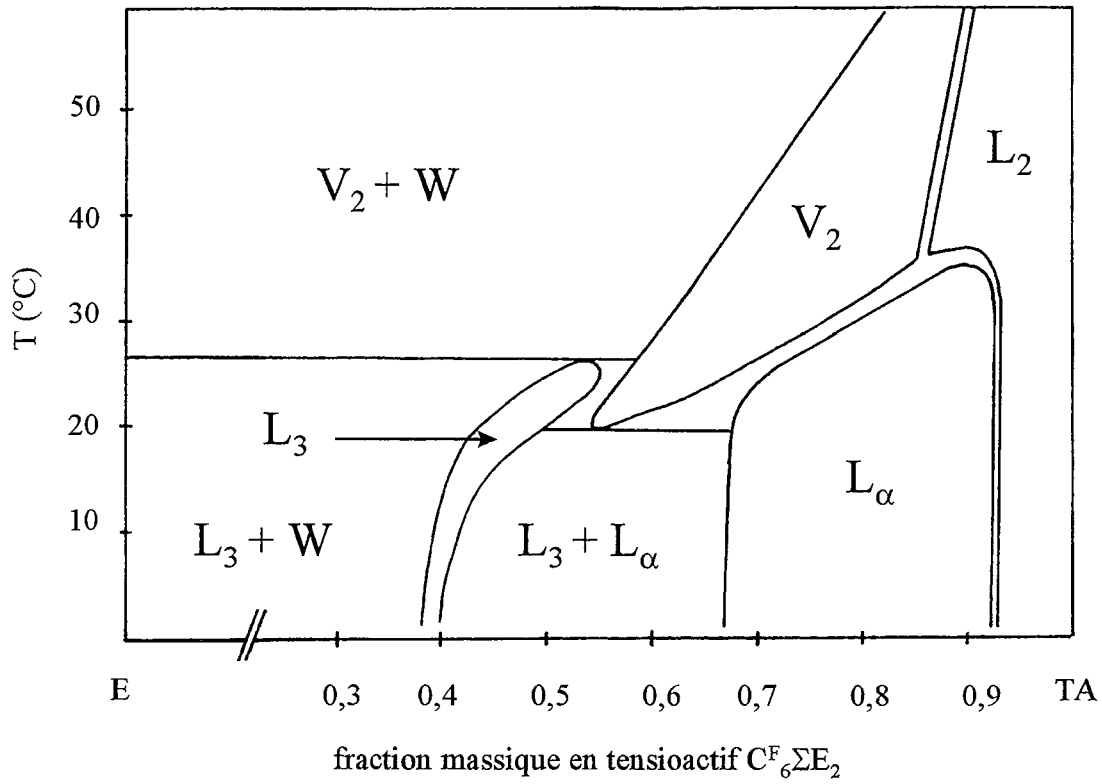


Figure 19a. Diagramme de phase du tensioactif $C_6\Sigma E_2$ dans l'eau.

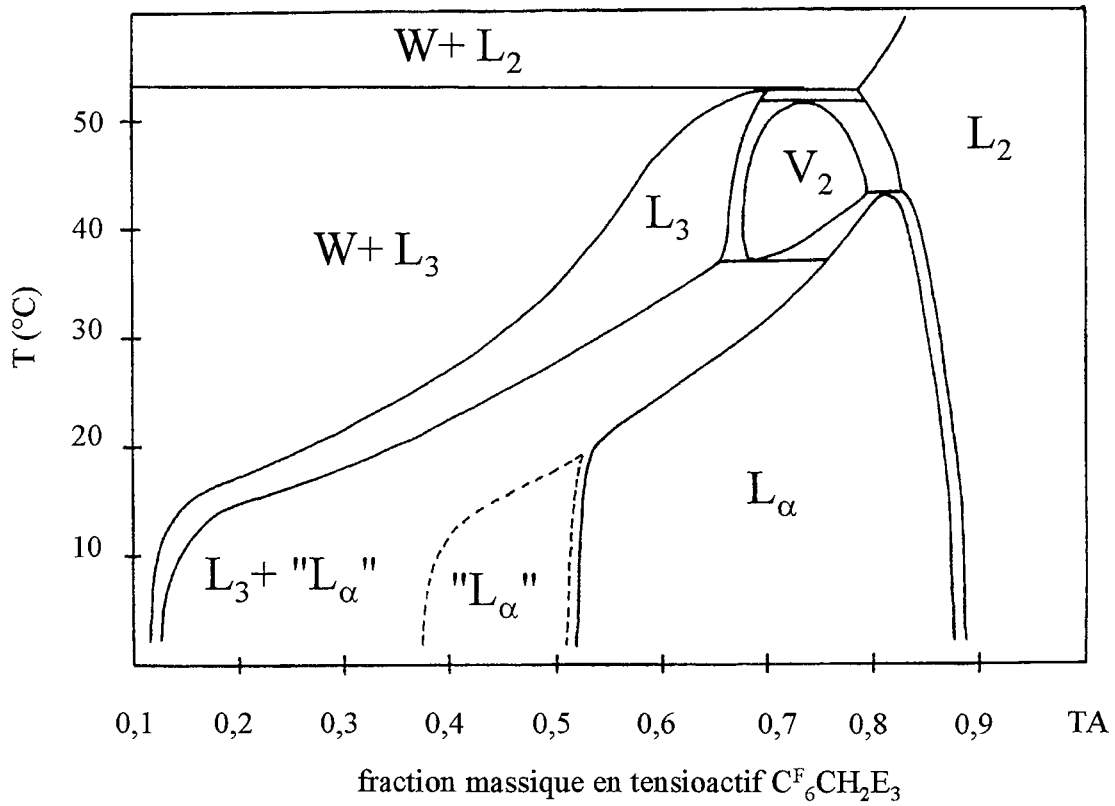


Figure 19b. Diagramme de phase du tensioactif $C_6CH_2E_3$ dans l'eau

Elle existe, dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, sur une grande gamme de compositions (de 13 à 67% en tensioactif) et sur un grand domaine de températures (de quelques degrés à 53°C). En revanche, dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, son domaine est restreint aux fractions massiques comprises entre 0,38 et 0,55 et aux températures allant de 5 à 27°C. Les autres domaines du diagrammes de phase sont biphasiques et font intervenir une à deux phases cristal liquide ou micellaire.

Quelques points particuliers sont à noter. Dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, ils existent deux points péritectiques et un point eutectique. Au premier point péritectique à 27°C, la phase éponge est en équilibre avec la phase cubique et une phase aqueuse contenant les monomères du tensioactif. L'autre point péritectique à 35°C correspond à un équilibre entre la phase lamellaire de fraction massique en tensioactif 0,9 et les phases cubique et micellaire inverses. A 20°C et pour une fraction en tensioactif de 0,53, la phase éponge est en équilibre avec la phase cubique et la phase aqueuse. C'est un point eutectique. Dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, on trouve quatre points caractéristiques : un point eutectique à 37°C et trois points péritectiques à 43 et 53 et 55°C. Ils correspondent respectivement à un équilibre entre les phases cubique, lamellaire et éponge, à un équilibre entre les phases lamellaire, cubique et micellaire inverse, à un équilibre entre les phases cubique, micellaire inverse et éponge et enfin à un équilibre entre les phases éponge, micellaire inverse et une phase aqueuse contenant les monomères du tensioactif.

Ces deux tensioactifs, aux comportements de phase très proches, présentent, cependant, des différences que l'on peut corrélérer à leurs structures moléculaires. Avec le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$, les phases lamellaire et éponge peuvent être fortement gonflées, jusqu'à 0,55 et 0,85 en fraction en eau, tandis que ce gonflement est limité à 0,35 et 0,62 dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau. Il a été montré au laboratoire dans la série $C^F_6CH_2E_m$ avec m variant de 4 à 6, que l'augmentation du nombre de motifs EO étend le domaine des phases éponge et lamellaire aux grandes dilutions⁷. L'addition d'un motif oxyéthylénique suffit donc à accroître le domaine de stabilité des phases lamellaire et éponge dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau. Outre leur comportement en milieu dilué, les deux systèmes étudiés se différencient aussi par la taille relative des domaines cubique et éponge. Dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, la phase cubique est nettement plus favorisée que la phase éponge, alors que le phénomène inverse se produit dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau. Si la taille de la chaîne hydrophile accroît la stabilité des phases lamellaire et éponge dans le domaine dilué, la chaîne hydrophobe et en particulier la nature des atomes la constituant, peuvent aussi jouer un rôle dans le comportement de phase.

Pour mieux le comprendre, il faut revenir aux diagrammes de phase des tensioactifs hydrogénés non ioniques. Les phases éponges, qui sont, comme ici, formées avec de petites têtes polaires, sont aussi favorisées parce que le film amphiphile non ionique⁸¹ est flexible. On peut donc penser que la jonction soufrée apporte une rigidité supplémentaire, qui est défavorable à la formation de la phase éponge, alors que la phase cubique est plutôt favorisée lorsque le film amphiphile est plus rigide. Pour confirmer cette hypothèse, il aurait fallu disposer du tensioactif $C^F_6C_2H_4(EO)_3$, qui est un analogue du tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$, pour lequel on a substitué l'atome de soufre par un atome d'oxygène. L'influence de la substitution oxygène/soufre a été mise en évidence par ailleurs sur des tensioactifs hydrogénés à têtes polaires basées sur des sucres¹²¹. L'atome d'oxygène, placé à la jonction du cycle glucopyranoside et de la chaîne alkyle en C_8 du tensioactif n-octyl-1-O- β -D-glucopyranoside, est substitué par un atome de soufre. La phase cubique, qui existe avec le tensioactif sucré classique est étendue vers le domaine riche en tensioactif lorsque l'atome de soufre est introduit dans le tensioactif. L'atome de soufre stabilise donc effectivement la phase cubique mais pour des raisons encore mal connues. Etant moins électronégatif que l'atome d'oxygène, l'atome de soufre diminue le caractère polaire des liaisons hydrogène. Cependant cet argument ne concerne que l'hydratation du motif SC_2H_4 . La géométrie de la liaison thioéther peut aussi contribuer à rigidifier la bicouche. En effet, l'angle COC de 113° dans le composé glucopyranoside diminue à 96° pour l'angle CSC. La molécule soufrée possède donc une forme coudée, qui induit des contraintes conformationnelles supplémentaires¹²¹. On peut donc mettre en cause la présence de l'atome de soufre comme facteur de rigidification de la bicouche et de stabilisation des phases cubiques. En allongeant la chaîne oxyéthylénique d'un seul motif (tensioactif $C^F_6\Sigma E_3$), la phase cubique n'existe plus¹²². La formation d'un domaine cubique aussi grand dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau est donc associée à la géométrie de la structure moléculaire du tensioactif : petite tête polaire et chaîne hydrophobe rigide.

Les comportements de phase des deux tensioactifs fluorés non ioniques $C^F_6\Sigma E_2$ et $C^F_6CH_2E_3$, peuvent être comparés à ceux des tensioactifs hydrogénés non ioniques. Celui du tensioactif $C^F_6CH_2E_3$ est analogue à celui du tensioactif $C_{12}E_2$. Cette analogie met en évidence que l'équivalent hydrophobe d'un motif CF_2 est $1,7CH_2$ au niveau du comportement de phase et que cette équivalence est la même que celle déterminée à partir des valeurs de CMC⁸⁴. Toutefois, la stabilité thermique de la phase éponge est plus importante pour un tensioactif fluoré ; elle passe de quelques degrés avec le tensioactif $C_{12}E_2$ à plus de 10 degrés avec le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$ dans le domaine le plus concentré. On observe aussi que le gonflement

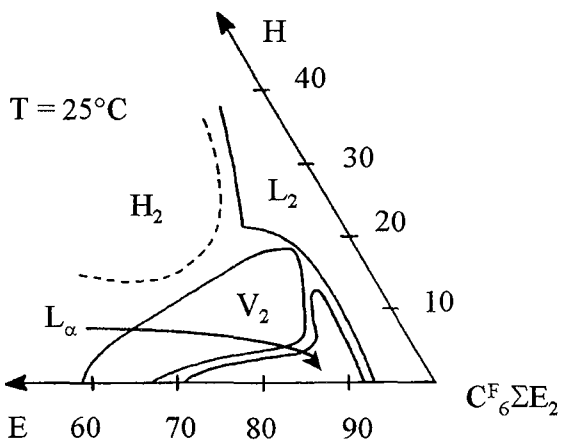
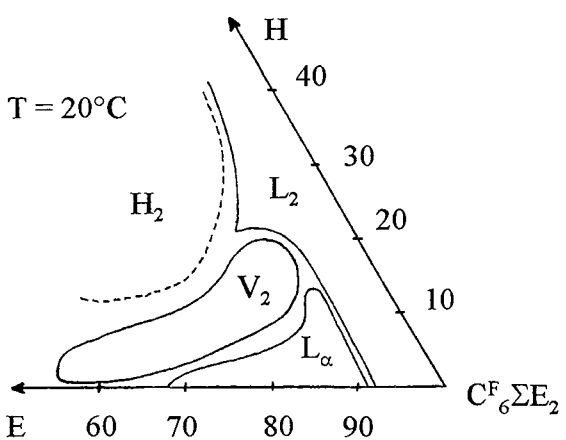
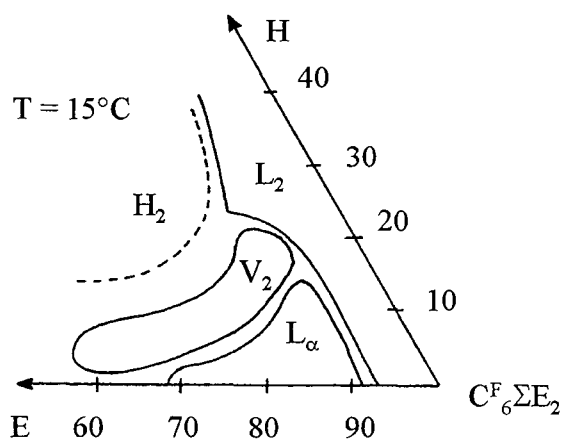
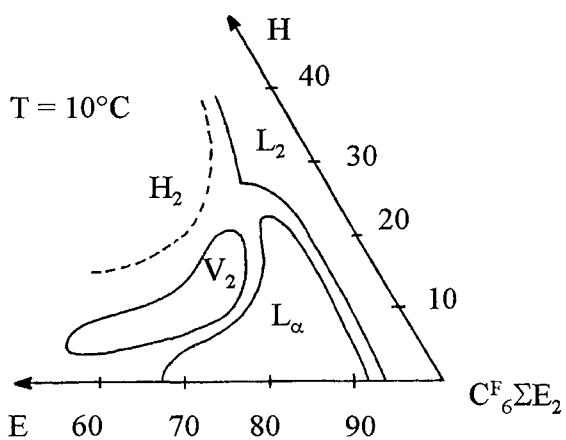
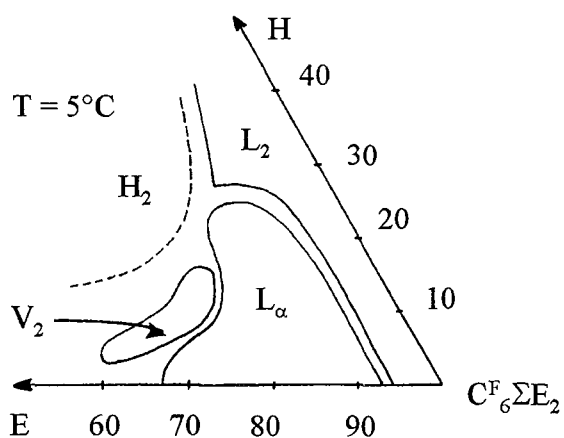
de la phase éponge du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau est intermédiaire à celui des phases éponges formées avec les tensioactifs $C_{12}E_2$ et $C_{12}E_3$. C'est sans doute la proximité du segment fluoré qui altère légèrement l'hydratation du premier segment oxyéthylé⁸⁴. En ce qui concerne le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$, il n'a pas d'équivalent hydrogéné. En effet, aucun tensioactif de la série C_mE_n ne possède une phase cubique aussi stable en température et en concentration. La jonction thioéther a donc un rôle significatif dans le comportement de phase.

Les deux systèmes $C^F_6\Sigma E_2$ /eau et $C^F_6CH_2E_3$ /eau présentent une séquence de phases $L_3-L_\alpha-V_2-L_2$ analogue, avec une plus grande stabilité des phases éponge et lamellaire pour le tensioactif comportant une plus longue chaîne oxyéthylée, alors que le tensioactif à jonction soufrée favorise la phase cubique.

2. Système ternaire $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$

Les diagrammes de phase ternaires de la figure 20 représentent le comportement de phase des mélanges $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD à différentes températures comprises entre 5 et 40°C. L'axe binaire eau/tensioactif est placé horizontalement avec la composition relative au mélange binaire.

La solubilisation de la perfluorodécane dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau modifie le comportement de phase. La phase éponge disparaît, même pour des fractions en huile inférieures à 1%. Il y a formation d'une phase hexagonale sur tout le domaine de température considéré et la phase cubique est stabilisée entre 5 et 22°C. Quel que soit le cristal liquide considéré, la quantité de fluorocarbure incorporable dépend du rapport tensioactif/eau. Elle est d'autant plus faible que le rapport tensioactif/eau diminue. Par exemple, quand on passe d'une fraction massique de 0,85 à 0,7, le pourcentage d'huile incorporée à 5°C dans la phase lamellaire passe de 25 à 5%. Ce phénomène n'est pas spécifique des systèmes fluorés, puisqu'il a été aussi observé dans les systèmes $C_{12}E_4$ /hexadécane/eau⁷⁵ et $C_{10}E_4$ /hexadécane/eau¹⁰, où le gonflement de la phase lamellaire dépend fortement de la composition en tensioactif. De manière analogue, la phase cubique est gonflée jusqu'à 10% d'huile aux plus faibles fractions en tensioactif, alors qu'elle peut incorporer jusqu'à 20% d'huile aux plus fortes fractions en tensioactif. Finalement, la formation de la phase hexagonale nécessite l'incorporation d'au moins 15% d'huile pour des fractions massiques en tensioactif autour de 0,6, tandis qu'il en faut environ 40% pour la former avec une fraction massique de 0,8.



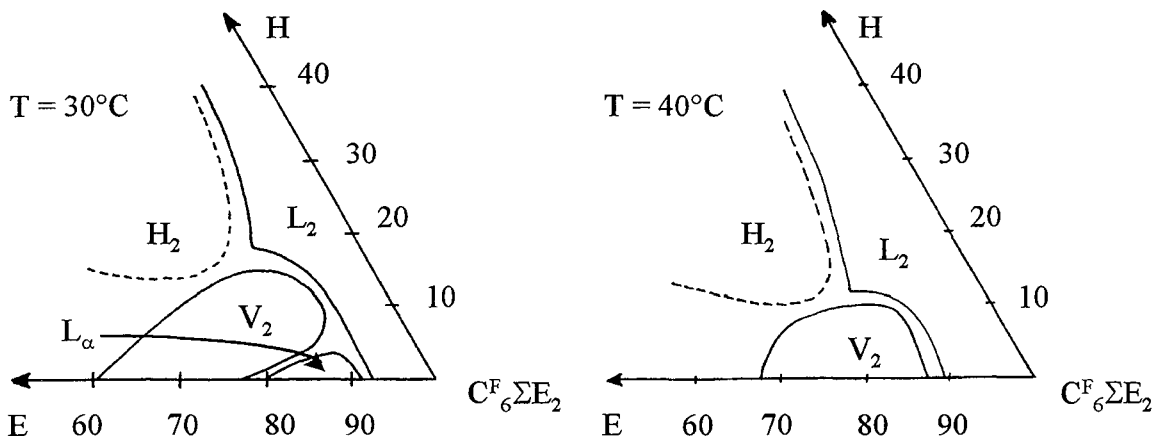


Figure 20. Diagrammes de phase du système $C_6F_{14}\Sigma E_2$ /eau/PFD à différentes températures.

La séquence L_α - V_2 - H_2 , obtenue par augmentation de la température et/ou de la quantité d'huile, traduit le passage d'une courbure nulle du film interfacial vers des courbures négatives. Elle peut avoir pour origine la déshydratation des têtes polaires (transition L_α - V_2) et l'effet hydrophobe de l'huile (transition L_α - V_2 - H_2). La formation de la phase hexagonale inverse, possible uniquement en système ternaire, laisse à penser que les molécules d'huile favorisent la courbure du film amphiphile vers l'eau, en comblant ainsi les espaces créés entre les parties hydrophobes des molécules de tensioactif. La disparition de la phase éponge au profit d'une solution démixtée, même pour des teneurs inférieures à 1%, traduit la forte sensibilité de cette structure aux additifs. Strey a montré que dans le cas du système $C_{12}E_5$ /octane/eau, la phase éponge est caractérisée par un fort taux de pénétration de l'huile dans les chaînes hydrophobes du tensioactif¹⁹. L'application de ce concept à notre système peut expliquer la déstabilisation de la phase éponge. En effet, la perfluorodécane est une molécule trop volumineuse pour être incorporée facilement dans les chaînes hydrophobes du tensioactif.

II. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE LAMELLAIRE

Les clichés de diffraction des phases lamellaires se caractérisent, classiquement, par des raies d'intensité décroissante, dont les positions relatives sont dans des rapports unitaires 1/2/3. La position de la première raie, en norme de vecteur d'onde q , est reliée à la distance de répétition du motif bicouche/eau par la relation $d = \frac{2\pi}{q}$. Dans le cas des tensioactifs fluorés non ioniques, l'empilement périodique régulier de bicouches de tensioactif et de films d'eau est caractérisé sur les diagrammes de diffraction des rayons X par une seule raie de Bragg, correspondant à la raie du premier ordre. Trois diagrammes de diffraction typiques sont représentés sur les figures 21, 22 et 23 pour différents échantillons des systèmes binaire et ternaire. Dans cette partie, nous examinons l'addition d'eau successivement dans les systèmes binaires $C^F_6CH_2E_3$ /eau et $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, ainsi qu'en système ternaire $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD.

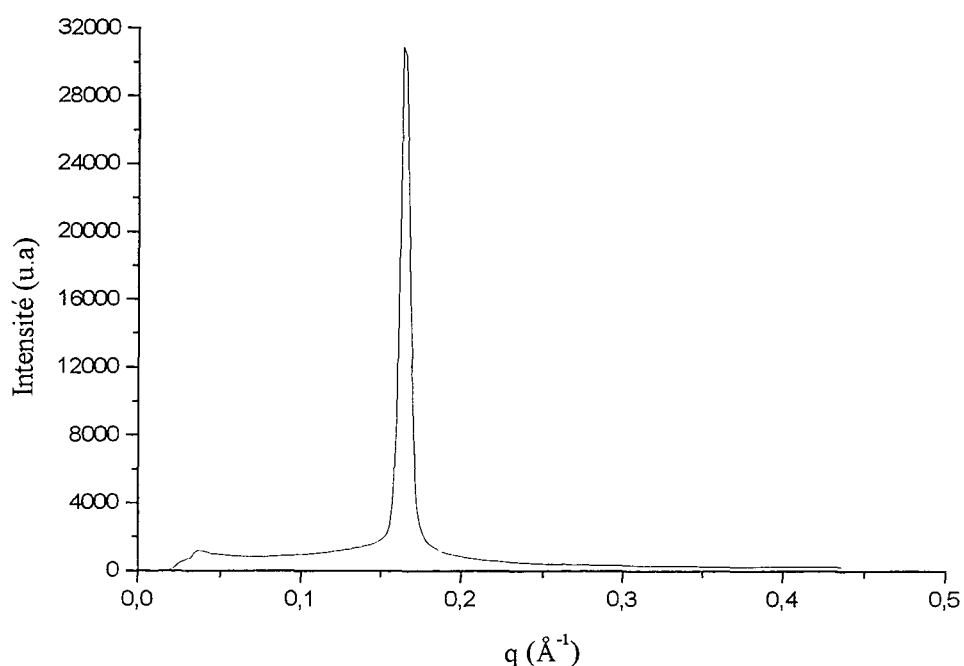


Figure 21. Diagramme de diffraction d'un échantillon de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau à 10°C (79,7% de tensioactif).

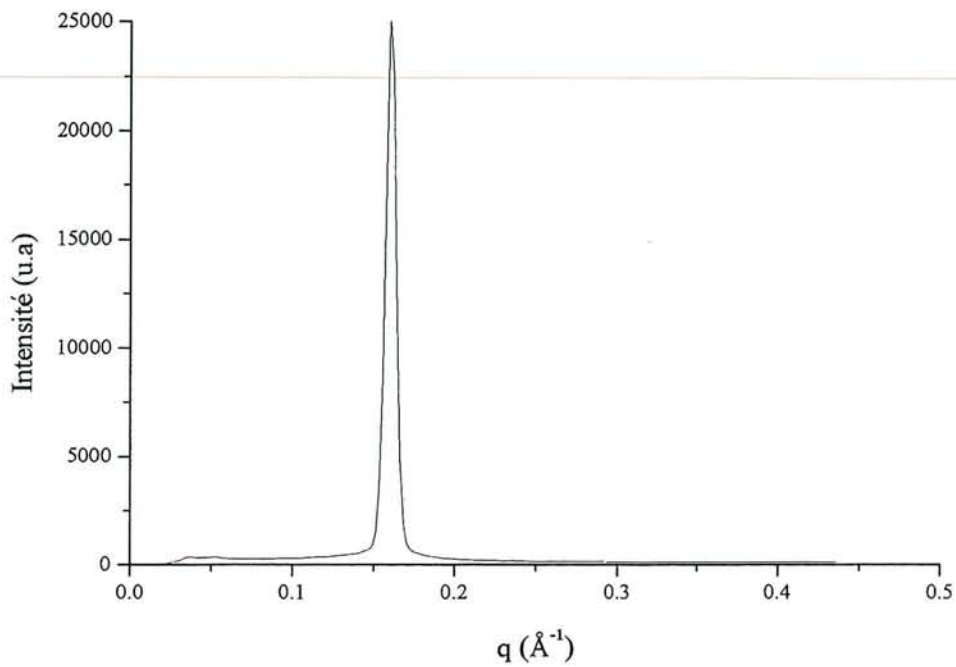


Figure 22. Diagramme de diffraction d'un échantillon de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau (77,6% de tensioactif) à 15°C.

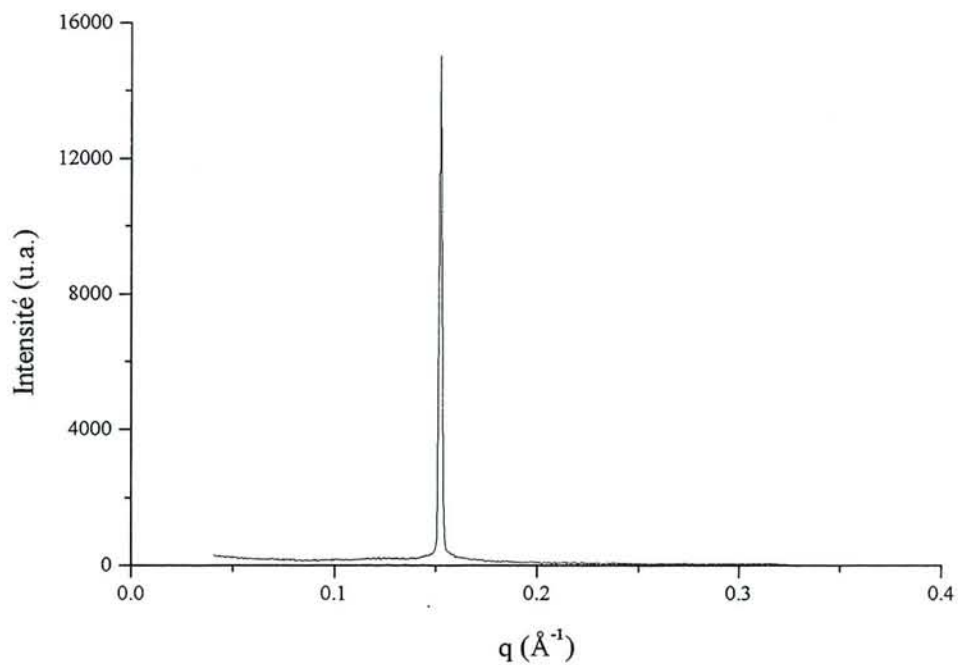


Figure 23. Diagramme de diffraction à 5°C d'un échantillon de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD (rapport tensioactif/eau = 5,5, 10,3% de perfluorodécane).

1. Système $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_3OH/H_2O$

Les valeurs des distances de répétition d obtenues à $10^\circ C$, en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif (α), sont reportées sur la figure 24. La distance d croît continûment avec l'addition d'eau.

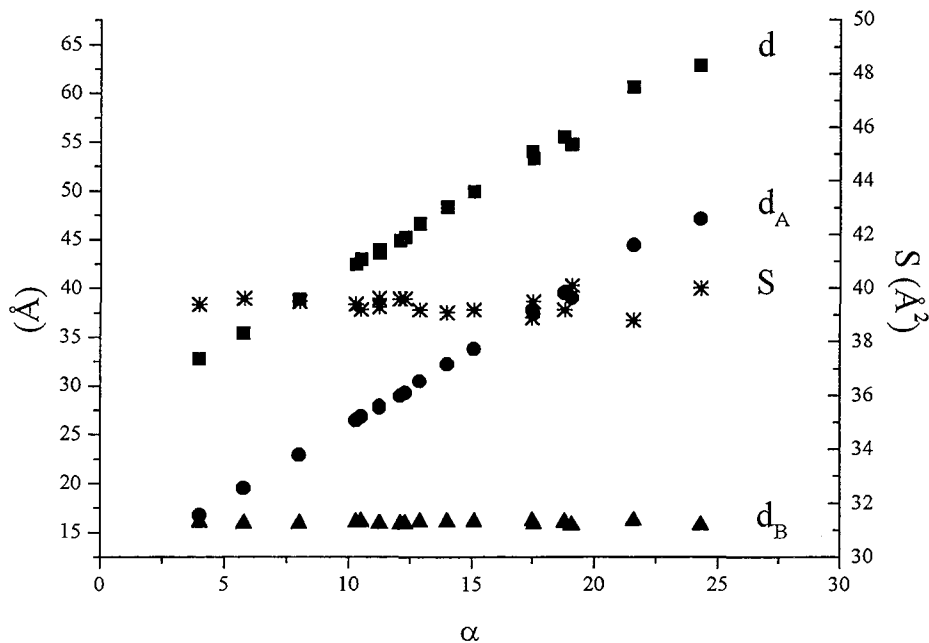


Figure 24. Phase lamellaire du système $C_6^FCH_2E_3$ /eau : distance de Bragg d (■), épaisseurs hydrophile d_A (●) et hydrophobe d_B (▲) et surface par tête polaire S (*).

A partir de la distance de répétition du motif lamellaire, on peut déduire la surface par tête polaire S et les épaisseurs hydrophobe d_B et hydrophile d_A de la bicouche, en se basant sur des considérations géométriques. Ces épaisseurs correspondent respectivement aux épaisseurs des couches hydrophobe et hydrophile schématisées sur la figure 25. L'additivité des volumes ayant été montré par El Moujahid⁷ et l'axe moléculaire des chaînes étant supposé être perpendiculaire au plan des bicouches, la distance d s'exprime par :

$$d = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E)}{N_A S}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro et V_{TA} et V_E les volumes molaires du tensioactif et de l'eau, dont les valeurs, en fonction de la température, sont données dans l'annexe 1.

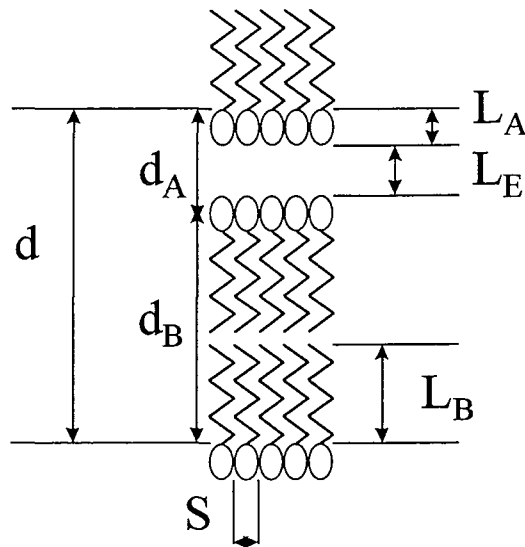


Figure 25. Schéma d'une structure lamellaire.

Les épaisseurs hydrophobes d_B et d_A sont déduites des relations suivantes :

$$d_B = \frac{2 V_B}{N_A S}$$

$$d_A = d - d_B$$

Elles peuvent également être exprimées en fonction des épaisseurs des chaînes hydrophobe et hydrophile L_B et L_A , ainsi qu'en fonction de l'épaisseur du film interstitiel d'eau L_E .

$$d_B = 2 L_B$$

$$d_A = 2 L_A + L_E$$

Les résultats sont reportés sur la figure 24. L'incorporation d'eau dans la phase lamellaire est réalisée sans modification de la surface par tête polaire ($S = 39,4 \pm 1 \text{Å}^2$), ni de l'épaisseur hydrophobe de la bicouche ($d_B = 15,9 \pm 0,5 \text{Å}$), alors que l'épaisseur hydrophile augmente dans les mêmes proportions que la distance d . L'épaisseur L_B de la chaîne hydrophobe $C_6F_{13}CH_2$ n'est pas influencée par l'addition d'eau et sa valeur correspond à une chaîne en conformation quasi-étendue ($L_B = 7,9 \pm 0,5 \text{Å}$ contre $L_{Bmax} = 9,7 \text{Å}$). La conformation la plus probable, dont l'épaisseur correspond à la valeur expérimentale, est représentée sur la figure 26. Pour simplifier la représentation, les cinq premières liaisons des chaînes C-C, qui s'arrangent suivant une hélice, comme toute molécule perfluorée⁸³, ont été représentées dans le plan de la feuille. Elles apparaissent sous une forme zigzag (conformation trans), tandis que la dernière

liaison C(F)-C(F) avant le motif CH₂ apparaît en conformation gauche. Les encombrements stériques d'un atome de fluor et d'un groupe CH₂ étant comparables et les longueurs des liaisons C-C et C-F étant équivalentes, la position du motif CH₂, "replié" vers la chaîne hydrophobe est donc possible.

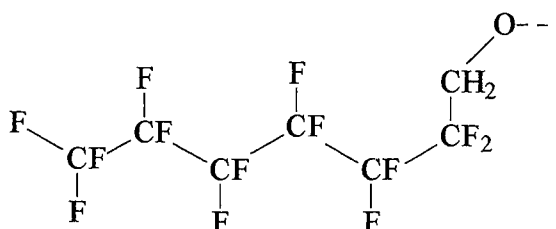


Figure 26. Conformation moyenne de la chaîne hydrophobe du tensioactif C₆F₁₃CH₂ dans la phase lamellaire du système C^F₆CH₂E₃/eau.

La partie hydrophile est composée de deux couches, l'une constituée des chaînes oxyéthyléniques d'épaisseur L_A , l'autre des molécules d'eau, qui forme un film d'épaisseur L_E . Les relations données précédemment ne permettent pas de déterminer les contributions L_A et L_E séparément, mais seulement d'évaluer les épaisseurs limites du film interstitiel et des chaînes hydrophiles. Cependant, nous pouvons tirer profit de la quasi annulation de la raie de deuxième ordre pour déterminer les épaisseurs L_A et L_E . En effet, l'extinction de la raie de deuxième ordre résulte de l'annulation du facteur de forme de la bicouche. Pour interpréter ce phénomène, nous avons calculé l'intensité diffusée par des modèles développés au laboratoire par J.C. Ravey⁸⁴ et à Bordeaux par F. Nallet¹²³, qui permettent d'ajuster les diagrammes de diffraction expérimentaux. Ces modèles décrivent les structures lamellaires comme un empilement de couches planes infinies de densité de longueur de diffusion homogène et d'épaisseur L_A , L_B et L_E . L'intensité est écrite en fonction d'un facteur de structure et d'un facteur de forme. Le facteur de structure caractérise l'empilement périodique régulier des plans séparés par une distance d , alors que le facteur de forme caractérise la géométrie et la nature chimique de la bicouche. Nous n'avons pas tenu compte de phénomènes d'ondulations des bicouches. En effet, le phénomène de fluctuations des positions des bicouches, autour de leurs positions moyennes, intervient uniquement avec les phases lamellaires gonflées, pour lesquelles le film d'eau est au moins aussi épais que la bicouche de tensioactif. Or, ici, même si la chaîne oxyéthylénique est complètement repliée, l'épaisseur $2(L_B + L_A)$ est toujours supérieure à L_E . Par conséquent, les bicouches sont considérées comme rigides. Le détail du calcul de l'intensité diffusée dans les phases lamellaires est reporté dans l'annexe 2. Les

résultats de cette analyse (figure 27) montrent que l'épaisseur de chaîne oxyéthylénique L_A est constante jusqu'à environ 15 molécules d'eau par molécule de tensioactif, puis augmente jusqu'à $9,2\text{\AA}$, valeur maximale atteint au maximum du gonflement de la phase lamellaire. L'épaisseur du film L_E évolue comme l'épaisseur hydrophile d_A dans le domaine concentré puis augmente plus faiblement dans le domaine dilué quand les chaînes oxyéthyléniques se déplient, car l'eau pénètre dans les chaînes hydrophiles.

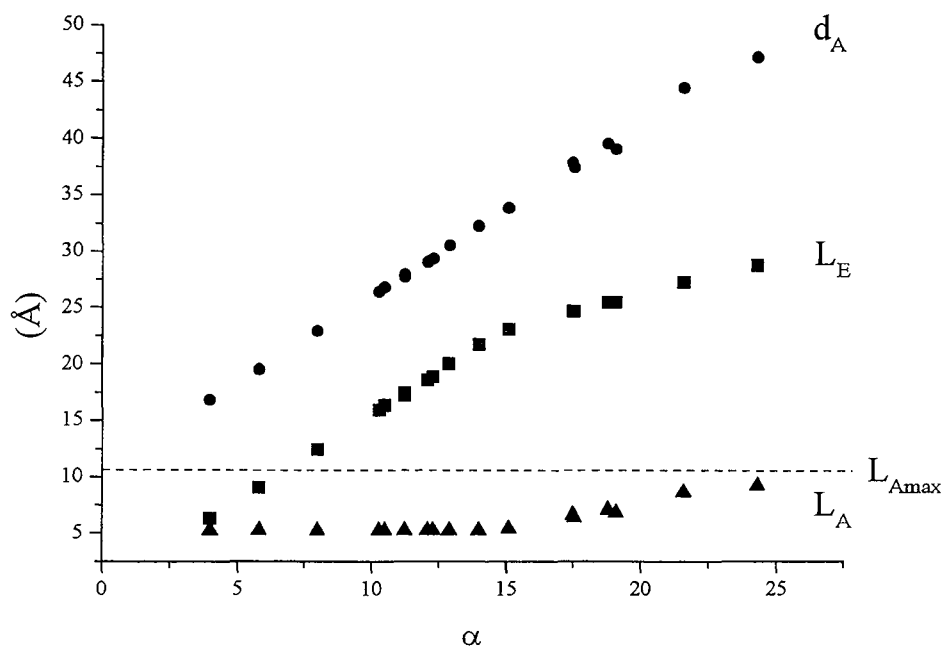


Figure 27. Epaisseur hydrophile d_A (●), épaisseur du film d'eau L_E (■) et des chaînes hydrophiles L_A (▲) au cours de l'incorporation d'eau dans la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau.

Ces résultats ont été confirmés à l'échelle moléculaire, à partir des spectres vibrationnels de diffusion Raman. L'attribution des raies du spectre de vibration de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau pour 82% en tensioactif, est donnée dans l'annexe 3. Nous présentons, sur la figure 28, le spectre partiel dans la gamme $1200-1550 \text{ cm}^{-1}$, relatif aux mouvements de torsion et de balancement des groupes CH_2 , des chaînes hydrophobes (1 CH_2) et des chaînes hydrophiles (6 CH_2). Les spectres de diffusion Raman ont été obtenus à 10°C , exactement dans les mêmes conditions que les expériences de diffraction des RX (mêmes capillaires, même régulation de température). Les spectres des échantillons à 82 et 60% de tensioactif ne sont pas totalement superposables dans la zone spectrale $1200-1550\text{cm}^{-1}$; ce résultat suggère une modification des conformations. Nous avons évalué ces transformations en décomposant

le massif à 1300 cm^{-1} en quatre bandes. Ces quatre bandes correspondent à des données de la littérature^{116,120} et sont associées aux mouvements des chaînes C-O et C-C en conformation trans et gauche¹²⁰. Les modes vibrationnels relatifs aux groupes CF_2 ne sont pas influencés par la variation de la composition du tensioactif de 82 à 60%, ce qui confirme les résultats des expériences de diffraction X. La chaîne hydrophobe ne subissant aucune modification, nous avons considéré la bande voisine à 1370 cm^{-1} relative aux mouvements d'élongation C-F, pour normer le spectre de chaque échantillon. La décomposition a donné les résultats reportés dans le tableau 4.

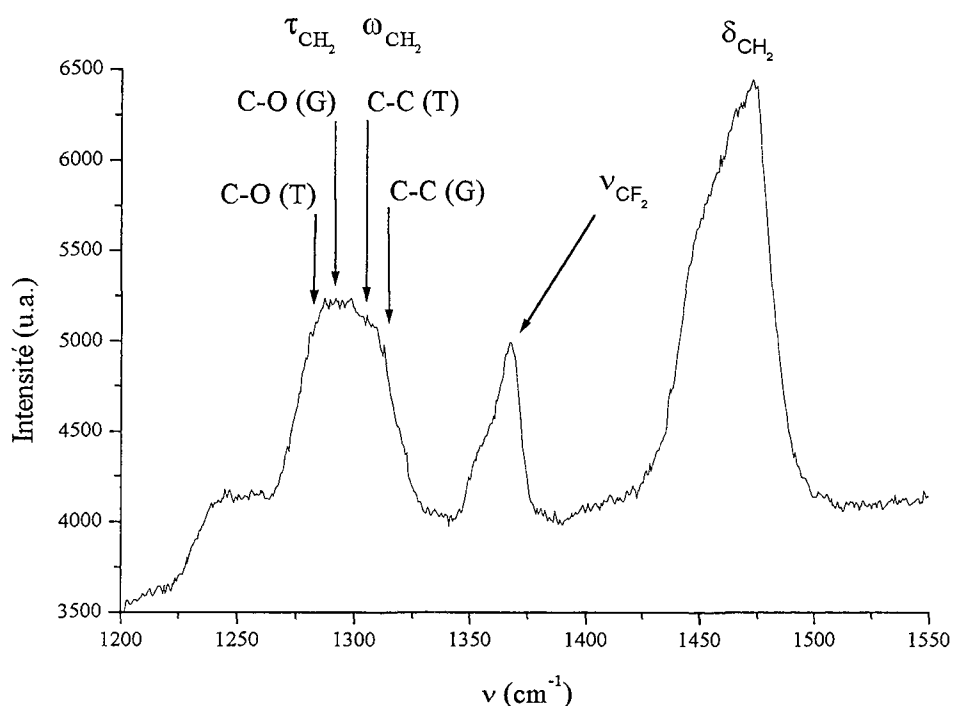


Figure 28. Spectre de vibration à 10°C d'un échantillon lamellaire à 82% de tensioactif $\text{C}^{\text{F}}_6\text{CH}_2\text{E}_3$.

Fraction massique en tensioactif	0,82	0,60
$A_{\text{T}}/A_{\text{T}+\text{G}}$	16%	22%
$N_{\text{C-O (G)}}$	5,0	4,7
$N_{\text{C-O (T)}}$	1,0	1,3

Tableau 4. Proportion des C-O en conformation trans dans le massif à 1300 cm^{-1} et nombre équivalent de liaisons en conformation gauche et trans dans la molécule.

La quantité de liaisons C-O en conformation trans, exprimée par molécule de tensioactif, augmente légèrement avec la dilution de 1 à 1,3. Il y a donc coexistence de deux conformations des chaînes hydrophiles : l'une correspondant à des chaînes totalement repliées et l'autre à des chaînes partiellement dépliées (un C-O supplémentaire est en conformation trans). Or, augmenter le nombre de liaisons C-O en conformation trans d'une unité revient à augmenter la longueur de la chaîne d'environ 2Å. L'augmentation, en moyenne de 1 à 1,3 C-O en conformation trans est, par conséquent, équivalente à augmenter l'épaisseur d'environ 1 Å. Ce résultat est en bon accord avec celui déduit du calcul de l'intensité diffusée, lequel montre que l'épaisseur L_A des chaînes oxyéthyléniques s'accroît de 5,25 à 6,5Å, quand la composition passe de 82% à 60% de tensioactif.

Avec l'addition d'eau, le dépliement des chaînes oxyéthyléniques n'est jamais maximum, il est limité à 9,2Å. Une conformation possible de la chaîne hydrophile, correspondant à cette épaisseur, est représentée sur la figure 29.

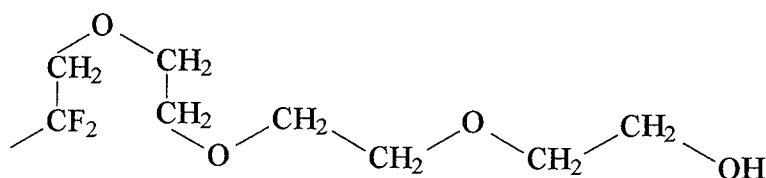


Figure 29. Conformation moyenne des chaînes oxyéthyléniques partiellement étendues.

En ne se dépliant pas au maximum, les chaînes oxyéthyléniques sont hydratées partiellement et les molécules d'eau ne peuvent pas pénétrer jusqu'aux chaînes fluorées. Les contacts chaîne fluorée/molécules d'eau sont ainsi évités. Le dépliement des chaînes oxyéthyléniques jusqu'à une valeur de 10,5Å étant impossible, l'incorporation d'eau supplémentaire provoque la déstabilisation de l'empilement. On entre alors dans le domaine de la zone délimitée en pointillés sur le digramme ; cette phase est décrite dans le paragraphe suivant (page 62).

Outre l'effet important de la concentration, nous avons étudié l'influence de la température entre 5 et 40°C sur les distances de répétition. Les résultats sont reportés dans le tableau 5 pour trois fractions massiques en tensioactif, couvrant ainsi tout le domaine de la phase lamellaire. Les résultats montrent que les distances de répétition augmentent légèrement sous l'effet de la température, mais le calcul montre qu'en tenant compte de la variation des volumes molaires avec la température (cf. Annexe 1), les paramètres structuraux restent identiques.

Température (°C)	10	15	20	25	30	35	40
0,87	32,7	32,8	32,8	32,9	33	-	-
0,82	35,2	35,3	35,3	35,4	35,5	35,8	36,0
0,605	53,8	53,9	54,0	-	-	-	-

Tableau 5. Variation de la distance de répétition dans la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau en fonction de la température pour trois teneurs en tensioactif 0,87, 0,82 et 0,605.

En résumé, la phase lamellaire se gonfle en eau en conservant la surface par tête polaire et l'épaisseur hydrophobe constantes. Les molécules d'eau forment un film interstitiel d'épaisseur maximale 29Å. Les chaînes hydrophiles EO se déplient et s'hydratent progressivement. Toutefois, le dépliement des chaînes oxyéthyléniques n'est pas maximal pour éviter les contacts eau/chaîne fluorée. L'addition d'eau supplémentaire déstabilise la phase lamellaire. Il se forme alors une phase « lamellaire diluée ».

Phase lamellaire diluée (L_{α}')

Aux faibles températures et pour les concentrations plus faibles en tensioactif, dans une zone identifiée sur le diagramme de phase par des pointillés (figure 19b page 51), on observe un brusque changement de la viscosité et les clichés de diffraction ne correspondent plus à ceux de la phase lamellaire, observés dans le domaine concentré. Un exemple de ces diagrammes de diffraction est présenté sur la figure 30. On observe un massif à deux raies de faibles intensités et de largeurs à mi-hauteur supérieures à celles obtenues dans la phase lamellaire concentrée (cf. figure 22).

Sur la figure 31, nous avons reporté, en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif, les distances de répétition obtenues à 10°C dans les phases lamellaires concentrée et diluée. Les distances d_1 et d_2 correspondent respectivement aux distances des première et deuxième raies de la phase lamellaire diluée. Bien que les expériences aient été renouvelées plusieurs fois, on constate que les points sont relativement dispersés. Ceci peut être le signe d'un état hors d'équilibre mais stable dans le temps (état métastable). On note aussi que les distances de répétition d_1 et d_2 tendent à augmenter avec la dilution. De plus, elles sont toujours respectivement supérieures et inférieures à la distance de répétition de la structure lamellaire obtenue en limite du domaine concentré.

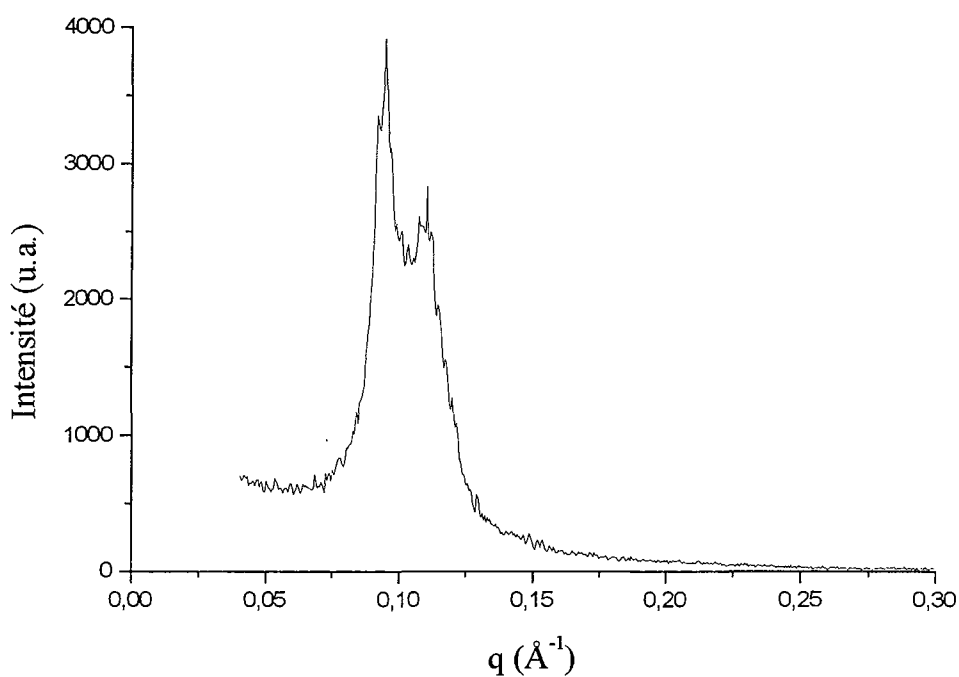


Figure 30. Diagramme de diffraction à 10°C d'un échantillon de la phase lamellaire diluée du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau à 48% en masse de tensioactif.

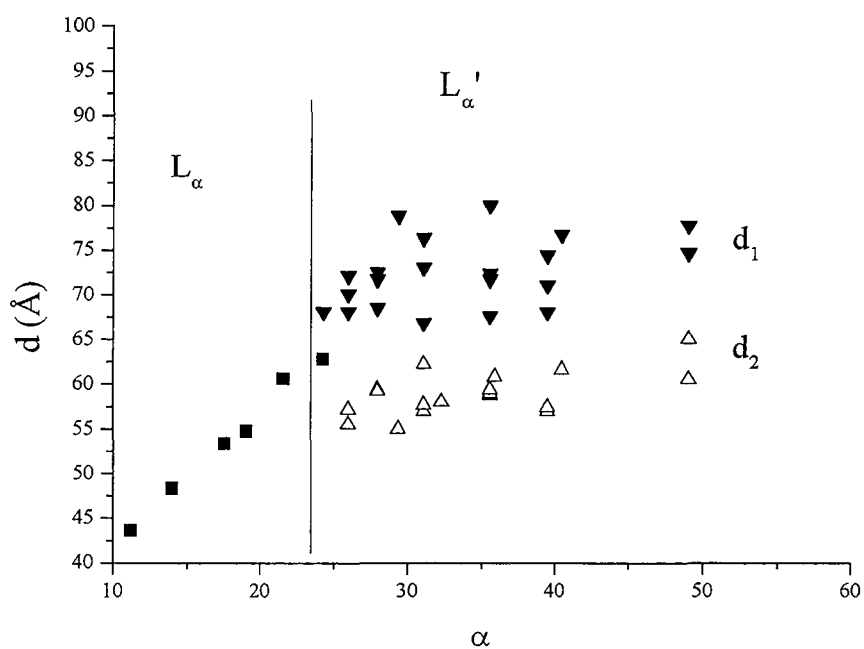


Figure 31. Distances de répétition dans l'ensemble de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau à 10°C.

A la température de 20°C, il n'existe plus de double raie. La démixtion de la phase lamellaire est nette, comme le montre la figure 32. La phase lamellaire gonflée au maximum est alors en équilibre avec la phase éponge (figure 19b, page 48).

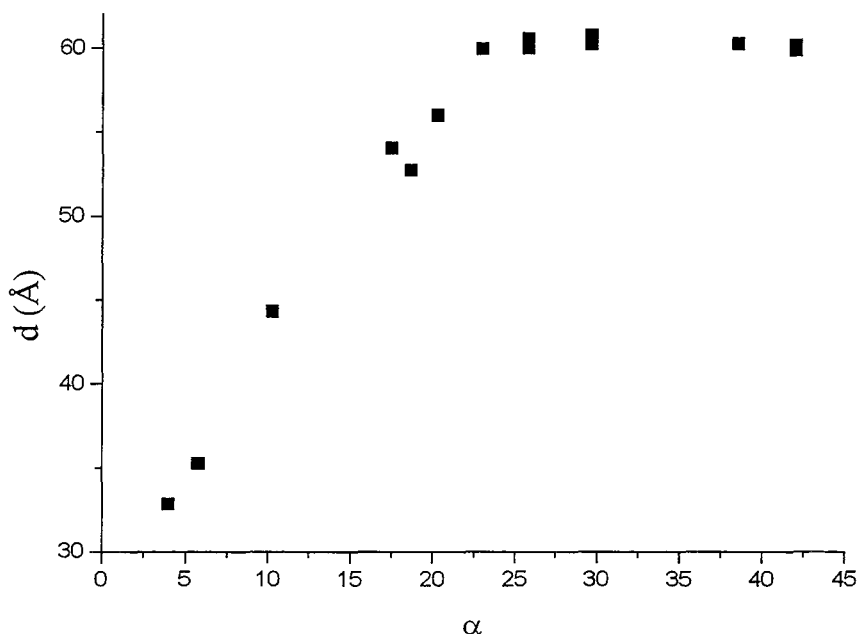


Figure 32. Distances de répétition dans l'ensemble de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau à 20°C.

L'observation au microscope polarisant d'échantillons de fractions en tensioactif supérieures à 0,52 (limite du domaine lamellaire concentré) a mis en évidence, à 10°C, l'existence de trèfles et de stries huileuses, caractéristiques d'une phase lamellaire classique. En revanche, pour les fractions en tensioactif inférieures à 0,52, on observe encore des stries huileuses mais aussi des objets sphériques anisotropes qui semblent indiquer la présence de vésicules (taille inférieure à 10 μ m). Les figures 30 et 31, ainsi que les observations au microscope polarisant laissent donc à penser qu'en milieu dilué, il y a coexistence de grains lamellaires et de vésicules multilamellaires, dont les capacités de gonflement seraient différentes. La distance de répétition la plus grande étant proche du gonflement de la phase lamellaire, elle est donc naturellement associée aux grains lamellaires. La deuxième raie caractériserait donc les vésicules, qui se formerait à partir d'une concentration en tensioactif de 52% (i.e. $\alpha = 25$). A cette dilution, l'épaisseur de la bicouche est d'environ 55Å, ce qui correspond à un film d'eau d'épaisseur 32,5Å. Les chaînes oxyéthyléniques sont alors légèrement dépliées et favoriseraient l'enroulement des bicouches sous forme de vésicules.

2. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$

Les distances de répétition d , obtenues à $5^\circ C$, sont reportées sur la figure 33 en fonction de α , le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif. Comme pour le système précédemment étudié, la structure gonfle au fur et à mesure que l'eau est incorporée. Pour analyser le processus de gonflement, la phase lamellaire est considérée à nouveau, comme la superposition de deux couches, l'une hydrophobe, l'autre hydrophile. Les résultats sont reportés sur la figure 33. L'épaisseur hydrophobe reste constante au fur et à mesure que l'eau est incorporée, tandis que l'épaisseur hydrophile augmente dans les mêmes proportions que la distance de répétition. Le gonflement de la phase lamellaire est donc obtenue sans modification de la conformation des chaînes hydrophobes, qui restent dans une conformation partiellement étendue, leur épaisseur étant de $11,4\text{\AA}$ (contre $L_{Bmax} = 14,4\text{\AA}$).

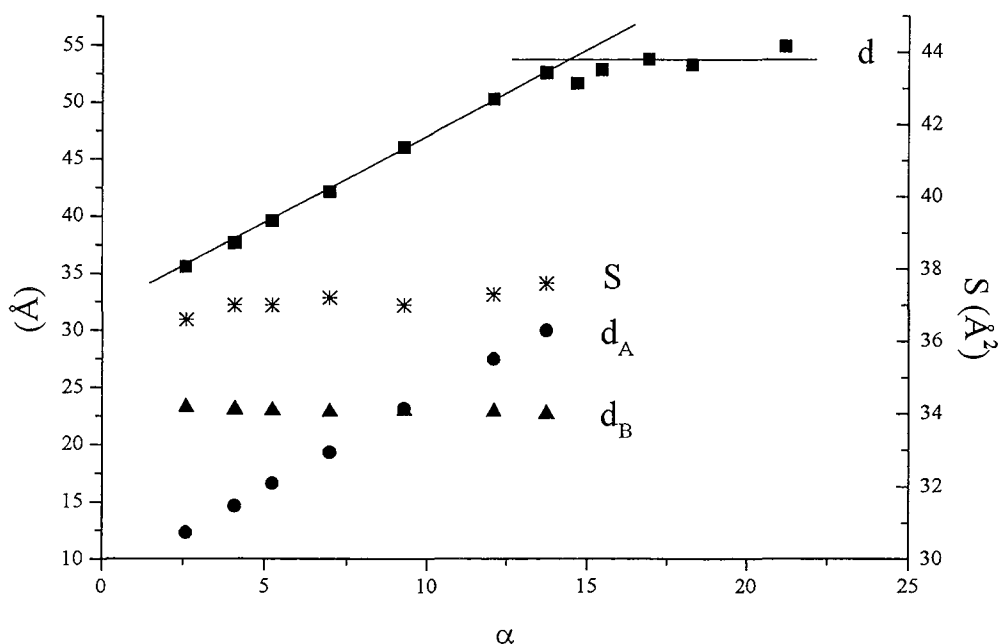


Figure 33. Distance de répétition d (■), épaisseurs hydrophile d_A (●) et hydrophobe d_B (▲) et surface par tête polaire S (*) dans la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau à $5^\circ C$.

En considérant à nouveau que les chaînes hydrophobes sont perpendiculaires au plan des bicouches, on peut trouver une conformation moyenne des chaînes, qui satisfait à la valeur expérimentale ($L_B = 11,4\text{\AA}$) et pour laquelle les valeurs des angles et des liaisons

correspondent à celles de la littérature^{124,125}. Cette conformation est représentée sur la figure 34. Comme pour la figure 26, les liaisons C-C portant les atomes de fluor sont représentées suivant une conformation trans.

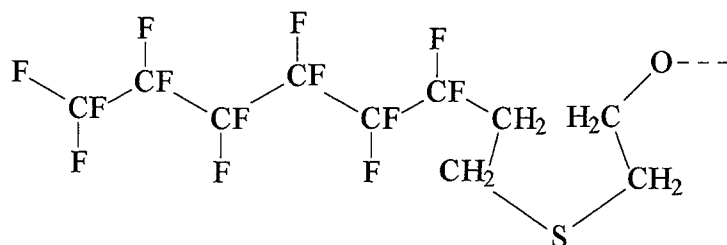


Figure 34. Conformation moyenne des chaînes hydrophobes du tensioactif $C_6^F\Sigma E_2$ dans la phase lamellaire.

Cette géométrie satisfait à l'idée que les atomes de fluor enveloppent de manière optimale les atomes de carbone et que la conformation étendue de la chaîne fluorée offre le moins de contraintes stériques possibles. La jonction soufrée présente, en revanche, un repliement induit par l'atome de soufre. Les liaisons C-S et C-C sont dans une conformation gauche. Ce résultat a pu être confirmé par spectroscopie de diffusion Raman. Les spectres des échantillons des phases lamellaire à base de $C_6^F\Sigma E_2$ présentent une bande à 670 cm^{-1} , caractéristique de la présence de liaisons C-S en conformation gauche¹²⁶. Le signal d'élongation de la liaisons C-S en conformation trans est, en revanche, dans le massif correspondant aux mouvements de vibrations de déformations angulaires des CF_2 (δ_{CF_2}). Dans cette même zone spectrale, on devrait observer les mouvements de balancement hors du plan r_{CH_2} des groupes CH_2 de la fonction de jonction. Cependant, les spectres des tensioactifs $C_6^F\Sigma E_2$ et $C_6^FCH_2E_3$ étant quasi-identiques dans cette zone spectrale, le taux de conformation trans de la liaison C-S est donc faible.

En ce qui concerne la chaîne hydrophile, nous ne pouvons pas obtenir directement de renseignements concernant sa conformation. En effet, l'épaisseur hydrophile correspond, comme dans le système $C_6^FCH_2E_3$ /eau aux épaisseurs de la chaîne hydrophile et du film interstitiel d'eau éventuellement formé. Nous avons donc calculé l'intensité diffusée par des lamelles infinies en considérant que la bicouche est constituée d'une succession de strates à différents contrastes (chaîne fluorée, fonction de jonction hydrogénée, chaîne hydrophile et film d'eau). Les résultats, ainsi déterminés, sont donnés sur la figure 35. Ils montrent que l'épaisseur de la chaîne hydrophile reste constante au cours du gonflement. Elle est égale à 4 \AA et correspond à l'épaisseur d'une chaîne totalement repliée. Les chaînes oxyéthyléniques

adoptent une conformation méandre. Ces résultats n'ont pu être confirmés par spectroscopie Raman, car le massif à 1300 cm^{-1} correspond à l'ensemble des mouvements vibrationnels des groupes CH_2 de la partie hydrophile mais également de la partie hydrophobe. En outre, le composé thiol $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$, produit de départ de la synthèse de ce tensioactif ne permet pas de prendre en compte tous les mouvements des CH_2 .

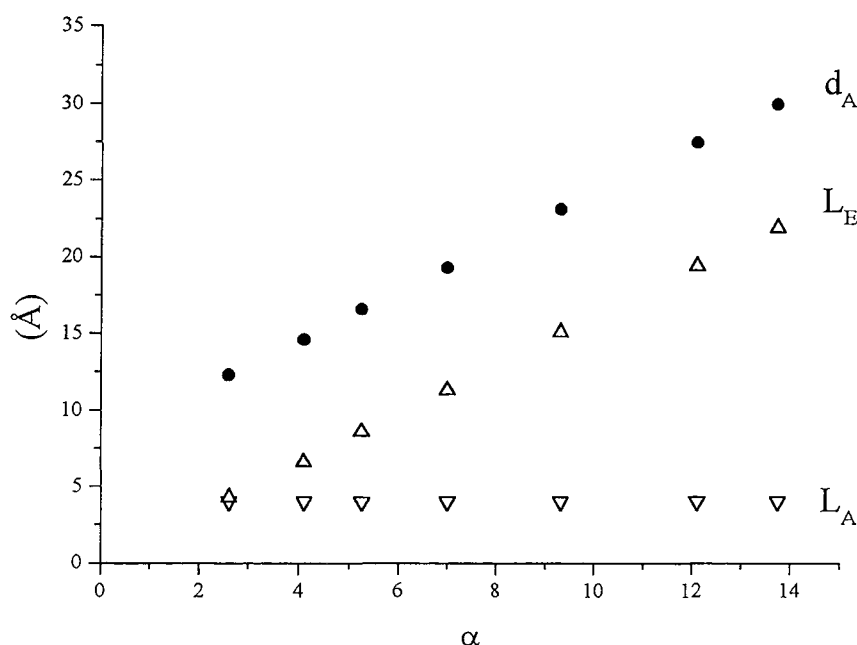


Figure 35. Epaisseur hydrophile d_A (●), épaisseur du film d'eau L_E (Δ) et de la chaîne hydrophile L_A (▽) dans la phase lamellaire du système $\text{C}_6^{\text{F}}\Sigma\text{E}_2/\text{eau}$ à 5°C .

Ainsi, dès que la phase lamellaire se forme, un film d'eau est constitué. Il augmente au fur et à mesure de l'incorporation d'eau, sans modification des paramètres de la bicouche de tensioactif. Le gonflement a lieu jusqu'à obtenir un film d'eau d'épaisseur $21,9\text{Å}$. L'épaisseur de ce film est alors analogue à celle de la bicouche de tensioactif ($22,8\text{Å}$). Le processus de gonflement est donc différent de celui établi avec les tensioactifs plus hydrophiles de la série $\text{C}_6^{\text{F}}\text{CH}_2\text{E}_n/\text{eau}$ ³⁴, avec lesquels il a été montré que les chaînes oxyéthyléniques se déplient progressivement avec l'incorporation d'eau ($n > 3$). Cette différence de comportement est sans doute à associer à la présence du module de jonction soufré dans le tensioactif $\text{C}_6^{\text{F}}\Sigma\text{E}_2$. En effet, l'ensemble de la chaîne hydrogénée (motifs oxyéthyléniques et fonction de jonction) est dans une conformation méandre, de sorte que le motif $\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ constitue une hélice dans le prolongement de l'hélice fluorée, qui induit des modifications du film

interfacial et par conséquent du comportement de phase. On peut remarquer également, que ce sont les chaînes fluorées qui imposent la surface par tête polaire, puisque le rapport volume sur longueur vaut $37,4 \text{ \AA}^2$ pour les chaînes fluorés, tandis qu'il vaut moins de 25 \AA^2 pour l'ensemble chaîne hydrophile et fonction de jonction soufrée.

Contrairement à l'effet escompté, la température induit une légère diminution des distances de répétition (tableau 6). Il ne s'agit plus ici de dilatation avec l'agitation thermique mais d'une tendance à la contraction de volume. Les volumes de l'eau et des chaînes hydrophiles ne seraient plus additifs avec l'augmentation de la température. Ce phénomène pourrait provenir de l'émergence d'interactions supplémentaires entre l'eau et les chaînes oxyéthyléniques.

Température (°C)	5	10	15	20	25	30	35
0,917	35,4	35,2	34,9	34,6	34,4	34,2	34,2
0,8	42,4	42,3	42,2	42,0	41,9	41,9	-
0,702	50,2	50,0	49,8	49,7	-	-	-

Tableau 6. Variation de la distance de répétition avec la température dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau pour différentes fractions massiques en tensioactif.

Dans les phases lamellaires à base des tensioactifs $C^F_6CH_2E_3$ et $C^F_6\Sigma E_2$, les bicouches de tensioactif sont séparées par un film d'eau interstitiel. Le gonflement s'opère, cependant, de manière différente. Les conformations des chaînes hydrophobe et hydrophile du tensioactif à jonction soufrée ne sont pas modifiées, tandis que le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$ déplie sa chaîne hydrophile presque totalement tout en s'hydratant au fur et à mesure que l'eau est incorporée. L'impossibilité de déplier au maximum la chaîne entraîne une déstabilisation des bicouches infinies de l'empilement lamellaire et la formation d'un domaine où la structure lamellaire coexiste avec des structures vésiculaires.

3. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$

Les diagrammes de phase ternaires de la figure 20 montre que la quantité d'huile incorporée dans la phase lamellaire dépend du rapport eau/tensioactif. Nous avons ainsi étudié l'effet de la solubilisation de la perfluorodécane dans la phase lamellaire du système

$C^F_6\Sigma E_2$ /eau pour différents rapports tensioactif/eau 7 ; 5,5 ; 4 ; 3 et 2,3 (correspondant aux fractions massiques en tensioactif 0,88, 0,85, 0,80 et 75). Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X aux petits angles à la température de 5°C, pour laquelle le domaine lamellaire est le plus étendu. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 36 pour les quatre rapports tensioactif/eau, en fonction du nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif (β).

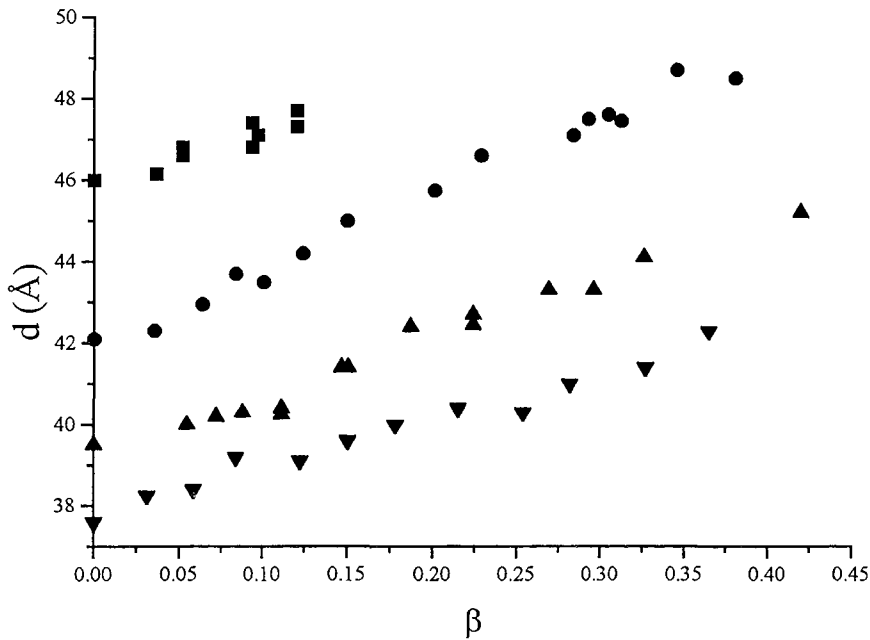


Figure 36. Gonflement de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau par la perfluorodécane pour les rapports tensioactif/eau de 7 (▼), 5,5 (▲), 4 (●) et 3 (■) à 5°C.

L'incorporation de la perfluorodécane se traduit par un gonflement continu de la structure. En considérant, à nouveau, que la phase lamellaire est constituée de couches hydrophiles et hydrophobes, on peut déterminer les différentes épaisseurs et la surface par tête polaire, suivant des relations analogues à celles utilisées pour le système binaire, en tenant compte de la présence de l'huile. Elles s'écrivent :

$$d = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E + \beta V_H)}{N_A S}$$

$$d_B = \frac{2(V_B + \beta V_H)}{N_A S}$$

$$d_A = d - d_B$$

où β est le nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif. Les résultats sont reportés sur les figures 37, 38, 39 et 40.

L'épaisseur hydrophile est pratiquement indépendante du taux d'incorporation de perfluorodécane ; sa valeur correspond à celle obtenue en système binaire. En revanche, l'épaisseur hydrophobe augmente dans les mêmes proportions que la distance de Bragg. Quant à la surface par tête polaire, elle est presque constante pour les rapports tensioactif/eau 3 et 4 ($S \approx 38\text{\AA}^2$) et augmente pour les rapports 5,5 et 7 de 37 à 40\AA^2 .

L'épaisseur hydrophile étant presque constante, on peut, en première approximation, faire l'hypothèse que l'incorporation d'huile ne modifie pas les paramètres structuraux de la partie hydrophile. Les chaînes oxyéthyléniques sont donc supposées être totalement repliées (conformation méandre) comme dans le système binaire et l'eau forme un film d'épaisseur constante. Dans ces conditions, la surface par tête polaire vaut 37\AA^2 .

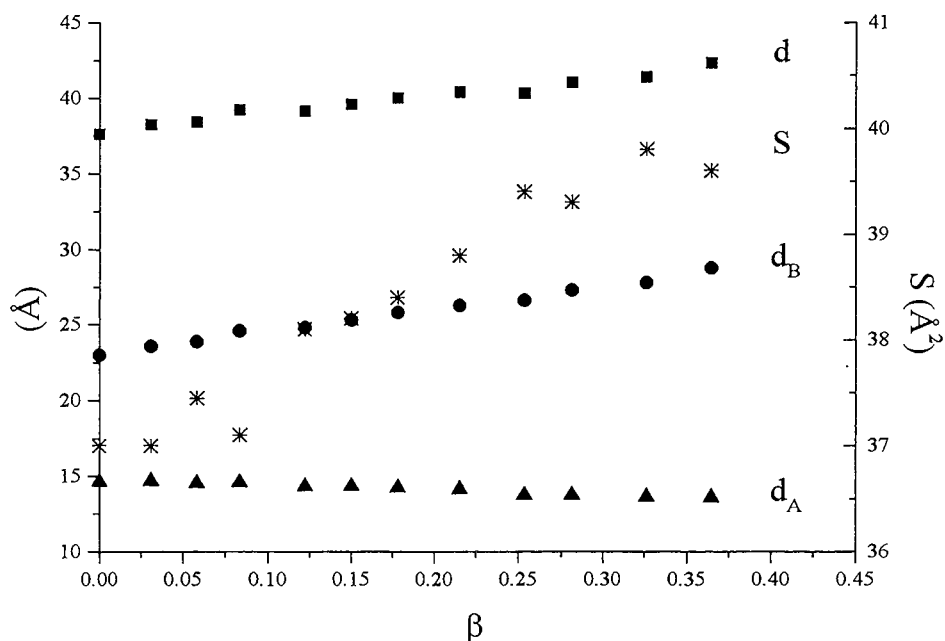


Figure 37. Distance de répétition d (■), épaisseurs hydrophobe d_B (●) et hydrophile d_A (▲) et surface par tête polaire S (*) de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 7 à 5°C .

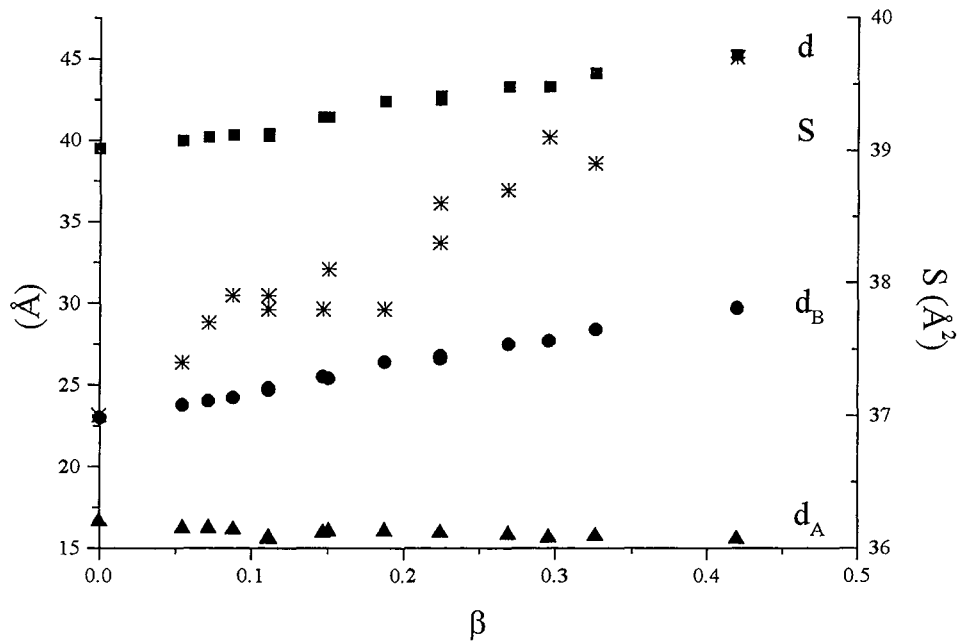


Figure 38. Distance de répétition d (■), épaisseurs hydrophobe d_B (●) et hydrophile d_A (▲) et surface par tête polaire S (*) de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 5,5 à 5°C.

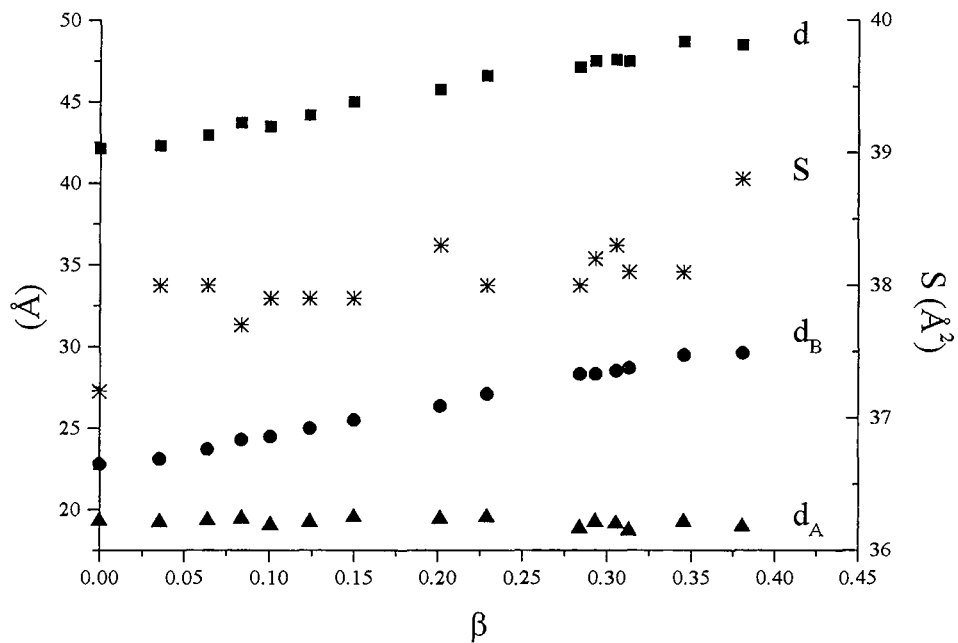


Figure 39. Distance de répétition d (■), épaisseurs hydrophobe d_B (●) et hydrophile d_A (▲) et surface par tête polaire S (*) de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 4 à 5°C.

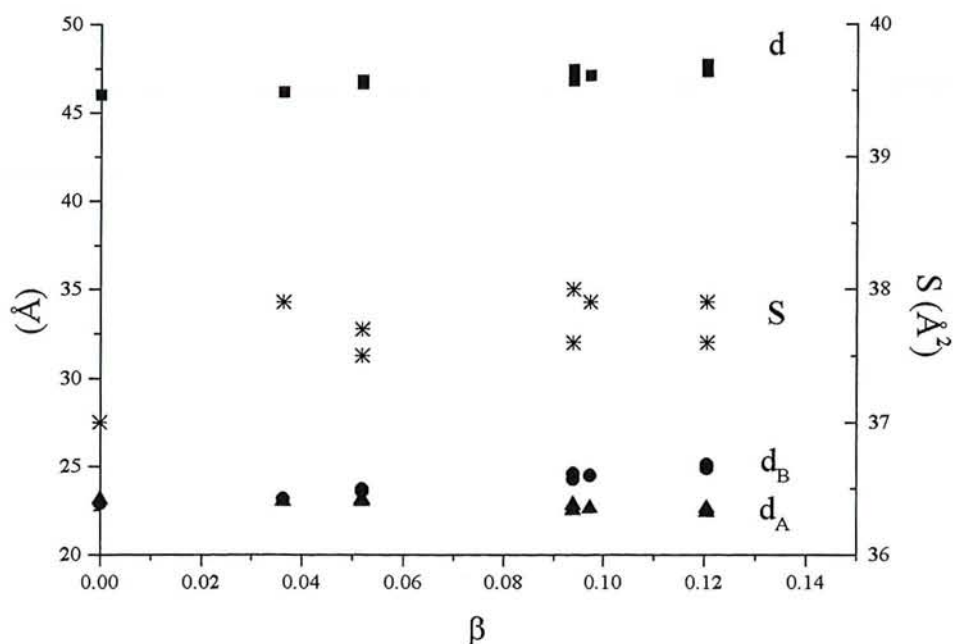


Figure 40. Distance de répétition d (■), épaisseurs hydrophobe d_B (●) et hydrophile d_A (▲) et surface par tête polaire S (*) de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 3 à 5°C.

En ce qui concerne la partie hydrophobe, on ne peut pas obtenir directement des informations sur les épaisseurs respectives du film d'huile et des chaînes hydrophobes. Néanmoins, deux cas peuvent être considérés. Dans le premier cas, l'huile peut constituer un film interstitiel au milieu de la bicouche d'amphiphile et ni la surface par tête polaire, ni l'épaisseur hydrophobe ne sont alors modifiées. Dans le deuxième cas, l'huile pénètre dans les chaînes hydrophobes et l'épaisseur hydrophobe ainsi que la surface par tête polaire apparente du tensioactif sont modifiées.

A partir de la surface par tête polaire obtenue dans la phase lamellaire du système binaire ($S_0 = 37\text{Å}^2$), on peut calculer la distance de répétition « théorique » correspondant à la formation d'un film d'huile sans modification de la conformation de la chaîne hydrophobe (chaîne fluorée étendue et fonction de jonction soufrée repliée). Elle s'exprime suivant la relation :

$$d_{th} = \frac{2(V_{TA} + \alpha V_E + \beta V_H)}{N_A S_0}$$

Les valeurs des distances expérimentales et théoriques sont reportées sur les figures 41 et 42 pour les différents rapports tensioactif/eau étudiés. Les distances théoriques sont toujours

supérieures aux valeurs expérimentales, suggérant que les molécules de perfluorodécane pénètrent partiellement dans les chaînes hydrophobes. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la surface par tête polaire pour les rapports 5,5 et 7. Il est peu probable que l'huile pénètre jusqu'aux groupes thioéthers. En effet, la molécule de perfluorodécane est très volumineuse (2 cycles perfluorés) et les segments hydrogénés ont, de plus, une très faible affinité pour les chaînes fluorées. L'incorporation de la perfluorodécane est, par conséquent, limitée aux segments fluorés C_6F_{13} .

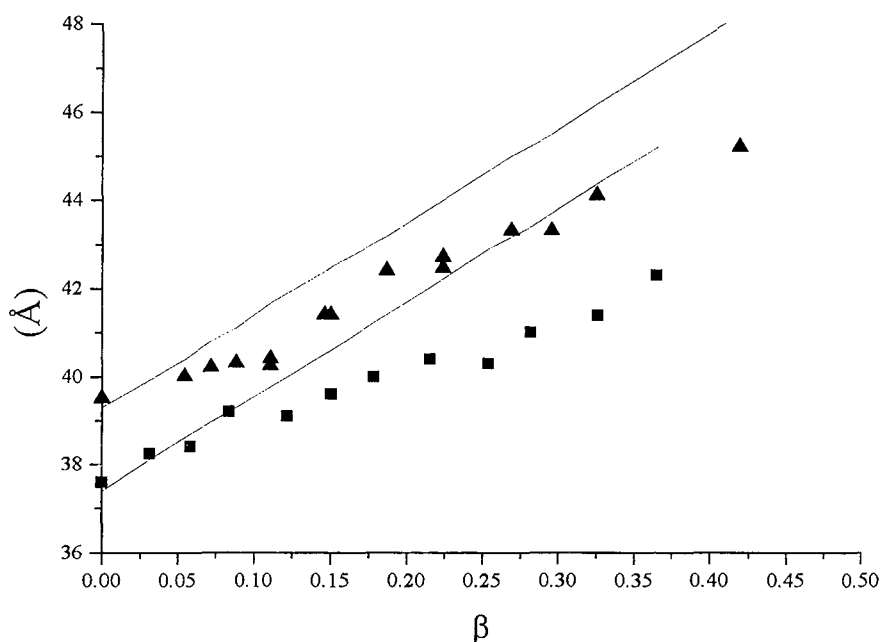


Figure 41. Distances de Bragg expérimentale et calculée dans l'hypothèse de la formation d'un film d'huile pour les rapports tensioactif/eau de 7 (■) et 5,5 (▲).

Pour confirmer cette analyse, nous avons à nouveau pris en compte l'annulation presque totale (<1%) de la raie de deuxième ordre dans les diagrammes de diffraction des phases lamellaires gonflées de perfluorodécane. L'épaisseur hydrophile étant supposée inchangée par rapport aux systèmes binaires, le paramètre L_A est fixé à 4Å . On a fait varier successivement les épaisseurs L_J et L_F des chaînes thioéthers et fluorées, en tenant compte d'une possible incorporation de l'huile dans les chaînes hydrophobes (cf. Annexe 2). Quelle que soit la conformation de cette chaîne, le calcul de l'intensité diffusée par des lamelles infinies, constituées de couches de contrastes différents, montre que la chaîne fluorée doit rester en conformation étendue pour satisfaire à l'annulation de l'intensité de la raie de deuxième ordre.

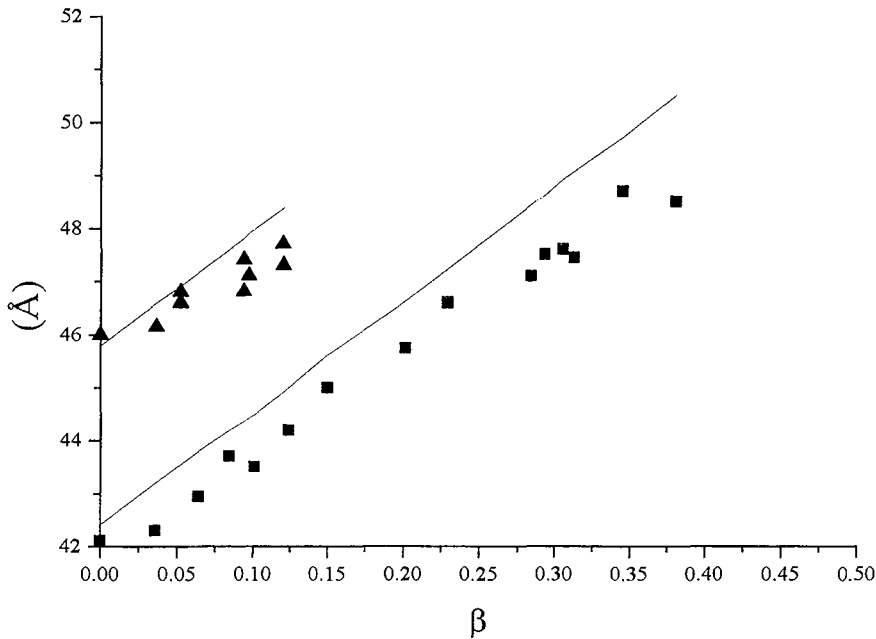


Figure 42. Distances de Bragg expérimentale et calculée dans l'hypothèse de la formation d'un film d'huile pour les rapports tensioactif/eau 4 (■) et 3 (▲).

Quant aux groupes thioéthers, le calcul de l'intensité diffusée montre qu'on obtient un minimum de l'intensité diffusée, que si l'épaisseur L_J est minimale et que la pénétration des molécules de perfluorodécane est limitée aux segments fluorés C_6F_{13} . La conformation des chaînes fluorées étant étendue, la surface par tête polaire du tensioactif est modifiée avec l'incorporation d'huile. Pour les rapports tensioactif/eau 5,5 et 7, l'augmentation continue de la surface par tête polaire indique que la pénétration de la perfluorodécane dans les chaînes hydrophobes est conjointe à la formation du film d'huile. Elle est également en accord avec la légère diminution de l'épaisseur hydrophile (figures 37 et 38). En augmentant la surface par tête polaire, les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes hydrophiles, sans modifier leur conformation repliée, de sorte que l'épaisseur du film d'eau diminue. En revanche, pour les plus faibles rapports (3 et 4), la surface par tête polaire augmente un peu (de 37 à 38\AA^2) puis reste constante (figures 39 et 40) au fur et à mesure de la solubilisation de la PFD. Il y a déjà une légère pénétration de l'huile dans les chaînes et formation d'un film d'huile, qui se gonfle avec l'addition d'huile supplémentaire sans modifier la surface par tête polaire. L'épaisseur du film ainsi constitué est déduite de la relation :

$$L_H = d_B - 2L_B$$

où L_B est l'épaisseur des chaînes hydrophobes $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4$, déterminée à partir des calculs de l'intensité diffusée. Dans le tableau 7 sont reportées les valeurs des épaisseurs maximales du film d'huile.

Rapport tensioactif/eau	3	4	5,5	7
β_{max}	0,12	0,38	0,42	0,36
L_H (Å)	2,2	6,8	6,7	5,8

Tableau 7. Epaisseur maximale du film d'huile en fonction de la composition.

Le gonflement de la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau par la perfluorodécane se fait essentiellement par formation d'un film interstitiel d'huile, dont l'épaisseur maximale atteint 7Å. Les chaînes fluorées restent en conformation étendue, tandis que les groupes thioéthers conservent une conformation repliée. La pénétration de l'huile dans les chaînes hydrophobes est partielle et concerne surtout le domaine de phase lamellaire le plus concentré en tensioactif. Dans ce cas, la pénétration de l'huile est continue, tandis que dans le domaine de la phase lamellaire le plus dilué, seules les premières molécules pénètrent dans les chaînes hydrophobes et l'addition d'huile supplémentaire gonfle le film interstitiel.

III. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE CUBIQUE

Les phases cubiques présentent des clichés de diffraction complexes. Les anneaux (ou tâches) de diffraction ne correspondent plus simplement à la répétition de plans homogènes comme dans la phase lamellaire, mais à différentes coupes dans la maille cubique. Nous avons étudié les phases cubiques formées en système binaire $C^F_6\Sigma E_2$ /eau et $C^F_6CH_2E_3$ /eau ainsi qu'en système ternaire $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD, en utilisant les modèles ICR et IPMS.

1. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$

Le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$ forme dans l'eau une phase cubique sur un grand domaine de concentration et de température. Les deux clichés et diagrammes de diffraction des figures 40 et 41 présentent des indexations différentes (cf. Annexe 4).

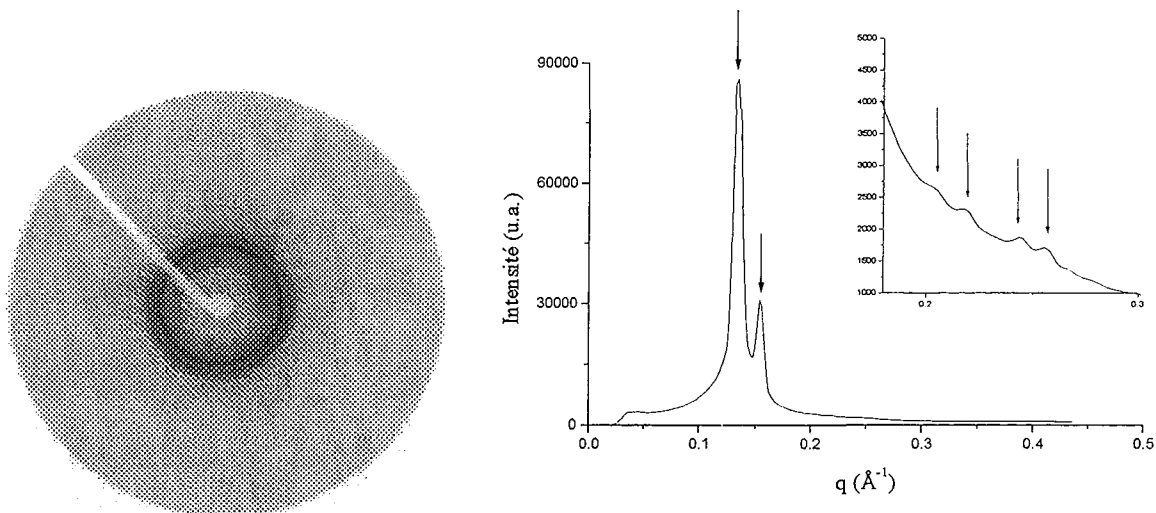


Figure 40. Cliché et diagramme de diffraction à 38°C de la phase cubique du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau pour un échantillon à 76% en tensioactif.

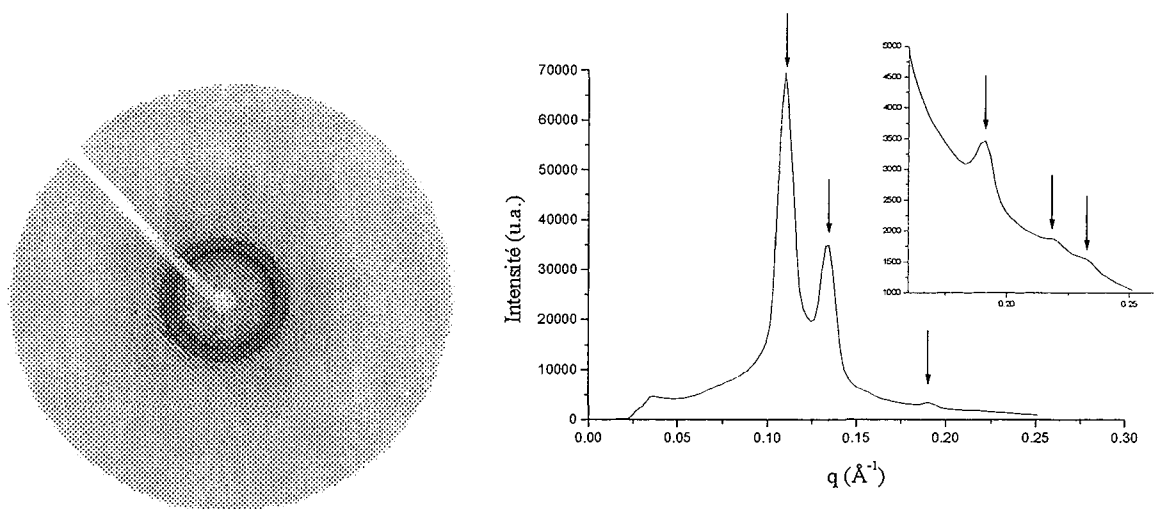


Figure 41. Cliché et diagrammes de diffraction à 42°C de la phase cubique du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau pour un échantillon à 72% en tensioactif.

Sur la figure 40, les rapports des distances de répétition $(1, \sqrt{\frac{4}{3}}, \sqrt{\frac{7}{3}}, \sqrt{\frac{8}{3}}, \sqrt{\frac{10}{3}}, \sqrt{\frac{11}{3}})$ sont caractéristiques du groupe d'espace $Ia3d$, tandis qu'ils correspondent, sur la figure 41, au groupe d'espace $Pn3m$ $(1, \sqrt{\frac{3}{2}}, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4})$. Ainsi, dans la zone cubique, nous avons identifié deux domaines présentant des clichés de diffraction différents. Ces deux domaines sont séparés, sur le diagramme de phase de la figure 42, par un trait pointillé. En dessous de cette limite, la maille possède la symétrie du groupe d'espace $Ia3d$, alors qu'elle possède la symétrie du groupe d'espace $Pn3m$ aux plus fortes températures.

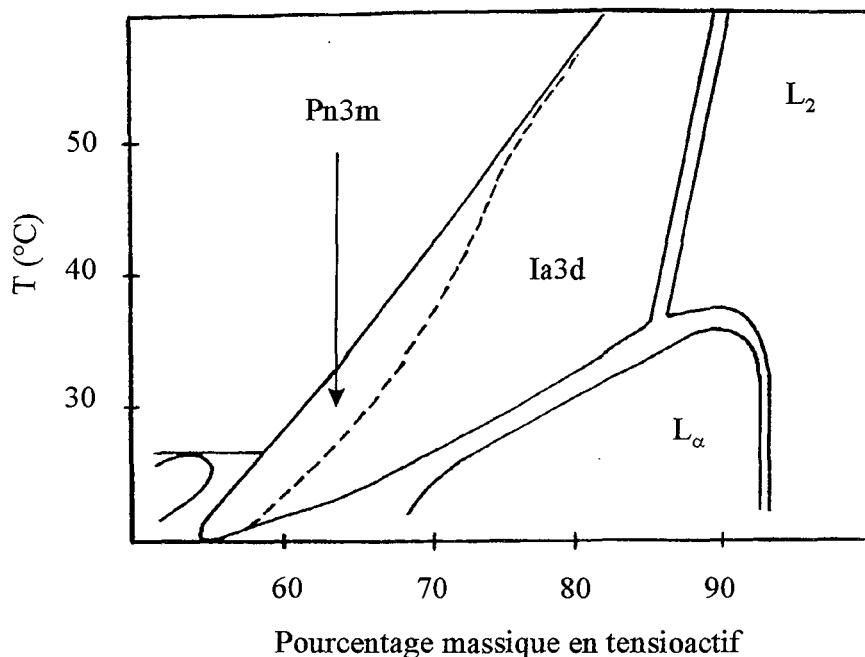


Figure 42. Diagramme de phase partiel du système $C_6\Sigma E_2$ /eau.

A partir des distances de répétition déduites des diagrammes de diffraction, les paramètres de maille peuvent être calculés suivant la relation :

$$a = d[hkl] \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

où $d[hkl]$ correspond au plan de répétition d'indice hkl (cf. Annexe 4). Les valeurs expérimentales des distances de répétition sont données dans l'annexe 5. La figure 43 montre l'effet de l'addition d'eau sur le paramètre (a) des mailles Ia3d et Pn3m, en fonction du nombre α de molécules d'eau par molécule de tensioactif.

Pour déterminer les paramètres structuraux des structures cubiques, nous avons considéré les deux modèles de maille cubique (cf. page 13). Pour mémoire, rappelons que le modèle ICR décrit la structure en terme de canaux⁴⁸, tandis que le modèle IPMS décrit la structure en terme de bicouches localisées sur une surface minimale⁵². Sur la figure 44a, on observe la surface minimale G et sur la figure 44b la façon dont la bicouche de tensioactif drapait la surface minimale¹²⁷. Les structures Ia3d et Pn3m dans le modèle ICR sont représentées sur la figure 45. Dans le cas de la structure Ia3d, les distances d_{hkl} donnant lieu à un phénomène de diffraction constructif^{48,128,129} sont indiquées sur la figure 45a.

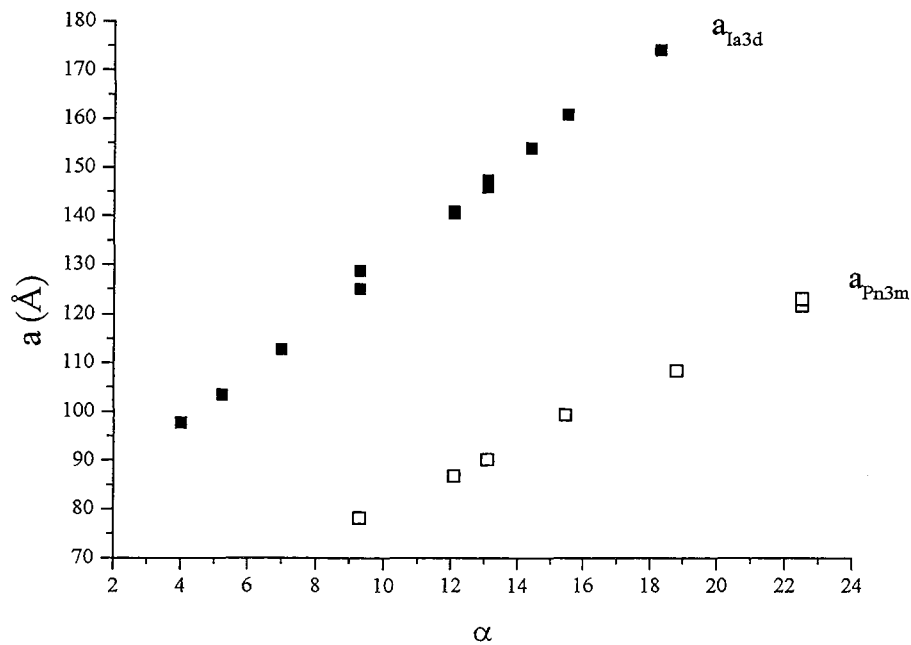


Figure 43. Système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau : dimension des mailles Ia3d et Pn3m en fonction de la composition (α).

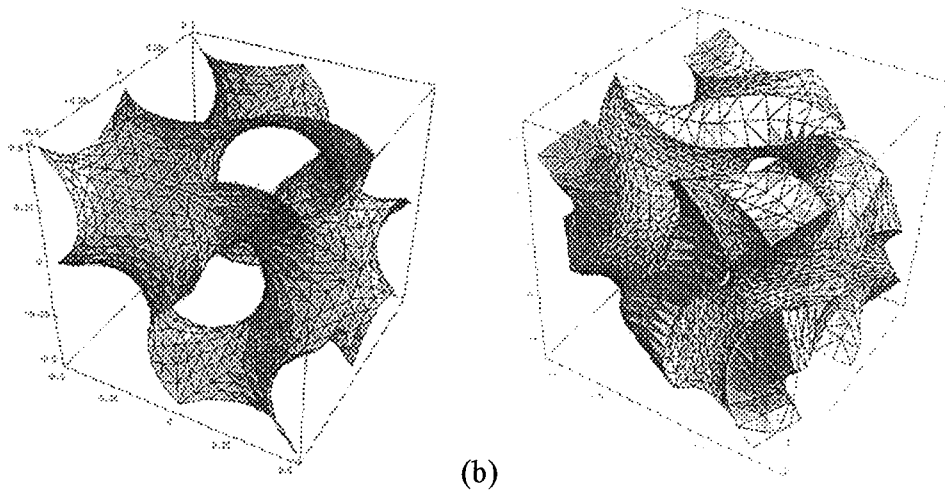


Figure 44. (a) Surface minimale G associée au groupe d'espace Ia3d et (b) Recouvrement de la surface minimale par la bicouche de tensioactif¹²⁷.

Modèle ICR

Dans le modèle ICR, la détermination des dimensions des tubes (rayon R et longueur L) ainsi que les paramètres associés au tensioactif (surface par tête polaire S et épaisseur L_B) se fait à l'aide des équations données dans le tableau 9.

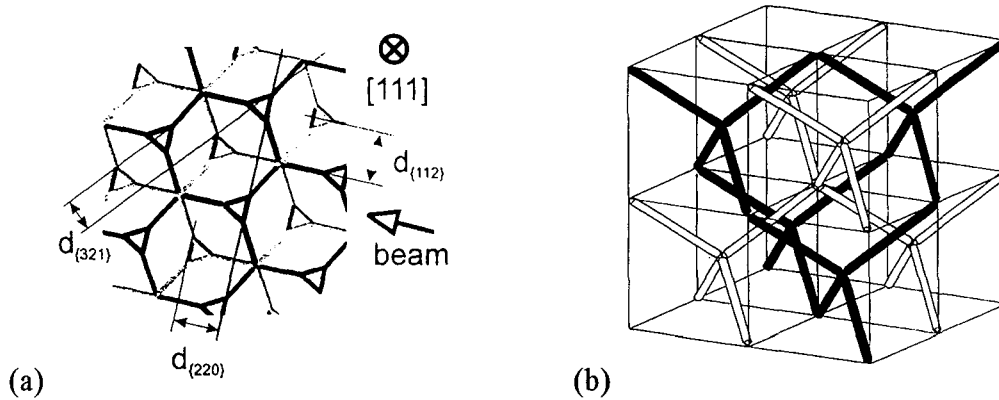


Figure 45. Structures Ia3d¹²⁹ (a) et Pn3m (b) dans le modèle ICR.

Le rayon R des tubes correspond à l'épaisseur hydrophile (chaînes et film d'eau) et la longueur L correspond à la distance entre deux nœuds. Les notations N, α , R_t et (k_v , k_s) désignent respectivement le nombre de canaux par maille, le nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif, le rayon total et deux constantes caractéristiques de chaque structure. Les valeurs de k_v et k_s pour chaque structure ont été déterminées par Luzzati¹³⁰ pour la structure Ia3d et par Gambacorta¹³¹ pour la structure Pn3m.

Structure Ia3d	Structure Pn3m	Paramètre déduit
$L_I = a_I / \sqrt{8}$	$L_P = a_P \sqrt{3} / 2$	L
$\frac{V_A + \alpha V_E}{V_{TA} + \alpha V_E} = \frac{\pi R^2 L (1 - k_v R / L)}{a^3 / N}$		R
$k_v = 0,49$	$k_v = 0,779$	
$N = 24$	$N = 4$	
$S = \frac{2(V_A + \alpha V_E)(1 - k_v R / L)}{RN_A(1 - k_s R / L)}$		S
$k_s = 0,735$	$k_s = 1,169$	
$N\pi R_t^2 L (1 - k_v R_t / L) = a^3$		L_B
$L_B = R_t - R$		

Tableau 9. Détermination des paramètres structuraux des structures Ia3d et Pn3m avec le modèle ICR^{130,131}. D'après nos calculs, la valeur de k_s , donnée dans la littérature¹³¹ est

erronée, elle vaut $1,169$ ($k_s = \frac{3\sqrt{3}}{\pi} \tan \beta$ avec β égal à $35,25^\circ$).

Le domaine de la phase cubique s'étend sur une large gamme de concentrations (55 à 88%), qui nécessite de comparer les structures à des températures différentes. L'expérience montre

que la distance de répétition n'est que faiblement dépendante de la température. Par exemple, pour un échantillon à 82% de tensioactif, la distance de répétition d_{211} de la structure Ia3d varie de 45,2 à 43,9Å entre 33 et 57°C, soit une diminution de seulement 3%. Par conséquent, nous avons négligé l'effet de la température pour comparer l'évolution des structures en fonction de la composition.

La variation des dimensions des tubes (rayon R et longueur L) en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif, est représentée sur la figure 46 pour les deux structures Ia3d et Pn3m.

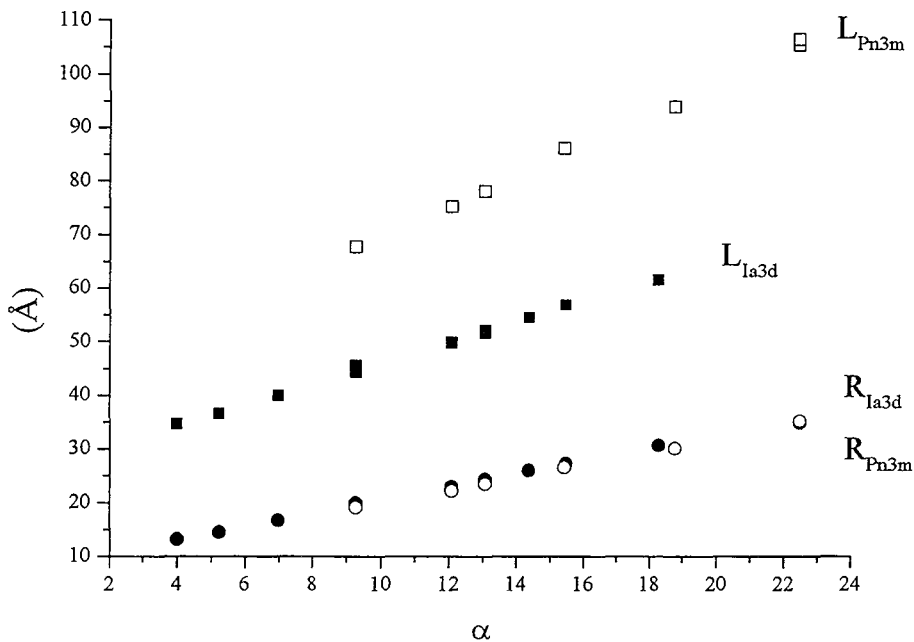


Figure 46. Dimensions des tubes des structures Ia3d et Pn3m du modèle ICR dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau.

Les rayons des tubes sont identiques dans les deux structures, tandis que les longueurs diffèrent d'un facteur presque égal à 1,6. Dans la structure Ia3d, le rapport L/R vaut environ 2, c'est-à-dire que la longueur est égale au diamètre. Ce facteur 2 a déjà été obtenue avec des phases cubiques à base de tensioactif hydrogéné et de lipides²⁹. Ce rapport peut être calculé théoriquement en réécrivant la deuxième relation du tableau 9 sous la forme :

$$\frac{V_A + \alpha V_E}{V_{TA} + \alpha V_E} = k^3 N \pi \left(1 - k_V \frac{R}{L}\right) \left(\frac{R}{L}\right)^2$$

où k correspond à $\sqrt{8}$ et $\frac{\sqrt{3}}{2}$ pour les structures Ia3d et Pn3m respectivement. On peut alors déduire les valeurs du rapport R/L pour chaque valeur de α sur l'ensemble du domaine de la phase cubique. Le rapport varie de 0,41 à 0,53, soit en moyenne 0,5.

Dans la structure Pn3m, la longueur est environ 3,5 fois plus grande que le rayon et les valeurs théoriques du rapport L/R évoluent de 2,9 à 4, soit en moyenne un facteur 3,5. Le rapport R/L du modèle ICR est, par conséquent, une donnée intrinsèque de chaque structure.

La représentation de la structure Ia3d de la figure 44, sous forme d'un réseau de tubes, n'est donc pas correcte, la longueur des canaux devant être égale à leur diamètre. La structure doit être vue plutôt comme une association de goulots. La représentation de la structure Pn3m est, en revanche, plus réaliste car la longueur des tubes est bien supérieure à leur diamètre.

Les paramètres S et L_B , en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif, sont représentés sur la figure 47 pour les deux structures Ia3d et Pn3m.

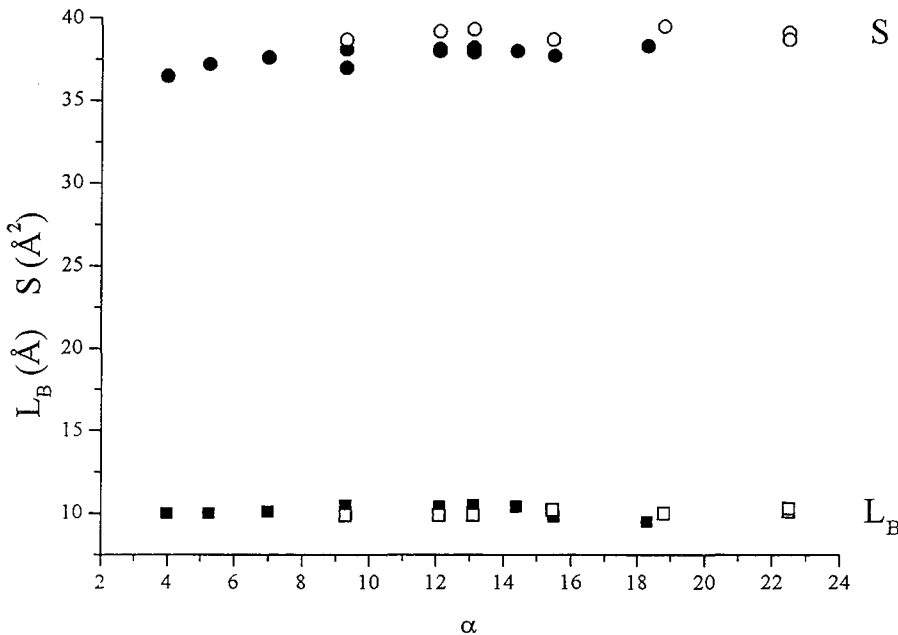


Figure 47. Modèle ICR : épaisseur hydrophobe et surface par tête polaire dans les structures Ia3d (symboles pleins) et Pn3m (symboles vides) du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau.

L'épaisseur hydrophobe et la surface par tête polaire ne dépendent pratiquement de l'incorporation d'eau dans chaque domaine cubique ($L_B = 10,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ et $S = 37,7 \pm 1 \text{ \AA}^2$ pour la structure Ia3d et $L_B = 10,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$ et $S = 39,0 \pm 1 \text{ \AA}^2$ pour la structure Pn3m). Quand on passe

d'une structure à l'autre, on observe une légère modification de la surface par tête polaire, sur laquelle nous reviendrons en comparant les résultats obtenus avec les deux modèles.

Les seules données du diagramme de diffraction ne nous permettent pas d'effectuer une analyse plus fine, en particulier sur l'effet de l'addition de l'eau sur les têtes polaires. En revanche, les spectroscopies de vibration permettent de caractériser la modification du nombre de conformations gauche dans les chaînes oxyéthyléniques¹²⁰. Suivant cette approche, nous apportons des informations sur les conformations des chaînes hydrophiles à partir des spectres de diffusion Raman, dont l'analyse est reportée dans la partie A.V, page 112.

Modèle IPMS

Le deuxième modèle permettant de décrire la structure cubique, repose sur la connaissance des paramètres de la surface minimale sur laquelle se positionne la bicouche. On appelle χ la caractéristique d'Euler et C l'aire, sans dimension, de la surface minimale^{52,53}. Chaque couple (χ , C) définit une surface : (-8, 3,091) pour la surface G de groupe d'espace Ia3d et (-2, 1,919) pour la surface D associée au groupe d'espace Pn3m. Le modèle en surface permet de définir les paramètres structuraux à partir de la seule connaissance du paramètre de maille. De la même manière que pour le modèle ICR, on peut écrire que le volume hydrophobe (Φ_B) est réparti autour de la surface minimale et occupe de part et d'autre une épaisseur L_B qui vérifie¹³² :

$$\Phi_B = 2C \frac{L_B}{a} + \frac{2\pi\chi}{3C} \left(\frac{L_B}{a} \right)^2.$$

L'aire de la surface parallèle à la surface minimale, dépend de la distance l les séparant. Elle s'écrit :

$$A = A_0 + 4\pi\chi l^2 \text{ avec } A_0 = 2Ca^2.$$

L'aire interfaciale mesurée à l'interface polaire/apolaire, soit à une distance L_B de la surface minimale, s'exprime par :

$$S = \frac{AV_B}{N_A \Phi_B a^3} = \frac{(A_0 + 4\pi\chi L_B^2)V_B}{N_A \Phi_B a^3}.$$

A partir des résultats expérimentaux de la figure 43, nous avons déduit, suivant ce modèle, les paramètres L_B et S. Les résultats de la figure 48 montrent que la surface par tête polaire et l'épaisseur hydrophobe sont constantes avec l'addition d'eau. Dans la structure Ia3d, elles valent respectivement $36,9 \pm 1 \text{ \AA}^2$ et $10,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$ et dans la structure Pn3m, on obtient $S = 37,1 \pm 1 \text{ \AA}^2$ et $L_B = 10,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Comparativement au modèle ICR, les valeurs des surfaces par

tête polaire dans le modèle IPMS sont légèrement inférieures et aucune différence n'apparaît entre les valeurs des deux structures Ia3d et Pn3m. Ces observations sont discutées dans le paragraphe 3 page 87.

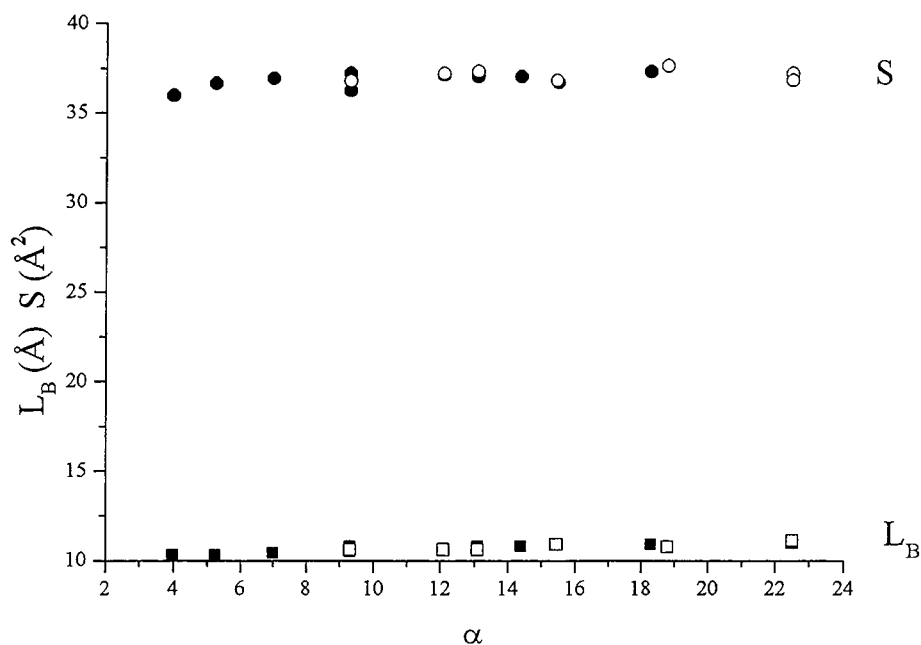


Figure 48. Modèle IPMS : épaisseur hydrophobe et surface par tête polaire dans les structures Ia3d (symboles pleins) et Pn3m (symboles vides) pour le système $C^F_6\Sigma E_2/eau$.

2. Système $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_3OH/H_2O$

La caractérisation du domaine cubique du système $C^F_6CH_2E_3/eau$ par la diffraction des rayons X aux petits angles α , ici aussi, mis en évidence l'existence de deux groupes d'espace Ia3d et Pn3m. Le diagramme de phase est présenté sur la figure 49. Les traits en pointillé séparent le domaine cubique en deux régions, l'une de structure Pn3m pour les fractions en tensioactif les plus faibles et l'autre de structure Ia3d pour les fractions en tensioactif les plus concentrées. La figure 50, représentant les paramètres de maille en fonction de la quantité d'eau incorporée, met en évidence le gonflement des mailles. Comme précédemment, nous avons caractérisé chaque structure à l'aide des modèles ICR et IPMS.

Modèle ICR

Les figures 51 et 52 présentent, dans le cas du modèle ICR, les dimensions des canaux et les paramètres structuraux du film amphiphile pour les structures Ia3d et Pn3m.

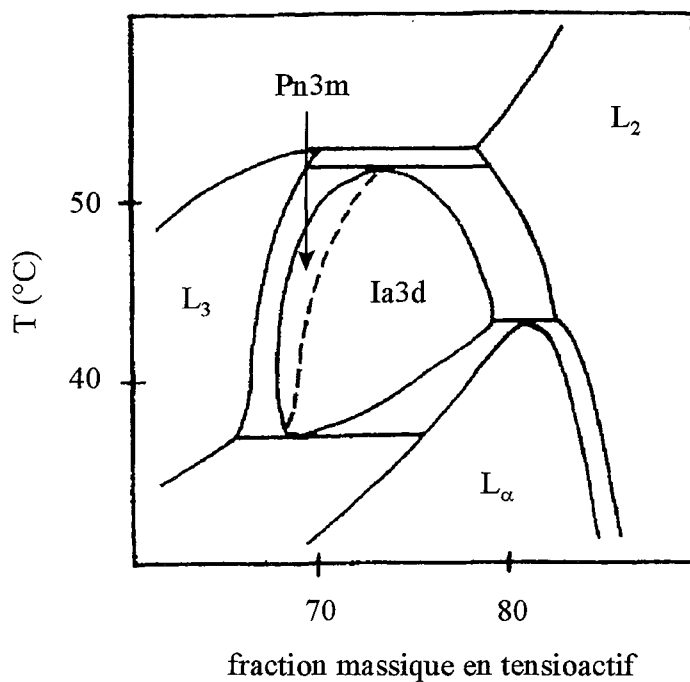


Figure 49. Diagramme de phase partiel du système $C_6^FCH_2E_3$ /eau.

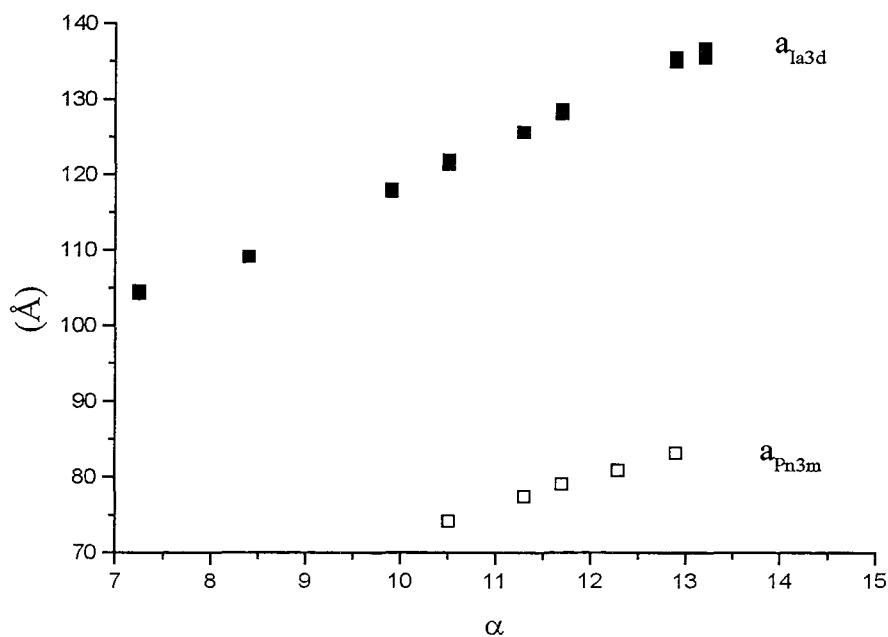


Figure 50. Paramètres de maille a_{Ia3d} et a_{Pn3m} des structures Ia3d et Pn3m en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif pour le système $C_6^FCH_2E_3$ /eau.

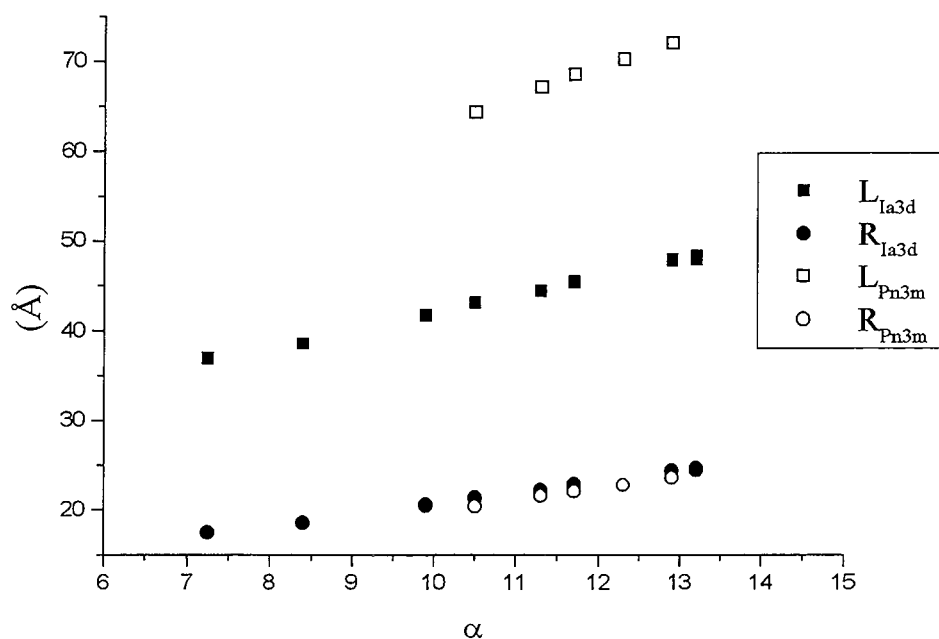


Figure 51. Modèle ICR : dimensions des canaux des structures Ia3d et Pn3m en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif pour le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau.

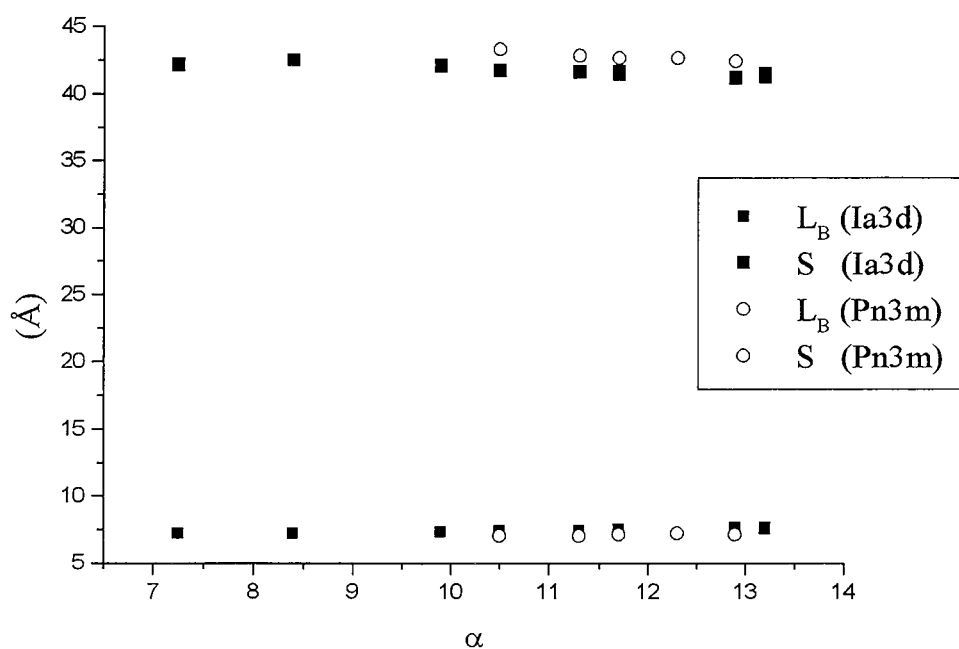


Figure 52. Modèle ICR : épaisseur hydrophobe et surface par tête polaire en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif pour le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau.

L'incorporation d'eau n'induit pas de modification de l'épaisseur hydrophobe ($L_B = 7,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ dans la structure Ia3d et $L_B = 7,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ dans la structure Pn3m), ni de la surface par tête polaire ($S_{\text{Ia3d}} = 41,7 \pm 1 \text{ \AA}^2$ et $S_{\text{Pn3m}} = 42,7 \pm 1 \text{ \AA}^2$). En revanche, les canaux se gonflent d'eau et leur longueur croît.

Le comportement de la phase cubique du système $\text{C}^{\text{F}}_6\text{CH}_2\text{E}_3/\text{eau}$ vis-à-vis de la dilution est finalement très analogue à celui de la phase cubique du système $\text{C}^{\text{F}}_6\Sigma\text{E}_2/\text{eau}$. Les rayons des tubes des deux structures Ia3d et Pn3m sont identiques, tandis que leurs longueurs sont différentes.

Modèle IPMS

Les valeurs des paramètres du film amphiphile dans le cas du modèle IPMS (figure 53) sont cohérentes avec celles déterminées à l'aide du modèle ICR (figure 52). On obtient ici $L_B = 7,6 \text{ \AA}$ et $S = 40,6 \text{ \AA}^2$ dans les deux structures. On constate, comme dans le système $\text{C}^{\text{F}}_6\Sigma\text{E}_2/\text{eau}$, aucune modification de la surface par tête polaire, quand on passe de la structure Ia3d vers la structure Pn3m à l'aide du modèle IPMS, tandis que les résultats obtenus avec le modèle ICR indique une augmentation de la surface par tête polaire. Ces résultats sont discutés en relation avec la structure locale des deux modèles.

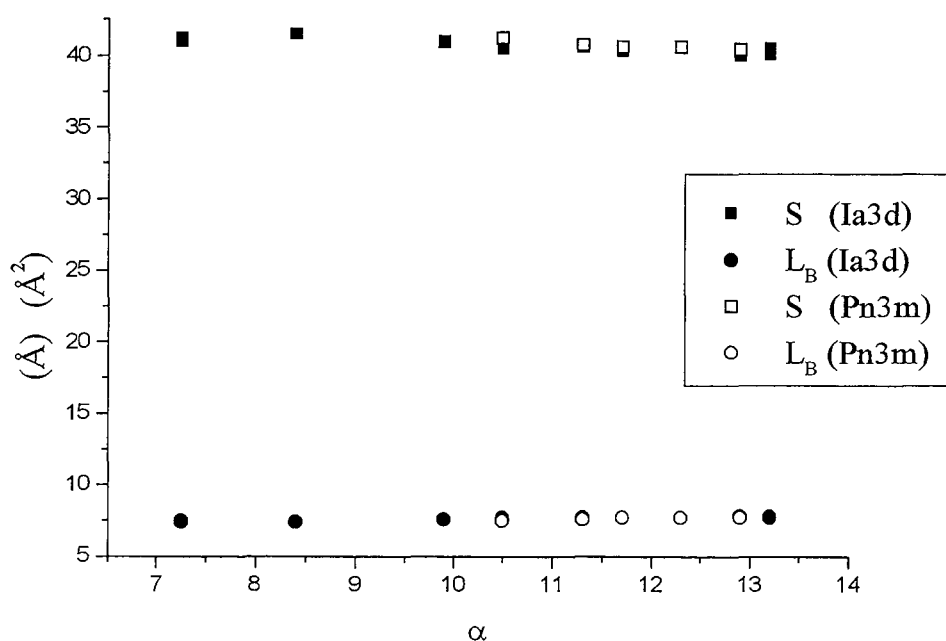


Figure 53. Modèle IPMS : épaisseur hydrophobe et surface par tête polaire du tensioactif $\text{C}^{\text{F}}_6\text{CH}_2\text{E}_3$ dans la phase cubique en fonction du nombre de molécules d'eau par molécule de tensioactif pour le système $\text{C}^{\text{F}}_6\text{CH}_2\text{E}_3/\text{eau}$.

3. Comparaison des modèles ICR et IPMS

Dans les deux systèmes $C^F_6CH_2E_3$ /eau et $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, les résultats obtenus à l'aide des modèles IPMS et ICR sont en bon accord pour décrire les caractéristiques structurales du film interfacial : la surface par tête polaire et l'épaisseur hydrophobe sont constantes dans chaque domaine de la phase cubique. Toutefois, on constate qu'avec le modèle ICR, les valeurs sont légèrement modifiées lorsque l'on passe de la structure Ia3d à la structure Pn3m, tandis qu'aucune discontinuité n'est observée avec les valeurs déduites du modèle IPMS. Pour expliquer ces différences, il faut considérer la structure locale de chaque modèle. Le modèle ICR suppose des tubes identiques, de même longueur et de même rayon. Un nœud du réseau de symétrie Ia3d est représenté sur la figure 54. L'épaisseur de la chaîne hydrophobe, ne peut être, dans ce cas, constante¹³³ et la valeur obtenue de l'épaisseur hydrophobe est une valeur moyenne. Les discontinuités aux nœuds des réseaux Ia3d et Pn3m n'étant pas identiques (connexion 3 à 3 et 4 à 4 respectivement), le calcul donne, par conséquent, des valeurs moyennes différentes pour les deux structures.

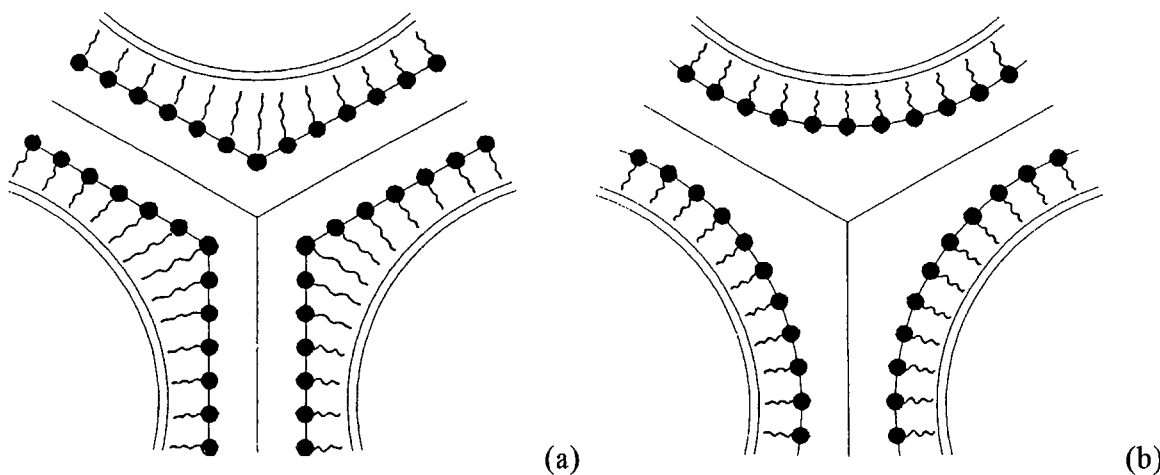


Figure 54. Epaisseurs des films d'eau et des chaînes hydrophobes aux nœuds de la structure Ia3d dans les modèles ICR (a) et IPMS (b).

Au contraire, le modèle IPMS se base sur une épaisseur hydrophobe homogène le long de la bicouche, l'eau occupant alors tout l'espace disponible entre les bicouches (figure 54b). Pour comparer les épaisseurs hydrophobes, il est donc préférable de considérer le modèle IPMS. Le calcul a montré, par ailleurs, à partir des résultats expérimentaux, que ces épaisseurs hydrophobes sont identiques sur les surfaces D et G.

A partir de ce résultat, on peut tenter d'établir la conformation de la chaîne hydrophobe. Pour les systèmes $C^F_6CH_2E_3/eau$ et $C^F_6\Sigma E_2/eau$, les épaisseurs hydrophobes dans le domaine cubique valent respectivement 10,1 et 7,4Å. Elles sont légèrement inférieures à celles obtenues dans la phase lamellaire (11,6 et 7,9Å). Comme il n'y a pas de raison pour que l'axe moléculaire ne corresponde pas à la normale à la surface en chaque point (figure 55a), la diminution de l'épaisseur hydrophobe tire son origine de la courbure de la surface. L'épaisseur étant constante de part et d'autre de la surface, la courbure de cette dernière implique des compacités différentes entre les molécules situées à l'extérieur ou à l'intérieur de la courbure (figure 55a). Dans ces conditions, les conformations des chaînes seraient différentes de part et d'autre de la surface et la valeur calculée serait une moyenne. Cette hypothèse est pourtant difficile à accepter car elle implique qu'il existe autant de conformations que d'états de courbure, afin d'obtenir une épaisseur homogène. On peut, en revanche, envisager que les molécules sont interdigitées. Suivant cette hypothèse, les espaces créés au niveau de l'épaisseur hydrophobe par la courbure de la surface, sont comblés par les groupes terminaux des molécules situées à l'opposé de la surface (figure 55b). L'épaisseur calculée est alors une valeur apparente, la molécule conservant sa conformation, c'est-à-dire celle adoptée dans la phase lamellaire, qui correspond, dans le système $C^F_6\Sigma E_2/eau$, à une surface par tête polaire de 37Å^2 et à une épaisseur de 11,6Å. Nous reviendrons dans la partie A.V page 112 sur la légère augmentation de la surface par tête polaire (de $39,4$ à $40,6\text{Å}^2$), observée dans le système $C^F_6CH_2E_3/eau$, en passant de la phase lamellaire à la phase cubique.

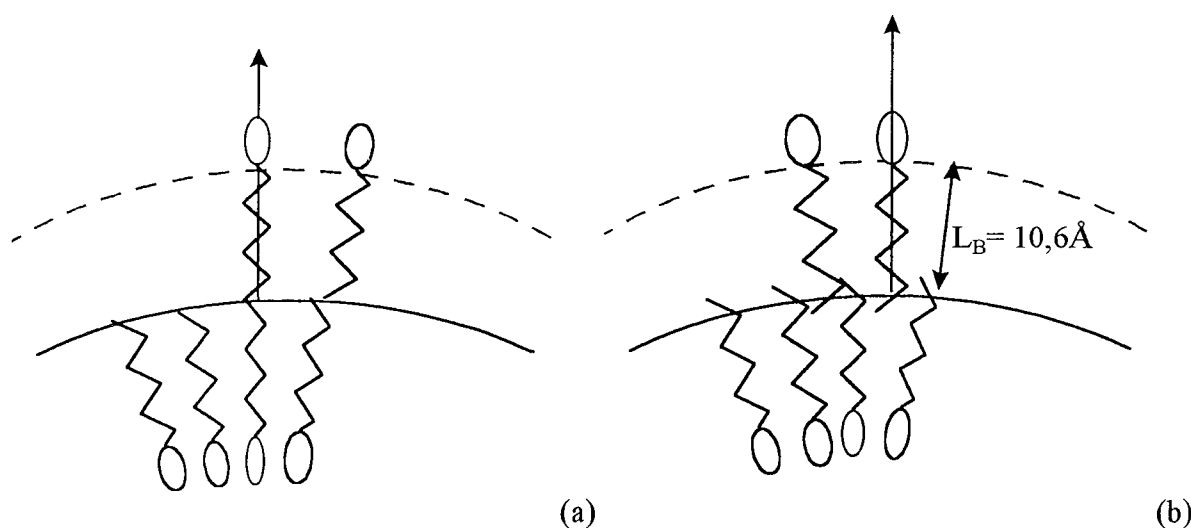


Figure 55. Etat des chaînes sur la surface minimale courbée, posées sur la surface (a) et interdigitées (b).

En outre, les structures cubiques de groupe d'espace Ia3d ou Pn3m ne doivent pas être vues de manière statique. En effet, les clichés de diffraction des phases cubiques de composition 55 à 65% de tensioactif, c'est-à-dire obtenus dans le domaine le plus dilué, présentent des halos de diffusion entre les raies de Bragg d'une même famille de plan hkl. D'après Clerc et Rançon^{128,134}, ils traduisent des fluctuations dynamiques de la structure qui peuvent être apparentés à des modes collectifs de déformation des labyrinthes. En terme de surfaces minimales, on peut traduire ce phénomène de déformations des labyrinthes comme des ondulations de la bicouche.

Finalemment, malgré des différences de conception, les calculs montrent une bonne cohérence dans les résultats entre les modèles ICR et IPMS. Cependant, nous retiendrons que les surfaces minimales, bien que plus complexes à représenter, s'avèrent plus compatibles pour décrire les structures cubiques avec des bicouches homogènes.

4. Système $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O/C_{10}F_{18}$

Pour étudier la solubilisation d'huile dans les structures cubiques, nous avons déterminé les distances de répétition à différentes températures dans tout le domaine de phase cubique. Comme dans le système binaire, nous avons constaté que les distances de répétition ne varient que très peu avec la température. Par exemple, pour un rapport tensioactif/eau de 3 et un pourcentage en huile de 10%, la distance de répétition diminue de 55,3 à 54,6Å, lorsque la température augmente de 10 à 25°C. Nous avons donc considéré que l'on pouvait négliger l'effet de la température. Nous avons identifié, à nouveau, dans le domaine cubique, les deux groupes d'espace Ia3d et Pn3m. Pour les échantillons dont le rapport tensioactif/eau est supérieure ou égal à 4, la structure Ia3d décrit la phase cubique sur tout le domaine de température. Pour les rapports plus faibles, la structure Ia3d décrit seulement le domaine peu concentré en huile, le reste du domaine est dominé par la structure Pn3m.

Nous étudions, dans un premier temps, la structure Ia3d à l'aide des modèles ICR et IPMS puis nous comparons les résultats avec ceux de la structure Pn3m.

a. Structure Ia3d

L'incorporation de l'huile dans la structure Ia3d se traduit par une augmentation du paramètre de maille, quel que soit le rapport tensioactif/eau (figure 56). A partir de ces données expérimentales, les dimensions des tubes et les paramètres structuraux du film de

tensioactif sont déduits à l'aide des deux modèles ICR et IPMS, suivant les relations présentées page 79 et 82, en associant le terme βV_H au terme relatif à la partie hydrophobe du tensioactif et en notant L_{BH} l'épaisseur hydrophobe en présence d'huile. Pour le rapport eau/tensioactif de 0,80, qui permet d'incorporer jusqu'à 22% d'huile, le tableau 8 regroupe les valeurs des épaisseurs hydrophobes et des surfaces par tête polaire calculées suivant les deux modèles ICR et IPMS.

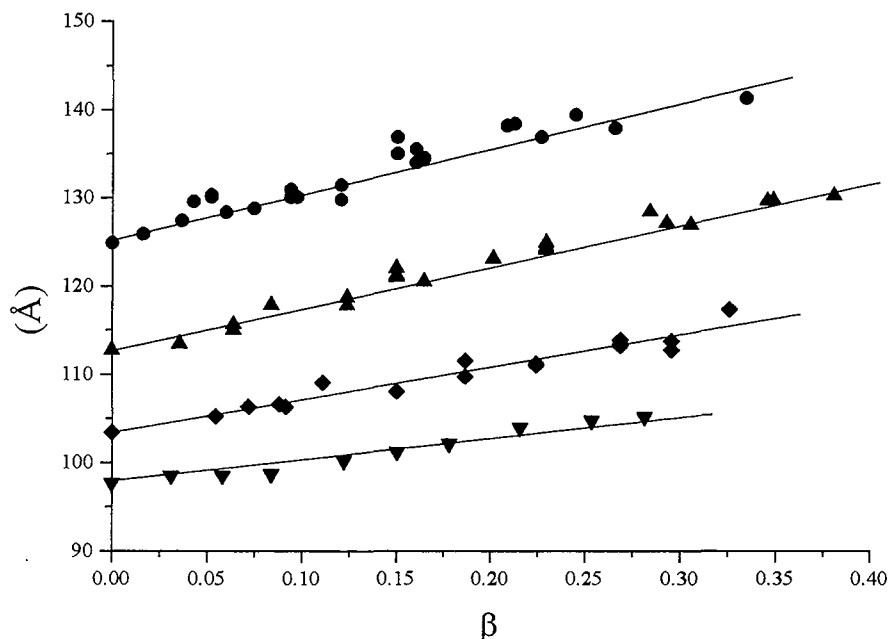


Figure 56. Dimension de la maille Ia3d en fonction de β , dans le système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau/PFD pour les rapports tensioactif/eau 7 (∇), 5,5 (\diamond), 4 (\blacktriangle) et 3 (\bullet).

% d'huile	0	4,4	8,2	12,6	17,4	19,9	21,5
L_{BH} (ICR)	10,1	10,5	11,1	11,8	12,6	13,1	13,4
L_{BH} (IPMS)	10,4	10,8	11,4	12,1	13,0	13,5	13,7
S (ICR)	37,6	38,0	37,6	37,6	37,1	36,9	37,1
S (IPMS)	36,9	37,3	36,9	36,9	36,5	36,3	36,5

Tableau 8. Phase cubique : épaisseur hydrophobe et surface par tête polaire calculées suivant les deux modèles ICR et IPMS (tensioactif/eau = 4).

Les valeurs obtenues sont tout à fait comparables. Le modèle IPMS donne systématiquement des valeurs de surface par tête polaire inférieures de 0,6 à 1\AA^2 , comme dans le système binaire

(figures 47, 48 et 52, 53). Bien que le modèle IPMS soit le plus adéquate pour une description des phases cubiques, nous avons considéré le modèle ICR, afin de connaître l'effet de l'incorporation de l'huile à la fois sur les chaînes hydrophobes et sur les dimensions des canaux aqueux. Les valeurs des dimensions des tubes (longueur L et le rayon R) calculés selon le modèle ICR, sont reportées sur les figures 57 et 58, tandis que la variation de l'épaisseur hydrophobe, calculée à l'aide du modèle IPMS, est observée sur la figure 59. Au fur et à mesure de l'incorporation de l'huile dans la structure Ia3d, la longueur des tubes augmente tandis que le rayon hydrophile reste pratiquement constant. En outre, l'épaisseur hydrophobe augmente tandis que la surface par tête polaire reste constante (les valeurs oscillent entre $36,0$ et $37,5 \text{ \AA}^2$).

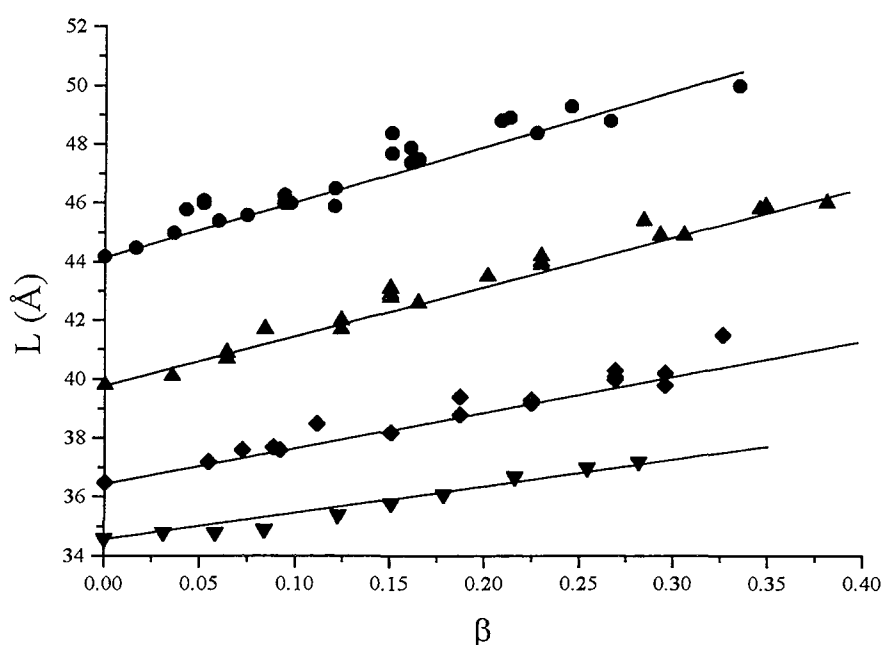


Figure 57. Longueur des tubes de la maille Ia3d dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD en fonction de β pour les rapports tensioactif/eau 7 (▼), 5,5 (◆), 4 (▲) et 3 (●).

La surface par tête polaire n'étant pas modifiée au cours de l'addition d'huile, la perfluorodécane s'incorpore dans la phase cubique en formant un film interstitiel au milieu de la bicouche de tensioactif. Par conséquent, les chaînes de tensioactif restent dans la même conformation que dans le système binaire et l'augmentation de l'épaisseur hydrophobe correspond à la formation du film d'huile, qui atteint une épaisseur maximale de 3 \AA . Cette valeur est faible au regard de la taille de la molécule de perfluorodécane et l'épaisseur du film est inférieure à celle obtenue dans la phase lamellaire (7 \AA).

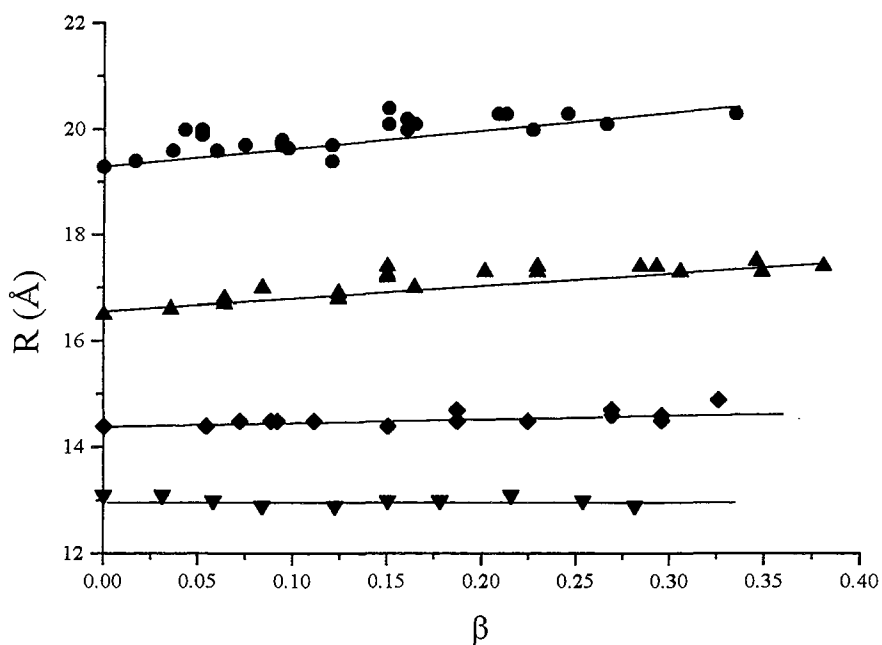


Figure 58. Rayon des tubes de la maille Ia3d dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD en fonction de β pour les rapports tensioactif/eau 7 (▼), 5,5 (◆), 4 (▲) et 3 (●).

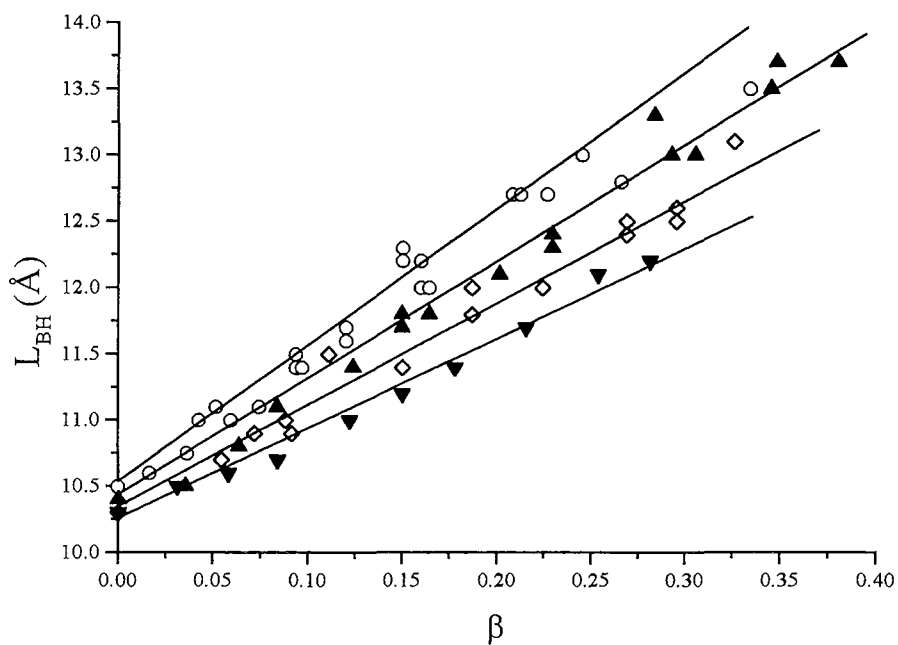


Figure 59. Epaisseurs hydrophobes dans la maille Ia3d du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD en fonction de β pour les rapports tensioactif/eau 7 (▼), 5,5 (◇), 4 (▲) et 3 (○).

Cette diminution peut s'expliquer car, dans la phase cubique, la courbure de la surface sur laquelle les molécules de tensioactif sont positionnées, est non nulle (figure 55). Les molécules de tensioactif, qui sont légèrement interdigitées dans le système binaire, se séparent pour incorporer l'huile et les espaces liées à la courbure sont alors comblés par les molécules de perfluorodécane, conduisant ainsi à un amincissement du film. La figure 59 montre, de plus, que pour un rapport huile/tensioactif donné (β constant), l'épaisseur du film d'huile dépend du rapport tensioactif/eau. Il est d'autant plus épais que le rapport tensioactif/eau est faible, c'est-à-dire que le film d'eau est plus mince. Cette observation peut être corrélée avec la diminution de la courbure du film amphiphile quand le rapport tensioactif/eau décroît.

b. Structure $Pn3m$

Dans la structure $Pn3m$, on observe, avec l'incorporation de la perfluorodécane, la même augmentation du paramètre de maille (figure 60).

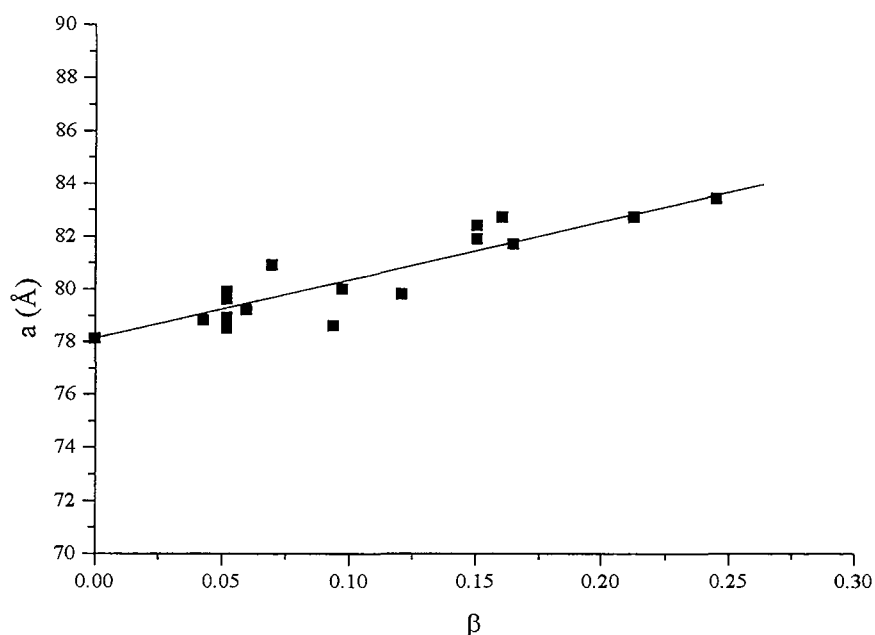


Figure 60. Paramètre de maille de la structure $Pn3m$ en fonction de β dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 3.

A l'aide des modèles ICR et IPMS, nous avons calculé les dimensions des tubes et les paramètres structuraux du film de tensioactif. Sur la figure 61, on observe que la longueur des tubes augmente tandis que le rayon reste constant.

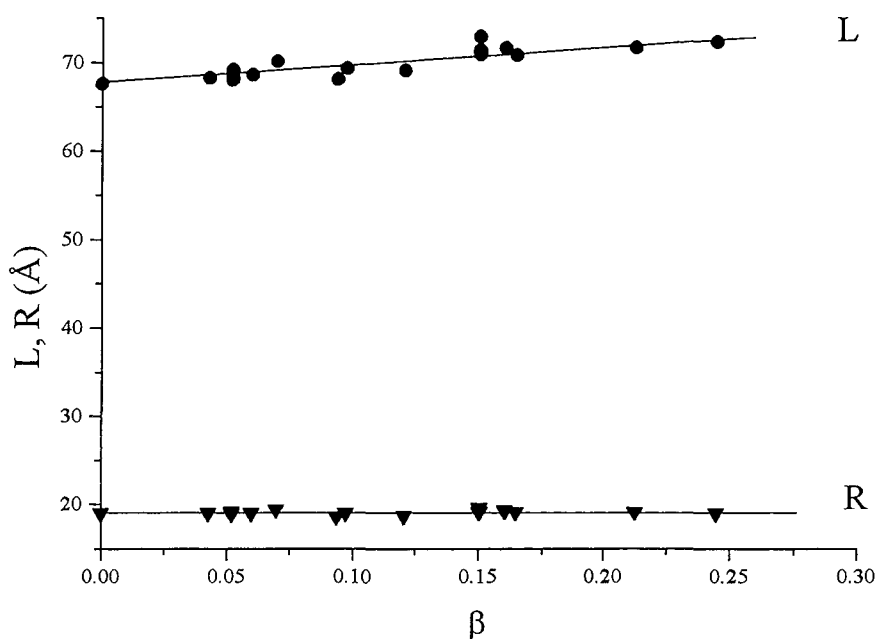


Figure 61. Dimensions des tubes en fonction de β dans la structure Pn3m du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 3.

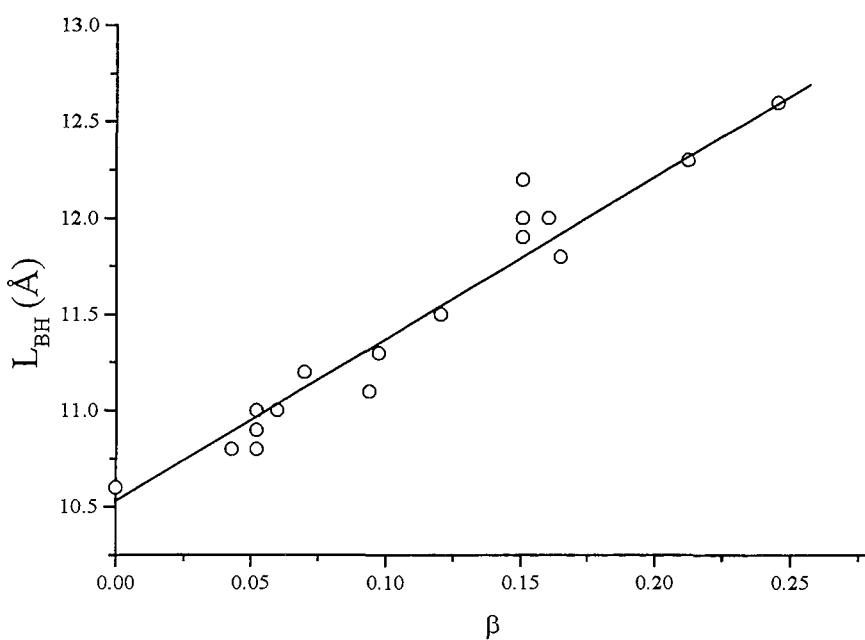


Figure 62. Epaisseur hydrophobe dans la structure Pn3m du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD pour un rapport tensioactif/eau de 3.

L'incorporation de l'huile se traduit ici aussi par une augmentation de l'épaisseur hydrophobe (figure 62) sans modification de la surface par tête polaire ($36,5 < S < 37,5 \text{ \AA}^2$), comme dans la structure Ia3d. La solubilisation de l'huile dans la structure Pn3m conduit à la formation d'un film d'huile dont l'épaisseur est limitée à 2 \AA . Ce film est aussi faible que celui obtenu dans la structure Ia3d (3 \AA) pour la même composition. La courbure de la surface D engendrerait donc autant d'espaces libres entre les molécules de tensioactif que la surface G.

En résumé, la solubilisation de la perfluorodécane dans la phase cubique du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau n'entraîne pas de modification du rayon des canaux, ni de la conformation des chaînes hydrophobes. Un film d'huile d'une faible épaisseur (quelques angströms) est formée. Nous interprétons ce phénomène par une pénétration des molécules de perfluorodécane entre les chaînes hydrophobes du tensioactif, qui occupent l'espace laissé en raison de la courbure de la surface.

IV. ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE HEXAGONALE

La phase hexagonale est formée pour des rapports tensioactif/eau compris entre 4 et 1,5 et sa formation nécessite une quantité d'huile minimale de 15% environ. La solubilisation de l'huile a été étudiée à l'aide de la diffraction des rayons X aux petits angles, pour différents rapports tensioactif/eau. Un exemple de diagramme de diffraction est présenté sur la figure 63. On observe trois raies d'intensités décroissantes, dont les positions relatives à la première raie correspondent aux rapports $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$. La structure de la phase hexagonale est schématisée sur la figure 64. Elle se caractérise par des cylindres de longueur infinie, disposés parallèlement dans un arrangement hexagonal.

La distance de répétition d associée à la première raie correspond à la distance entre deux rangées de cylindres. Elle est reliée au rayon hydrophile R des cylindres, en écrivant que la fraction hydrophile est égale au rapport du volume hydrophile sur le volume total suivant :

$$\frac{V^A + \alpha V^E}{V^{TA} + \alpha V^E + \beta V^H} = \frac{\sqrt{3}\pi R^2}{2d^2}.$$

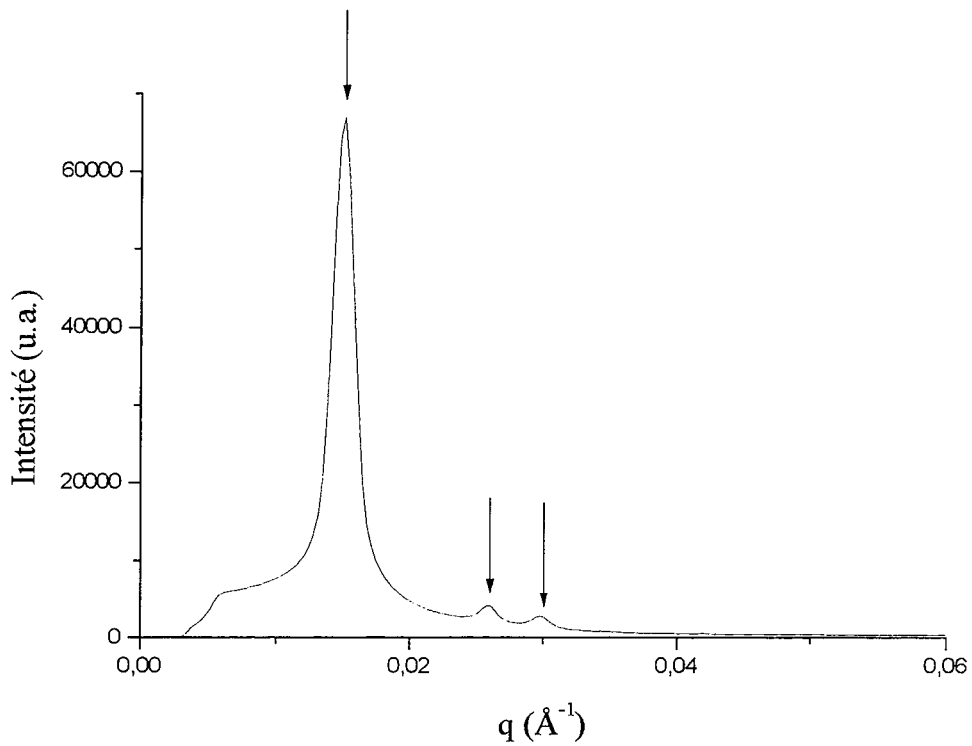


Figure 63. Diagramme de diffraction d'un échantillon de la phase hexagonale du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD à 20°C (rapport tensioactif/eau = 2,3 et 15% d'huile).

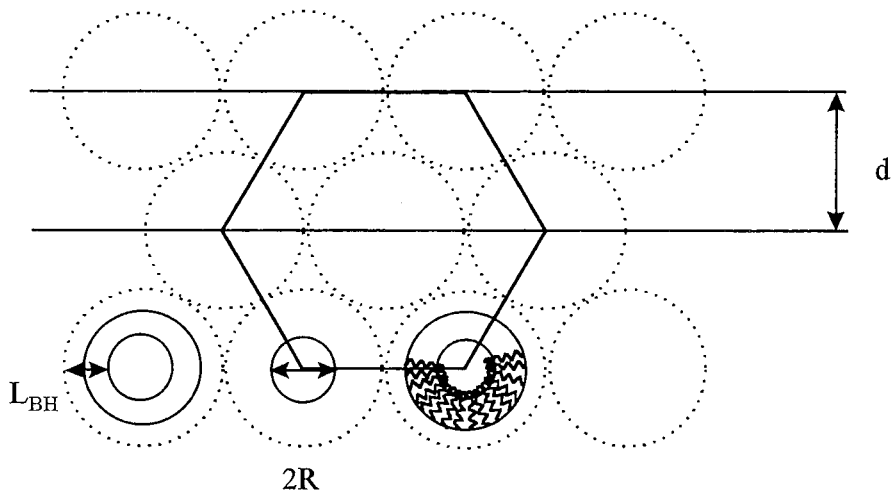


Figure 64. Représentation schématique de la phase hexagonale inverse : les molécules d'eau occupe le cylindre intérieur, tandis que les molécules de perfluorodécane occupent les espaces autour du cylindre de tensioactif.

La surface par tête polaire S est alors déduite du rayon par :

$$S = \frac{2(V^A + \alpha V^E)}{RN_A}$$

En ce qui concerne la partie hydrophobe, son épaisseur L_{BH} n'est pas constante. Elle est minimale entre deux cylindres d'une même rangée et maximale entre deux cylindres de deux rangées voisines. Sa valeur minimale est estimée à :

$$L_{BH} = \frac{d}{\sqrt{3}} - R.$$

L'incorporation de l'huile a été étudiée à 5°C pour le rapport 2,3 et entre 5 et 40°C sur l'ensemble du domaine hexagonale pour le rapport 4. Les distances de répétition varient peu avec la température de sorte que nous avons négligé l'effet de la température. Les figures 65 et 66 montrent l'évolution des paramètres structuraux en fonction de l'incorporation de l'huile pour les rapports tensioactif/eau 4 et 2,3. La solubilisation de la perfluorodécane dans la phase hexagonale se traduit par l'augmentation de la distance de répétition. Elle est réalisée avec modification de la surface par tête polaire et augmentation du rayon hydrophile et de l'épaisseur hydrophobe. La surface par tête polaire diminuant, la perfluorodécane ne pénètre pas dans les chaînes hydrophobes de tensioactif. Elle forme, au contraire, un film d'huile.

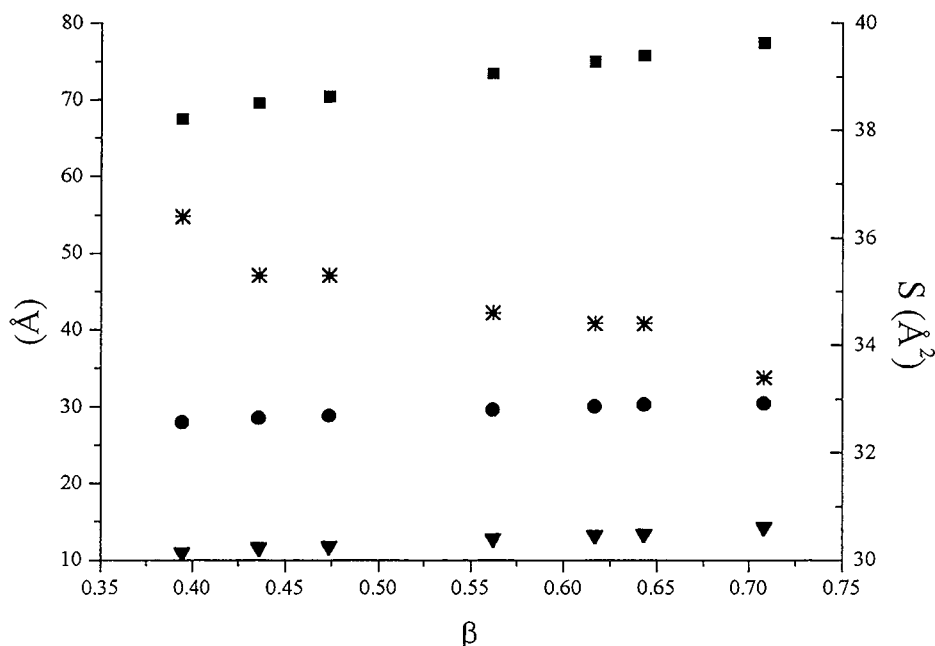


Figure 65. Phase hexagonale du système $C_6\Sigma E_2$ /eau/PFD : distance de répétition (■), rayon hydrophile (●), épaisseur hydrophobe (▼) et surface par tête polaire (*) en fonction du nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif (rapport tensioactif/eau = 2,3).

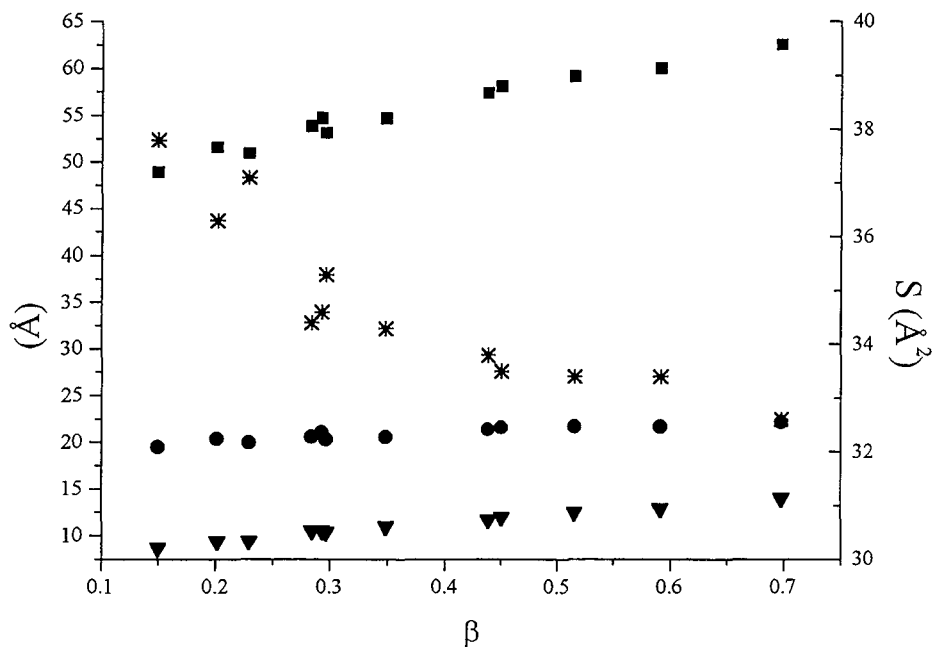


Figure 66. Phase hexagonale du système eau/ $C^F_6\Sigma E_2$ /PFD : distance de répétition (■), rayon hydrophile (●), épaisseur hydrophobe (▼) et surface par tête polaire (*) en fonction du nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif (rapport tensioactif/eau = 4).

Le problème de frustration géométrique, qui existe dans les phases hexagonales des systèmes binaires⁴² est donc ici partiellement résolu : le film amphiphile peut se courber de manière homogène et constituer une couche d'épaisseur constante. Les espaces entre les cylindres sont alors remplis par les molécules de perfluorodécane. La diminution de la surface par tête polaire jusqu'à 33Å^2 est le signe de l'augmentation de l'ordre des chaînes de part et d'autre de l'interface. Cette valeur est comparable à celles obtenues aux interfaces eau/air où les molécules de tensioactif fluoré s'y adsorbent avec un très grand ordre des chaînes⁴. Par exemple, pour le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$, la surface par tête polaire vaut $31,2\text{Å}^2$ à l'interface eau/air⁴. Par conséquent, dans la phase hexagonale, les molécules de tensioactif se rigidifient progressivement au fur et à mesure de la solubilisation de la perfluorodécane. Les molécules de tensioactif occupant ainsi moins de place à la surface du cylindre, leur répartition doit être modifiée pour satisfaire à cette contrainte. On pourrait penser que les cylindres fusionnent entre eux. Dans ces conditions, l'eau est répartie dans les cylindres restants, de sorte que les rayons hydrophiles des cylindres augmentent, comme le montrent les figures 65 et 66.

V. CARACTERISTIQUES DES TRANSITIONS DE PHASE

Dans cette partie, nous examinons les paramètres qui contrôlent les transitions de phase, en se basant sur les données de l'étude structurale par diffraction des rayons X aux petits angles mais aussi sur les mesures des coefficients de diffusion par RMN ainsi que sur les spectres vibrationnels Raman.

1. Relations épitaxiales

A partir des clichés de diffraction, on peut observer l'existence de relations structurales. Sur la figure 67, nous avons reporté les distances de répétition des différents plans des phases lamellaire, cubique Ia3d et cubique Pn3m de l'échantillon contenant 70,2% de $C^F_6\Sigma E_2$ dans l'eau. Ces distances sont représentées en fonction des indices de Miller h, k et l, correspondant aux plans de diffraction (voir annexe 4). La distance de répétition de la bicouche dans la phase lamellaire persiste dans les phases cubiques de structure Ia3d et Pn3m et correspond à des plans d'indices [220] et [111]. On vérifie donc la relation :

$$d_{001}(L\alpha) = d_{220}(Ia3d) = d_{111}(Pn3m).$$

On constate, de plus, que cette relation est d'autant mieux vérifiée que le rapport tensioactif/eau est faible. Dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, on observe la même relation (figure 68). Cette relation dite épitaxiale, qui a notamment conduit à considérer les phases cubiques bicontinues comme étant basées sur des bicouches⁵⁰, a été observée dans de nombreux systèmes tels que $C_{12}E_2$ /POPC/eau⁷⁷ ou MO/eau³¹. Dans d'autres systèmes tel que $C_{12}E_6$ /eau⁷⁶, la relation épitaxiale observée s'exprime par :

$$d_{001}(L\alpha) = d_{211}(Ia3d).$$

Le type de relations épitaxiales semble donc être corrélé avec la nature directe ou inverse d'un système. Dans les systèmes inverses, elle implique les deuxièmes raies³¹, tandis que dans les systèmes directes, elle concerne uniquement la première raie de chaque structure.

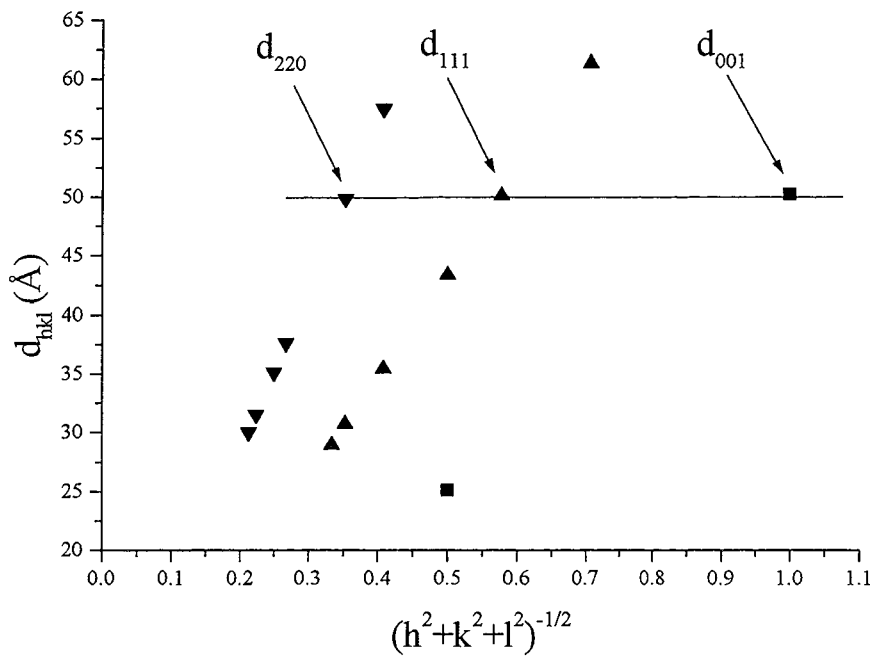


Figure 67. Système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau (70,2% de tensioactif): distances de répétition des plans dans les phases lamellaire (■), cubique Ia3d (▼) et cubique Pn3m (▲) en fonction des indices hkl.

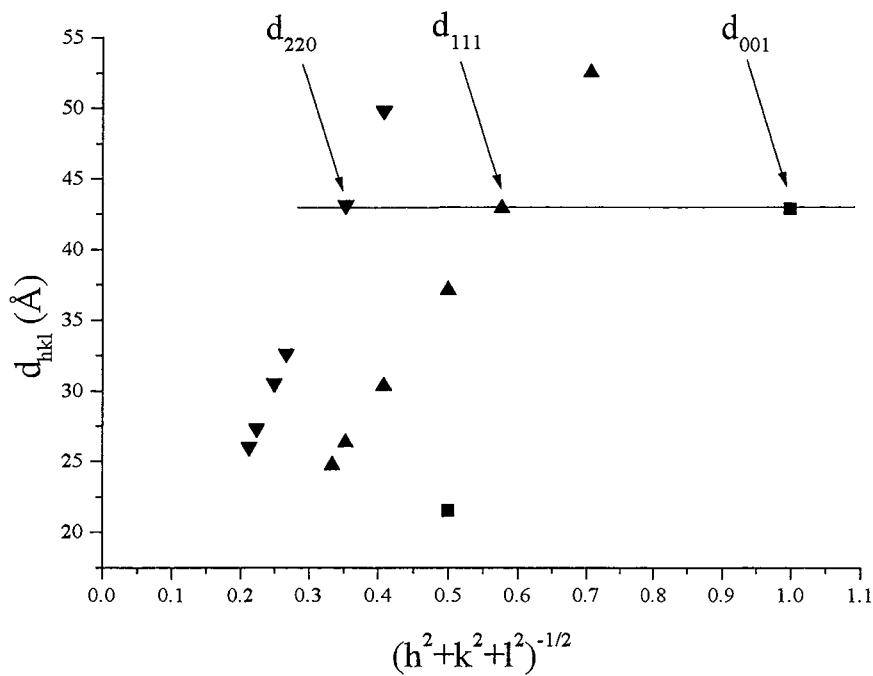


Figure 68. Système $C_6^FCH_2E_3$ /eau (72,2%) : distances de répétition des plans de diffraction dans les phases lamellaire (■), cubique Ia3d (▼) et cubique Pn3m (▲) en fonction des indices hkl.

Pour les phases cubiques inverses, ce résultat s'explique théoriquement en considérant la transformation de Bonnet¹³⁵, pour laquelle les paramètres de maille doivent vérifier :

$$\frac{a_I}{a_P} = 1,11 \sqrt{2} = 1,57.$$

Le rapport a_I/a_P est réécrit en fonction des distances de répétition d_{hkl} correspondant à chaque structure suivant :

$$\frac{a_I}{a_P} = \frac{d_I \sqrt{h_I^2 + k_I^2 + l_I^2}}{d_P \sqrt{h_P^2 + k_P^2 + l_P^2}}$$

Si une relation épitaxiale existe entre les plans d_I et d_P , alors elle vérifie : $d_I = d_P$ et dans ces conditions, la relation s'écrit :

$$\frac{h_I^2 + k_I^2 + l_I^2}{h_P^2 + k_P^2 + l_P^2} = 2,46.$$

On peut ainsi déterminer pour chaque couple (h_I, k_I, l_I) , le couple (h_P, k_P, l_P) pour lequel une relation épitaxiale est susceptible d'exister. La figure 69 représente le rapport de la somme des carrés des indices des deux structures en fonction de la somme des indices de la structure Pn3m. L'échelle de l'axe des abscisses reportée en haut de la figure, correspond aux plans d'indices hkl de l'axe inférieur.

La relation entre les plans (220) de la structure Ia3d et (111) de la structure Pn3m s'observe pour un rapport de 2,67 (figure 69) au lieu de 2,46, la valeur théorique. Pour le même rapport, la figure 69 montre clairement qu'une autre relation épitaxiale devrait exister entre les plans (400) et (211). Effectivement, pour la phase cubique du système $C^F_6\Sigma E_2/\text{eau}$, les plans (400) de la structure Ia3d et les plans (211) de la structure Pn3m sont séparés d'une même distance (35,4Å pour le groupe Ia3d et 35,1Å pour le groupe Pn3m). Pour les plans d'indices supérieurs, la figure 69 montre que les distances se rapprochent de plus en plus, c'est-à-dire que les corrélations à plus courte distance sont analogues. Ce résultat est en relation avec les paramètres structuraux déduits précédemment : les rayons des tubes sont identiques dans les deux structures et les molécules de tensioactif sont agencées de la même façon.

Dans le système ternaire $C^F_6\Sigma E_2/\text{eau}/\text{PFD}$, les corrélations entre les plans (211) et (110) de la phase cubique existent toujours, mais les égalités sont moins bien vérifiées. Dans le cas des plans (211) et (110) de la phase cubique, l'écart est inférieur à 1Å, alors que l'égalité n'est valable entre les plans (100) de la phase lamellaire et les plans (220) et (111) de la phase cubique qu'à 1 ou 2Å près. Cet écart tend, de plus, à augmenter avec l'addition d'huile.

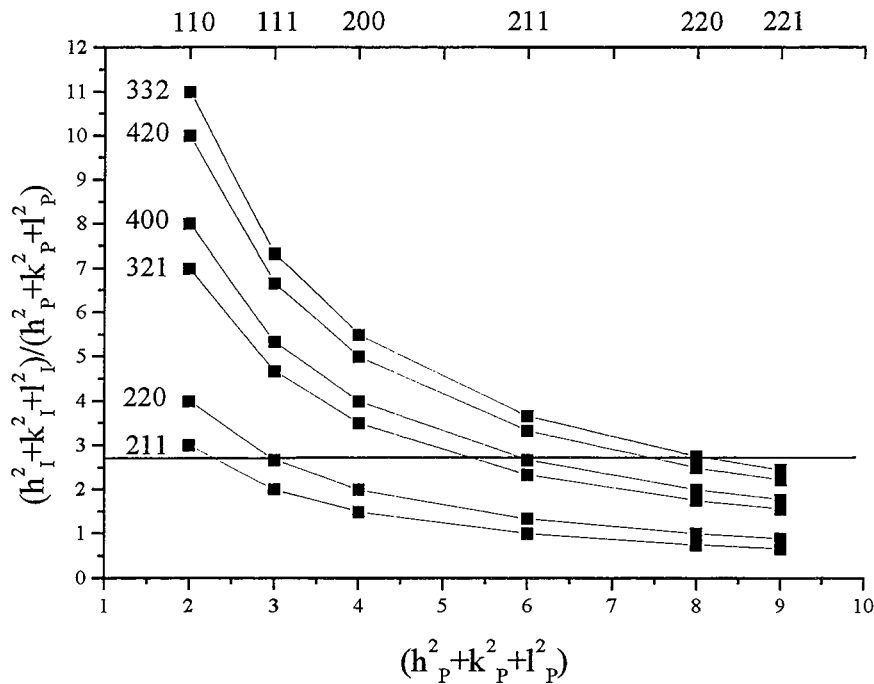


Figure 69. Relations épitaxiales dans les phases cubiques bicontinues.

On peut rapprocher ce phénomène de la façon dont l'huile est incorporée dans les phases cubique et lamellaire. Dans les phases cubiques, la courbure de la surface conduit à une pénétration des molécules de perfluorodécane dans les chaînes, tandis que l'huile constitue préférentiellement un film dans la phase lamellaire.

De façon analogue, on observe entre les plans de la phase hexagonale et de la phase cubique du système ternaire $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD des analogies. Pour un rapport tensioactif/eau égal à 3, nous soupçonnons l'existence d'une relation structurale entre le plan (10) correspondant à la première raie de la phase hexagonale et le plan (110) correspondant à la première raie de la phase cubique de structure Pn3m. En effet, pour une concentration en huile de 12,6%, la phase cubique de structure Pn3m avec une distance de répétition associée au plan (110) de 58,9Å se transforme en une phase hexagonale dont la distance de répétition du plan (10) vaut 59,3Å. Cette relation n'a pas, à notre connaissance, été mise en évidence dans d'autres systèmes. Les figures 70 et 71 permettent de visualiser la nature des plans (10) et (110). La phase hexagonale, sur la figure 70, est présentée en coupe suivant le plan (11). La distance d_{10} correspond à la distance entre deux rangées de cylindres. Les cylindres intérieurs correspondent au domaine hydrophile (têtes polaires et film d'eau).

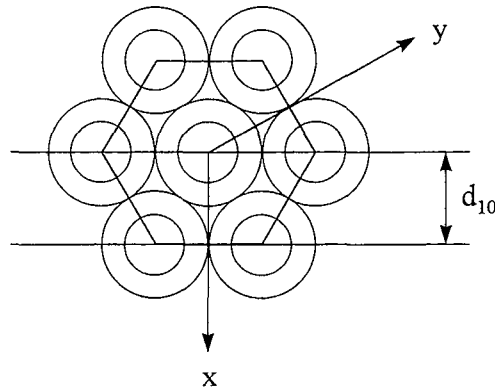


Figure 70. Phase hexagonale suivant le plan (11).

A partir de la figure 71a, on a représenté sur la figure 71b, la coupe de la structure Pn3m dans le plan (001), qui correspond au plan de base de la figure 71a.

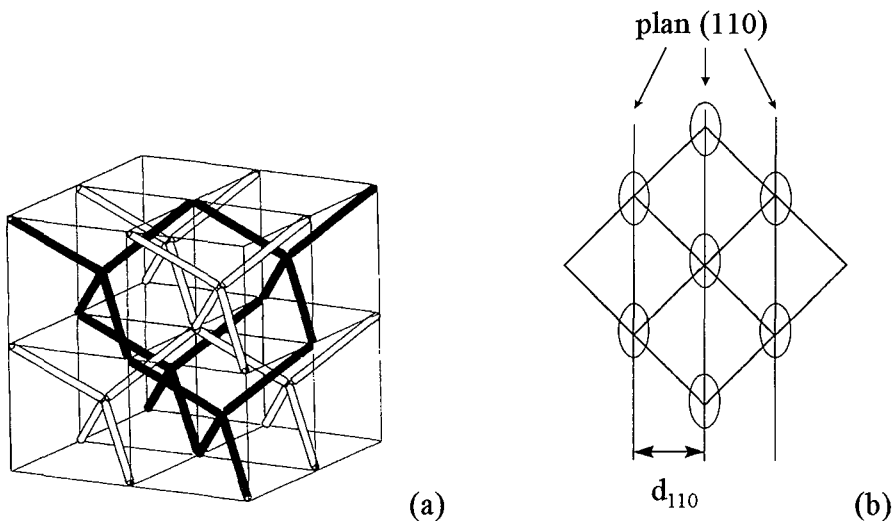


Figure 71. Phase cubique de structure Pn3m (a) et coupe suivant le plan (001), qui correspond au plan de base du dessin (a).

Les canaux aqueux apparaissent sous forme d'ellipses car ils ne sont pas perpendiculaires au plan (100) et la distance d_{110} correspond à la distance entre deux rangées voisines de cylindres, comme dans la phase hexagonale. La coupe présente une forte analogie avec la représentation de la figure 70 : les distances d_{10} et d_{110} ont donc une signification commune ; ce qui confirme l'existence d'une relation épitaxiale entre les plans (10) de la phase hexagonale et les plans (110) de la phase cubique de structure Pn3m.

De la même manière, le plan (211) de la structure Ia3d est associé au plan (01) de la structure hexagonale. Par exemple, pour un rapport tensioactif/eau de 4 et un pourcentage en huile de 9,7%, la distance vaut $49,5\text{\AA}$ dans la phase cubique (d_{211}) et $48,9\text{\AA}$ dans la phase

hexagonale (d_{01}). Cette égalité est cependant valable pour les pourcentages en huile les plus faibles. Quand l'incorporation d'huile augmente, l'écart entre les distances de répétition augmente, ce phénomène peut provenir de la rigidification des chaînes fluorées dans la phase hexagonale.

Il apparaît donc des différences structurales nettes en fonction du rapport tensioactif/eau entre les structures Ia3d et Pn3m. Bien qu'aucune relation épitaxiale n'existe entre les plans (110) et (211), on observe pour des rapports tensioactif/eau différents, que ces plans possèdent une relation épitaxiale avec le plan (01) de la phase hexagonale. Ces observations ne peuvent être confirmées pour des rapports inférieurs à 3 car le domaine cubique est formé à de plus faibles fractions en huile que le domaine hexagonale.

2. Transition de phases cubique-éponge : structure et dynamique

La transition entre la phase éponge et la phase cubique peut être caractérisée selon deux points de vue : structural et dynamique. Nous savons d'après les travaux de Hyde¹³⁶ et Maldonado et al.²² que la phase éponge, tout comme la phase cubique peut être décrite à partir d'une surface minimale. Bien que ces deux phases présentent les mêmes propriétés de bicontinuité, elles se distinguent par leur organisation. La phase cubique présente un ordre à longue distance, mis en évidence en diffraction des rayons X aux petits angles par une série de raies de Bragg, tandis que la phase éponge, ne présente pas d'organisation à longue distance. Cette dernière, toutefois, présente un profil de diffusion X aux petits angles caractéristique (figure 72). On observe un pic large qui traduit l'existence d'une corrélation avec une large distribution en taille des objets. La distance correspondant au maximum de corrélation représente le diamètre moyen des canaux (du milieu d'une bicouche à l'autre). Cette dimension peut être comparée au diamètre des canaux de la phase cubique de structure Ia3d et Pn3m, où le rayon total (R_t), déterminé à l'aide des relations du tableau 9 (p. 79), correspond à la somme des épaisseurs hydrophobe et hydrophile. La figure 73 représente ainsi les diamètres D_t des canaux dans les phases éponge et cubique en fonction de la fraction volumique en tensioactif du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau. Aux incertitudes de mesure près, on peut considérer qu'il n'y a pas de discontinuité lors du passage de la structure ordonnée à la structure désordonnée ; la taille des canaux évolue de façon monotone. La transition phase cubique-phase éponge apparaît donc au niveau structural comme un simple gonflement et il est probable que les paramètres structuraux du film amphiphile sont conservés lors du passage de la phase cubique vers la phase éponge.

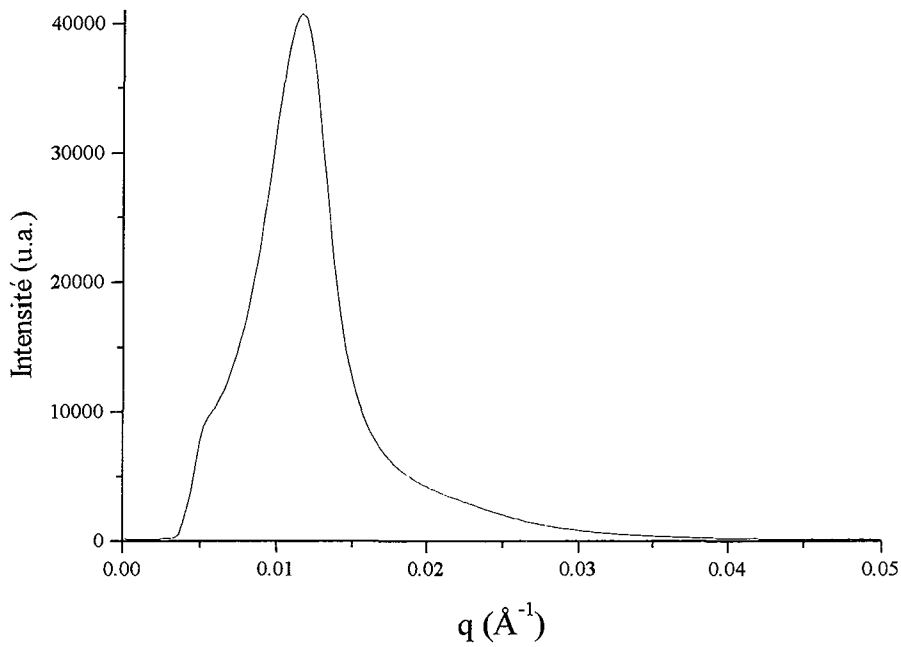


Figure 72. Profil de diffusion X de la phase éponge du système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau pour un rapport tensioactif/eau de 1,1 à 22°C.

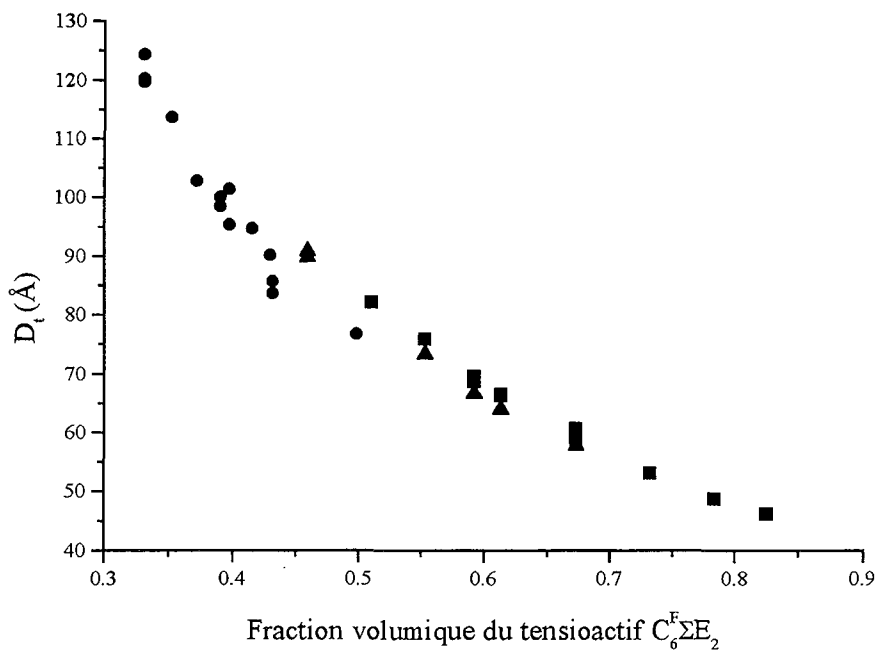


Figure 73. Diamètre total des canaux dans les phases éponge (●), cubique Pn3m (▲) et cubique Ia3d (■) pour le système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau.

Du point de vue dynamique, les molécules de tensioactif diffusent le long de la surface minimale qu'elles définissent dans les phases cubiques et éponges et l'eau circule dans les canaux. Les études menées jusqu'ici^{137,138,139} laissent à penser que la diffusion est dépendante de la nature de la structure cubique. Le diagramme de phase de la figure 19a montre, que la transition phase cubique/phase éponge se fait par l'intermédiaire de la structure Pn3m, quelle que soit la température. Nous avons donc analysé les trois structures du point de vue dynamique en mesurant les coefficients de diffusion par RMN. La séquence Ia3d-Pn3m-L₃ étant dépendante de la température, nous avons étudié, dans un premier temps, l'effet de la température sur les coefficients de diffusion, en se plaçant dans le domaine des fractions massiques supérieures à 0,70, pour lesquelles la structure de la phase cubique du système C^F₆ΣE₂/eau est Ia3d sur une large gamme de température. Cette étude a ainsi permis de montrer que l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau en fonction de la température est similaire à celle observée pour l'eau pure. Le coefficient de diffusion réduit de l'eau (D/D₀), défini comme le coefficient de diffusion de l'eau (D) dans la phase rapporté au coefficient de diffusion de l'eau pure (D₀) mesuré dans les mêmes conditions de température, est alors constant (tableau 9). Par conséquent, l'utilisation du coefficient de diffusion réduit permet de s'affranchir de l'effet de la température sur le domaine de température considéré.

T (°C)	31	37	42
D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	0,660	0,764	0,844
D/D ₀	0,250	0,253	0,252

Tableau 9. Coefficients de diffusion et coefficients de diffusion réduit de l'eau en fonction de la température (phase cubique C^F₆ΣE₂/eau à 73% de tensioactif).

Nous utilisons cette variable sur la figure 74 pour comparer la diffusion de l'eau dans les phases éponge et cubique en fonction de la fraction volumique en tensioactif. Le coefficient de diffusion réduit croît continûment de la structure Ia3d vers la phase éponge. D'après Anderson¹³⁷, la variation continue du coefficient réduit entre une structure ordonnée de type cristal liquide Ia3d et une structure désordonnée de type liquide L₃ indique une organisation «locale» similaire dans les deux phases.

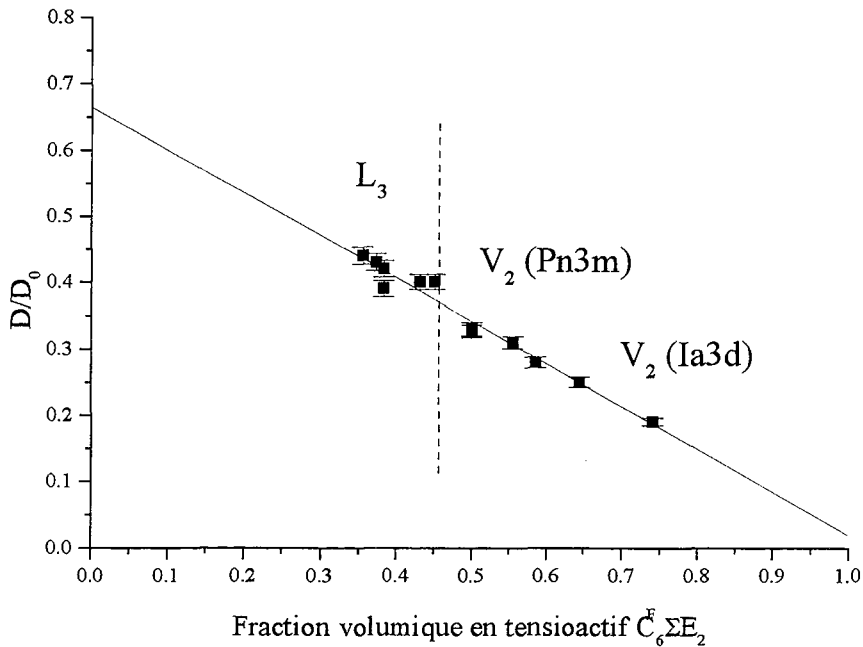


Figure 74. Variation du coefficient de diffusion réduit de l'eau (■) dans les phases éponge et cubique du système $C_6\Sigma E_2$ /eau en fonction de la fraction volumique de tensioactif (la droite est l'ajustement linéaire des données expérimentales).

Sur la base de résultats comparables, Balinov¹³⁸ interpréta cette organisation locale comme une connectivité identique entre ces deux phases. D'après les travaux d'Anderson et Balinov^{137,138}, la phase éponge du système $C_6\Sigma E_2$ /eau serait décrite comme une phase cubique désordonnée conservant la connexion des tiges 4 à 4 de la structure Pn3m voisine. Contrairement au système DDAB/Styrène/eau¹³⁹ où apparaissent des discontinuités au changement de structure cubique Ia3d, Pn3m et Im3m, les deux structures cubiques Ia3d et Pn3m du système $C_6\Sigma E_2$ /eau présentent le même comportement dynamique. L'absence de discontinuité de la structure Ia3d vers la structure Pn3m indique que le nombre de connexions n'affecte pas la diffusion. Le paramètre important à considérer serait la taille des canaux, dont l'évolution est montrée sur la figure 73. Le fait que l'organisation locale soit identique ne signifie pas que la surface minimale, qui porte la bicouche, est la même dans les deux cas. Pour cela, il faudrait pouvoir mesurer les coefficients de diffusion translationnelle des molécules de tensioactif sur cette surface. Cependant, leur diffusion, cent fois plus faible que celle de l'eau nécessite des mesures très précises et leur interprétation reste de toute façon

délicate car les définitions des surfaces minimales sont complexes et elles ne sont pas toutes connues.

Outre la similarité entre les deux structures Ia3d et L₃, il est à noter que les points expérimentaux des coefficients de diffusion réduits portés sur la figure 74, sont alignés sur une droite de pente $-0,65 \pm 0,03$ et d'ordonnée à l'origine, c'est-à-dire à dilution infinie, de $0,66 \pm 0,02$. Cette dernière valeur est en parfait accord avec les valeurs reportées dans la littérature, pour des structures bicontinues (0,65)^{137,138}. En ce qui concerne la valeur de la pente de la droite (0,65), elle reflète deux effets : l'obstruction à la diffusion de l'eau, qui est d'autant plus faible que la fraction volumique en eau (la taille des canaux) augmente, et l'hydratation des chaînes hydrophiles. Ce dernier point peut expliquer pourquoi cette pente est inférieure à celle observée dans le système AOT/eau salée (-0,77). L'hydratation est en effet, très différente dans un système non ionique par rapport à un système ionique, même si la présence de sels diminue les interactions.

Pour exploiter plus avant nos résultats, nous nous basons sur les modèles théoriques développés par Balinov¹³⁸ et Anderson¹³⁷, en s'appuyant particulièrement sur le modèle ICR. En effet, ce modèle apparaît plus approprié que le modèle IPMS puisque ce dernier prévoit, d'après Anderson, une discontinuité dans les coefficients de diffusion au changement de structure Ia3d et Pn3m, que nous n'observons pas expérimentalement. Dans le cas du modèle ICR, le coefficient de diffusion réduit s'exprime en fonction de la fraction volumique en tensioactif Φ_S (inférieure à 0,8) par :

$$\frac{D}{D_0} = 0,636 - 0,264 \Phi_S.$$

Cependant, cette relation ne prend pas en compte l'effet de l'hydratation des motifs oxyéthyléniques du tensioactif et elle conduit à une pente très différente de celle observée expérimentalement. Dans cette optique, Balinov et al. ont intégré le concept du modèle d'échange de deux types d'eau : l'eau hydratant le tensioactif et qui diffuse sur une surface et l'eau libre non perturbée qui diffuse dans le volume. En supposant que le coefficient de diffusion mesuré est la moyenne pondérée des coefficients de diffusion associés à ces deux types d'eau et que le nombre de molécules d'eau liées est constant, le coefficient de diffusion réduit s'écrit¹³⁸ :

$$\frac{D}{D_0} = a' - b' \Phi_S (k+1) - \frac{\Phi_S}{1-\Phi_S} k(a' - a'' \frac{D_b}{D_0}) + \frac{\Phi_S^2}{1-\Phi_S} k b' (1+k) - b'' k \frac{\Phi_S^3}{1-\Phi_S} (1+0,5k)^2 \frac{D_b}{D_0} \quad (1)$$

où k vaut $0,0523\alpha_L$ avec α_L le nombre de molécules d'eau liée par molécule de tensioactif et où D_b/D_0 représente le coefficient de diffusion réduit de l'eau liée. Les coefficients a' et a''

sont pratiquement indépendants de la topologie de la surface et correspondent respectivement à la valeur extrapolée à dilution infinie (0,65) et à la diffusion sur une surface ($a''= 2/3$). Quant aux coefficients b' et b'' , ils dépendent de la topologie de la surface minimale. Ainsi b' vaut respectivement 0,27 et 0,39 pour les surfaces D^{138} et P^{22} . N'ayant observé, dans le système $C^F_6\Sigma E_2/eau$, aucune différence de diffusion entre les structures Ia3d et Pn3m, les valeurs de a' et b' ont été fixés à 0,636 et -0.264 , elles correspondent aux valeurs du modèle ICR¹³⁷.

Comme expérimentalement, le coefficient de diffusion réduit varie linéairement avec la fraction volumique en tensioactif, Balinov et al. n'ont retenu dans la relation (1) que les termes d'ordre premier et ont négligé le terme $1-\Phi_S$. Cette approximation peut paraître abusive, sachant que la fraction volumique peut atteindre 0,8. En outre, les paramètres α_L et D_b/D_0 ne peuvent être déterminés indépendamment. L'obtention d'un rapport D_b/D_0 plausible (inférieur à 0,5) implique une valeur de α_L comprise entre 8 et 12. Nous avons ainsi déterminé les valeurs de α_L et D_b/D_0 en considérant l'expression complète d'ordre 2 puis celle d'ordre 1 ; elles sont données dans le tableau 10. Les figures 75, 76 et 77 montrent les courbes relatives aux différentes expressions du tableau 10, qui ajustent au mieux les résultats expérimentaux. On constate que les trois courbes décrivent bien la variation du coefficient de diffusion réduit dans le système $C^F_6\Sigma E_2/eau$ mais que les expressions (2) et (3) conduisent à une meilleure description aux fortes concentrations en tensioactif. Toutefois, les valeurs de α_L et D_b/D_0 ne conviennent pas pour l'expression (2) car l'eau liée ne peut pas diffuser aussi vite que l'eau pure (0,95 est effectivement proche de 1). En outre, la valeur du coefficient de diffusion lié D_b/D_0 , déduite de l'expression complète (3), est tout à fait en accord avec les valeurs obtenues dans le cas du système AOT/eau salée, lesquelles varient entre 0,2 et 0,4 selon la nature de la surface minimale et du modèle considéré.

Expression	Figure	α_L	D_b/D_0
$\frac{D}{D_0} = a'-b'\Phi_S(k+1) - \Phi_S k(a'-a''\frac{D_b}{D_0})$ (1)	75	8,7	0,34*
$\frac{D}{D_0} = a'-b'\Phi_S(k+1) - \frac{\Phi_S}{1-\Phi_S} k(a'-a''\frac{D_b}{D_0})$ (2)	76	21,3	0,95
$\frac{D}{D_0} = a'-b'\Phi_S(k+1) - \frac{\Phi_S}{1-\Phi_S} k(a'-a''\frac{D_b}{D_0}) + \frac{\Phi_S^2}{1-\Phi_S} kb'(1+k)$ (3)	77	8,9	0,30

Tableau 10. Expressions du coefficient de diffusion réduit et valeurs des paramètres A et D_b/D_0 en fonction des différentes approximations (* valeur fixée).

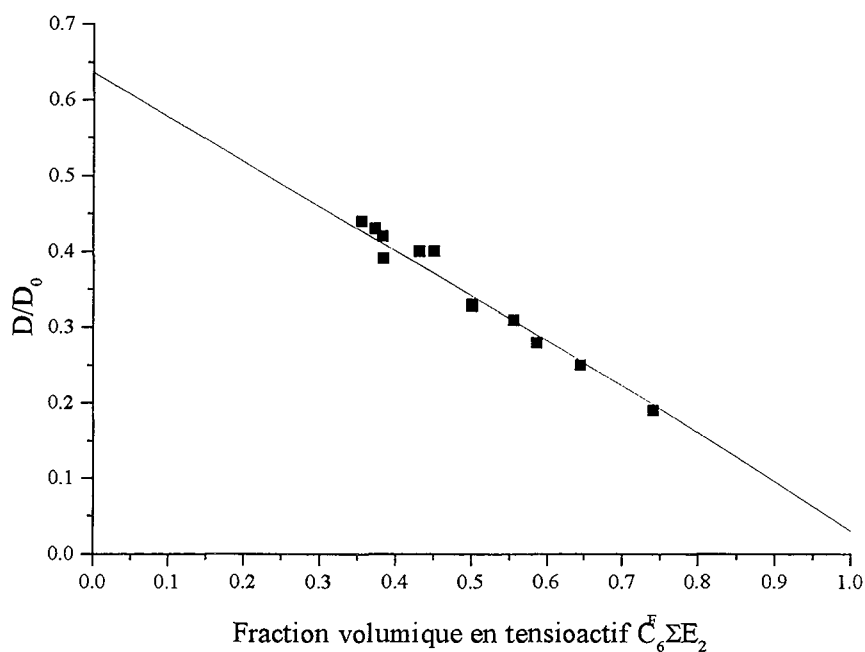


Figure 75. Coefficients de diffusion réduits expérimentaux (■) et théoriques (—) calculés à partir de l'expression (1) du tableau 10.

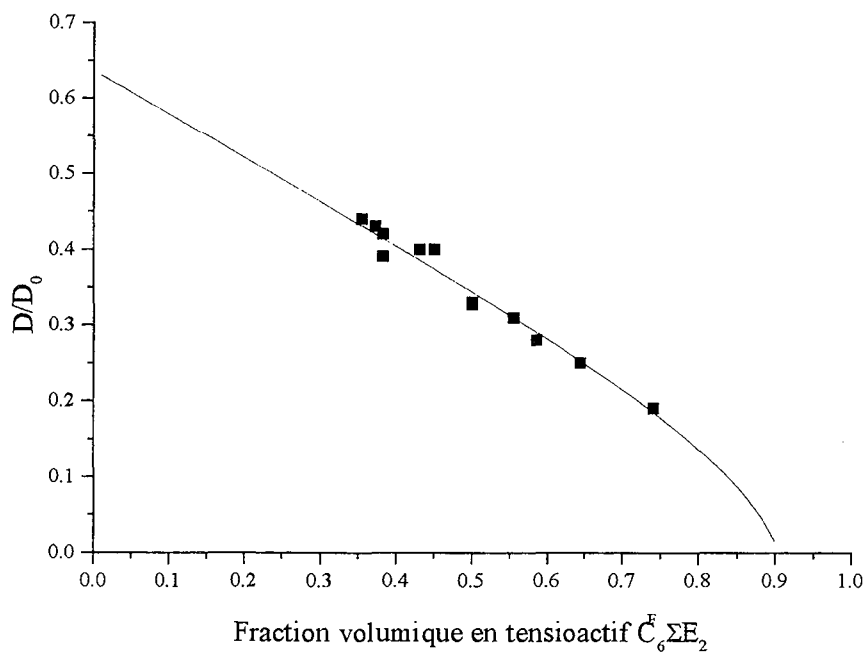


Figure 76. Coefficients de diffusion réduits expérimentaux et théoriques (—) calculés à partir de l'expression (2) du tableau 10.

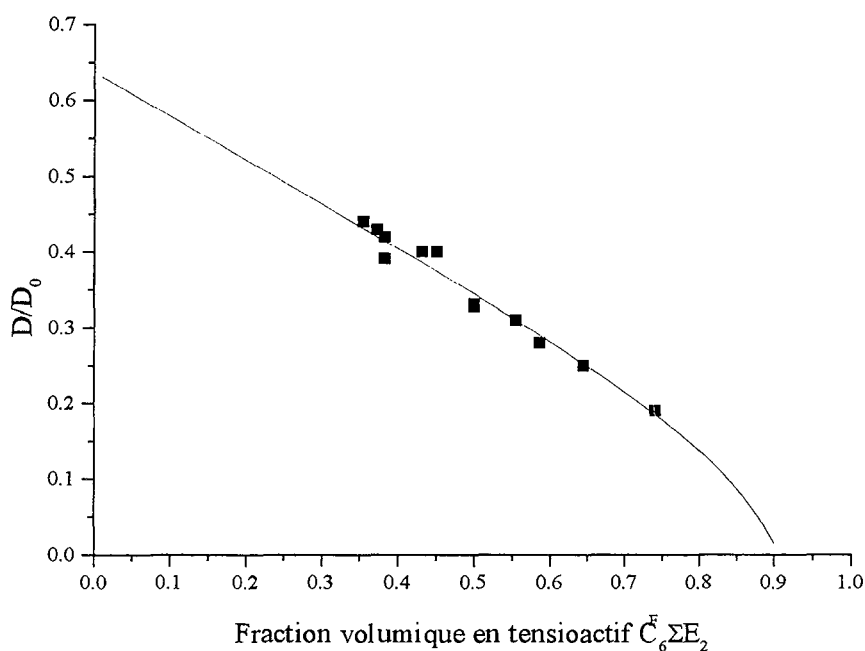


Figure 77. Coefficients de diffusion expérimentaux et théoriques calculés à partir de l'expression (3) du tableau 10.

En ce qui concerne le nombre de molécules d'eau liée A , le modèle donne environ 9 molécules d'eau par molécule de tensioactif. Cette valeur semble élevée, comparée à celle typiquement admise pour les chaînes oxyéthyléniques, qui est de 2 par motif oxyéthylénique⁷³. Toutefois, il faut distinguer ce que recouvre l'expression «eau liée» selon la technique d'analyse. En effet, la RMN fournit le nombre moyen de molécules d'eau liées dont l'auto-diffusion translationnelle est perturbée en raison des interactions intermoléculaires avec les molécules de tensioactif, tandis que les techniques de spectroscopie Raman ou IR permettent d'évaluer le nombre de liaisons hydrogène directes avec les motifs oxyéthyléniques. Dans les phases cubiques micellaires à base de $C_{12}E_5$ dans l'eau¹⁴⁰, le nombre de molécules d'eau par motif EO, déduit des valeurs de coefficients de diffusion mesurés par RMN, varie de 3 à 5, ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales trouvées ici.

3. Spectres vibrationnels

Pour obtenir des informations sur les transitions de phase au niveau moléculaire, les spectres vibrationnels de diffusion Raman de phases lamellaire, cubique et éponge ont été enregistrés. Nous avons surtout considéré le système à base de $C^F_6CH_2E_3$, qui présente le moins de recouvrement spectral des modes de vibration de la fonction de jonction et des motifs oxyéthyléniques, par rapport au tensioactif soufré $C^F_6\Sigma E_2$. Les conformations des chaînes hydrophile et hydrophobe ayant été déterminées par l'intermédiaire des rayons X dans la phase lamellaire (paragraphe A.2.1), les spectres de cette phase ont servi de référence pour étudier les transitions vers le domaine lamellaire dilué et vers les phases cubique Ia3d et éponge. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde $200-3000\text{cm}^{-1}$, à l'intérieur de laquelle sont observés les modes de vibrations caractéristiques des liaisons C-C et C-F de la chaîne hydrophobe, mais aussi les modes de vibration des liaisons C-O, C-O-C et O-H de la tête polaire.

Dans les spectres Raman de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3/\text{eau}$, les pics obtenus dans la gamme $1200-1350\text{ cm}^{-1}$ présentent de faibles variations d'intensité relative, quand la fraction massique en tensioactif diminue de 0,82 à 0,60. Ces faibles variations ont été interprétées, suivant la littérature, comme une diminution du nombre de conformations gauche dans la chaîne oxyéthylénique. Elles sont liées à l'augmentation de l'épaisseur de la chaîne oxyéthylénique (paragraphe A.II.1). Le passage de la phase lamellaire concentré vers la phase lamellaire "diluée" aurait pu se traduire sur le spectre par une augmentation des conformations gauche. Cependant, le spectre obtenu pour une fraction massique en tensioactif de 0,45 correspond, en intensité relative, à celui obtenu pour la fraction massique 0,82. Ce résultat ne doit pas être interprété comme un repliement des chaînes, ce qui serait contradictoire avec les résultats obtenus en rayons X, mais serait plutôt dû à l'addition des signaux provenant à la fois des grains lamellaires et des vésicules. Dans ce cas, nous ne pouvons pas déterminer les contributions de chaque structure. En revanche, la comparaison des spectres de la phase lamellaire à ceux de la phase cubique met en évidence des modifications. La figure 78 montre les spectres obtenus dans la gamme $200-500\text{ cm}^{-1}$ à 25 et 29°C dans la phase lamellaire, à 36°C dans le domaine biphasique lamellaire/éponge et à 40 et 47°C dans la phase cubique de structure Ia3d. Dans cette plage de nombres d'onde, on observe les modes de vibration du squelette (annexe 3), qui correspondent aux mouvements de déformations angulaires couplés C-C-F et C-C-C. Les pics à 295 et 315 cm^{-1} présentent des

intensités relatives différentes, qui sont données dans le tableau 11 en fonction de la température.

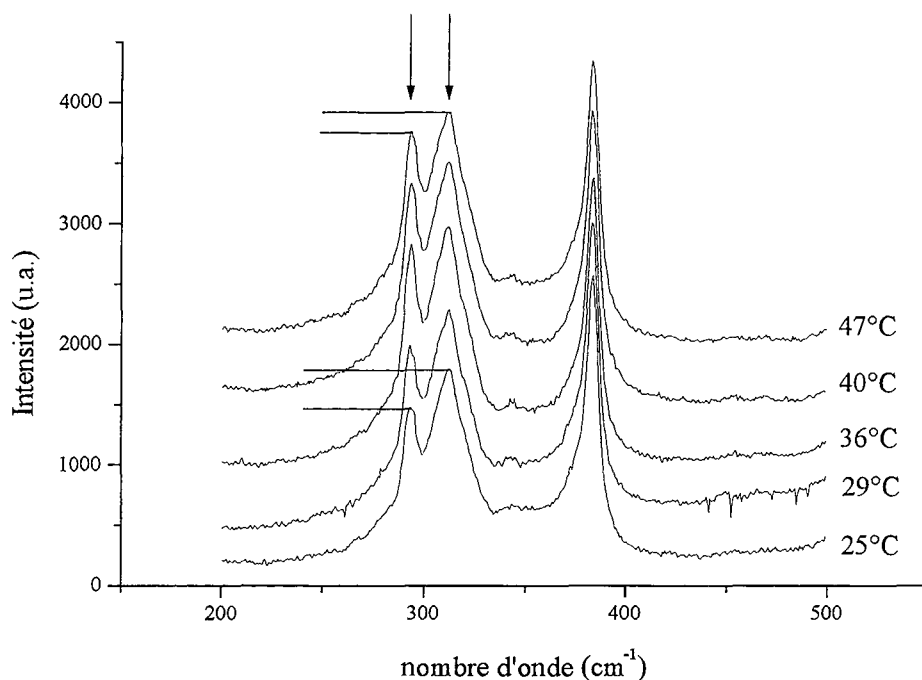


Figure 78. Système $C_6^FCH_2E_3$ /eau (73% de tensioactif) : spectres de vibration à 25, 29, 36, 40 et 47°C.

Température (°C)	25	29	36	40	47
rapport $\frac{I_{315}}{I_{295}} (\pm 0,02)$	1,26	1,22	1,08	1,10	1,10

Tableau 11. Système $C_6^FCH_2E_3$ /eau (73% de tensioactif) : rapport des intensités des bandes à 315 et 295 cm^{-1} en fonction de la température.

Le rapport des intensités relatives diminue nettement quand on passe de la phase lamellaire à la phase cubique (transition à 36°C en accord avec le diagramme de phase, page 48). Un résultat identique a été obtenu avec le système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau où la transition de la phase lamellaire pour la fraction de tensioactif 0,61 se traduit par une modification du rapport des intensités relatives des pics à 295 et 315 cm^{-1} . Cette évolution traduit un changement conformationnel de la partie hydrophobe. Le film amphiphile, plan dans la phase lamellaire, est courbé dans la phase cubique et modifie ainsi les interactions entre les chaînes fluorées. Ce

résultat peut être corrélé à la modification de l'épaisseur hydrophobe lors de la transition lamellaire-cubique, qui a été interprétée comme une interdigitation des chaînes fluorées (cf. paragraphe A.III.1).

Toutefois, les deux systèmes se différencient au niveau des conformations des chaînes oxyéthyléniques. Les spectres des phases lamellaire et cubique du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau sont parfaitement superposables dans la gamme $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ où apparaissent des modes de vibrations des chaînes oxyéthyléniques, tandis que dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, les spectres ne sont plus superposables (figure 79). Dans le massif compris entre 1270 et 1310 cm^{-1} , la composante située à environ 1305 cm^{-1} augmente avec le changement de phase. Cette bande correspondrait, d'après les travaux de Begum¹²⁰ à un mode de vibration C-C en conformation trans et pourrait être associée à un dépliement des chaînes oxyéthyléniques dans la phase cubique. Ce résultat correspondrait à la légère augmentation de la surface par tête polaire (de $39,4$ à $40,6\text{ \AA}^2$) observée dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau.

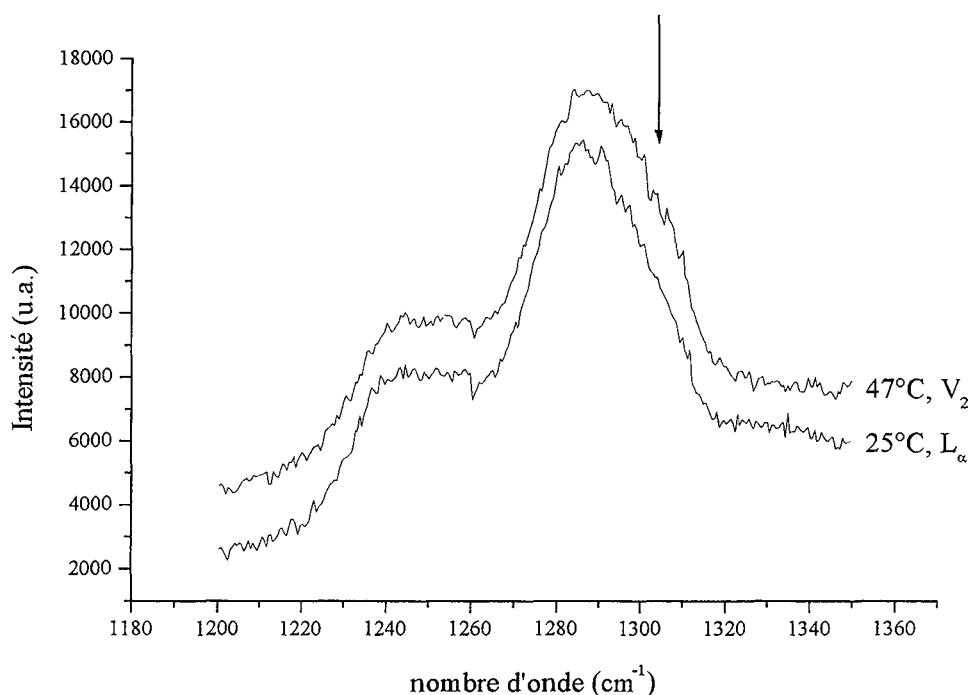


Figure 79. Système $C^F_6CH_2E_3$ /eau (73% de tensioactif) : spectres de vibration (retranchés du spectre de l'alcool $C_6F_{13}CH_2OH$) à 25°C (phase lamellaire L_α) et 47°C (phase cubique V_2).

Considérant maintenant la transition de phases lamellaire/éponge, dans le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau. Les spectres obtenus dans les phases lamellaire à 10°C et éponge à 35°C pour l'échantillon à 60% de tensioactif ne présentent aucune modification au niveau des chaînes

hydrophiles, alors que des changements d'intensité relative concernant les modes vibrationnels liés au squelette ont été identifiés. Comme pour la transition lamellaire/cubique, on observe une diminution du rapport des intensités relatives des pics à 295 et 315 cm^{-1} , correspondant aux modes de vibration du groupe C_6F_{13} , de $1,28$ à $1,15$. Les molécules de tensioactif étant situées sur une surface courbée dans la phase éponge, tout comme dans la phase cubique, on retrouve le résultat précédent : les chaînes fluorées sont sensibles au changement de courbure.

4. Conclusions

Sur les diagrammes de phase des figures 80, 81 et 82, nous résumons les différents résultats obtenus à l'aide des trois techniques de diffraction des Rayons X, de diffusion Raman et de spectroscopie RMN. Les flèches en trait épais matérialisent des analogies soit au niveau moléculaire soit au niveau structural. Les paramètres structuraux du film amphiphile étant conservés dans l'ensemble du diagramme de phase, les transitions de phase dans le système $\text{C}_6^{\text{F}}\Sigma\text{E}_2/\text{eau}$ sont donc essentiellement gouvernés par l'énergie de courbure du film amphiphile. En présence d'huile, les paramètres structuraux du film amphiphile sont modifiés comme l'indique la figure 81.

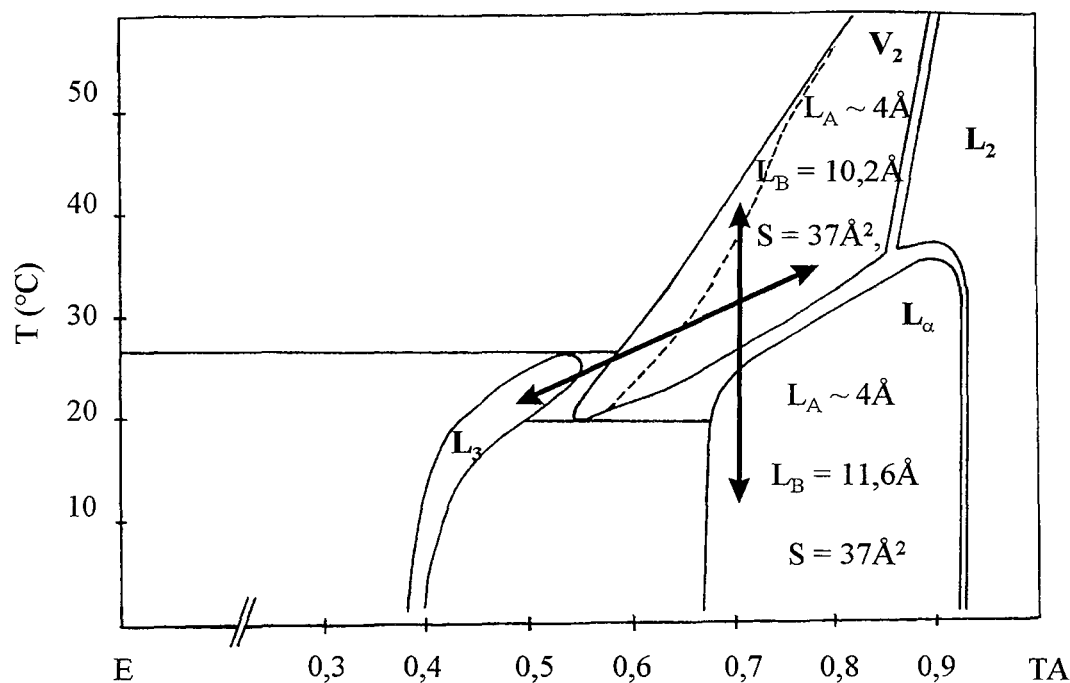


Figure 80. Système $\text{C}_6^{\text{F}}\Sigma\text{E}_2/\text{eau}$: paramètres structuraux du film amphiphile dans les phases éponge L_3 , cubique (V_2) et lamellaire (L_α).

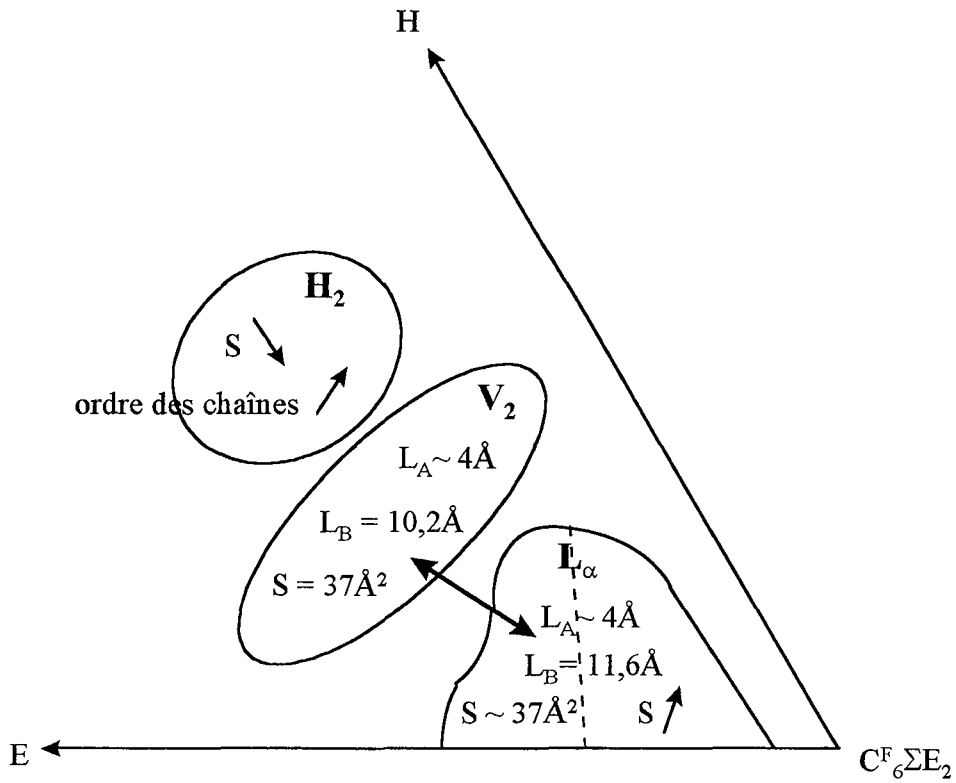


Figure 81. Système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD : diagramme de phase schématique.

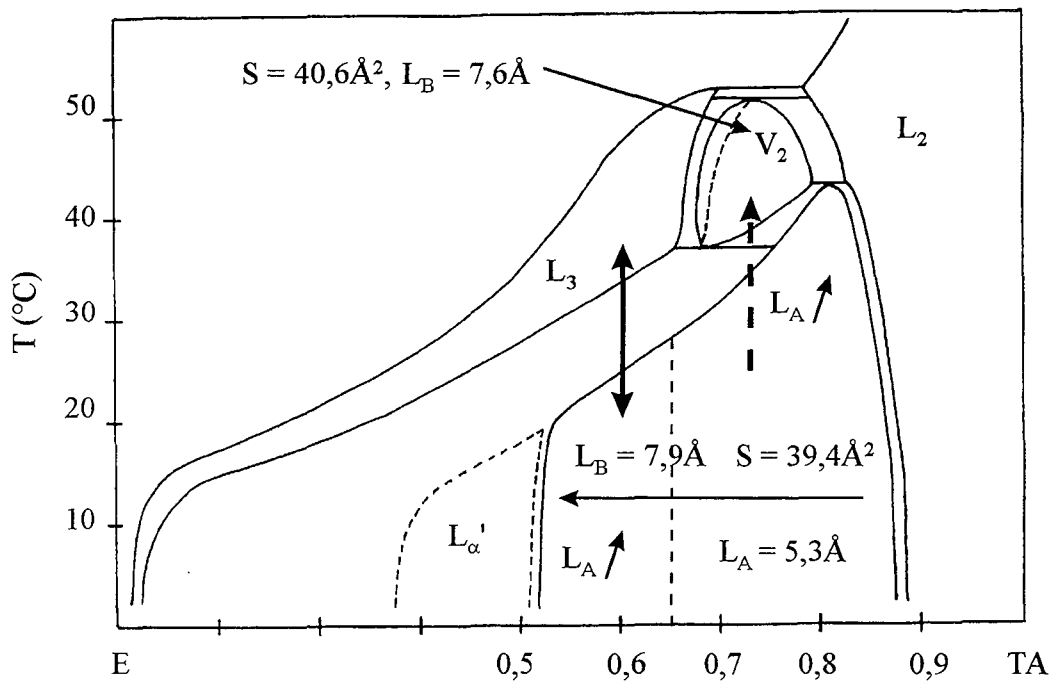


Figure 82. Système $C^F_6CH_2E_3$ /eau : évolution des paramètres structuraux du film amphiphile dans les phases éponge L_3 , cubique (V_2) et lamellaire (L_α).

En système ternaire, on distingue nettement deux comportements : dans les phases cubiques et lamellaire, les molécules de tensioactif sont peu affectées par la présence de l'huile et la surface par tête polaire est presque constante. Elle est légèrement plus élevée dans la phase lamellaire car les molécules de perfluorodécane pénètrent dans le film amphiphile. En revanche, les molécules de tensioactif sont fortement affectées par la présence de l'huile dans l'arrangement hexagonal : l'ordre des chaînes est grand et s'apparente à celui observé aux interfaces air/eau.

Contrairement au système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, où le film amphiphile ne subit aucune modification, le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau présente un comportement de phase où les énergies de courbure ne peuvent pas être mises seules en cause dans les transitions. L'addition d'un seul motif oxyéthylénique suffit à induire des modifications. La chaîne hydrophile se déplie dans la phase lamellaire au cours de l'incorporation d'eau et lors de la transition phases lamellaire/cubique

CHAPITRE III

IMMOBILISATION D'UNE ENZYME DANS LA PHASE CUBIQUE BICONTINUE DU SYSTEME $C^F_6\Sigma E_2/EAU$

B. IMMOBILISATION D'UNE ENZYME DANS LA PHASE CUBIQUE BICONTINUE DU SYSTEME $C_6^F\Sigma E_2$ /EAU

En raison de leur forte viscosité, les phases cubiques sont intéressantes pour immobiliser des molécules, et en particulier des molécules à caractère biologique telles que des enzymes. C'est dans cette optique que nous avons étudié l'incorporation d'une enzyme globulaire hydrophile, la cholestérol oxydase, dans la phase cubique du système eau- $C_6^F\Sigma E_2$ /eau. La monooléine est un lipide qui forme, dans l'eau, un large domaine de phase cubique bicontinue, dans laquelle de nombreuses enzymes ont déjà pu être immobilisées^{148,149,154}. Les tensioactifs fluorés, en revanche, n'ont pas été, à notre connaissance, étudiés de ce point de vue. L'intérêt d'utiliser des systèmes fluorés est à la fois appliqué et fondamental. Ils offrent de nouvelles possibilités de dosages (biocapteurs) et l'existence d'interactions spécifiques entre molécules fluorés et hydrogénés devraient apporter des connaissances sur les mécanismes de fonctionnement des molécules biologiques encapsulées. Nous avons donc réalisé une étude comparative de l'immobilisation de la cholestérol oxydase dans le système fluoré $C_6^F\Sigma E_2$ /eau et hydrogéné monooléine/eau. Avant de présenter notre étude, nous exposons les principaux résultats acquis sur l'immobilisation des molécules biologiques.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'IMMOBILISATION DE MOLECULES A CARACTERE BIOLOGIQUE

Les phases cubiques bicontinues intéressent particulièrement les biochimistes et les biologistes^{33,55}. En effet, des phases cubiques à base de lipides sont observées dans des conditions proches de celles des organismes vivants. C'est notamment le cas dans le processus de digestion des graisses chez les vertébrés^{33,141}. L'agencement cubique est préféré à toute autre organisation micellaire ou cristalline car l'action enzymatique des lipases au niveau de l'interface eau/chaîne carbonée de la bicouche de lipides y est plus efficace. Cette organisation cubique est créée au moment de la lipolyse enzymatique quand les triglycérides sont transformés successivement en diglycérides puis en monoglycérides. Ces derniers ayant une forte capacité à former des phases cubiques bicontinues, permettent à l'enzyme de

poursuivre son action enzymatique en accédant facilement au substrat, via le réseau 3D formé par les canaux d'eau. Les produits, non solubles, issus de la réaction enzymatique sont stockés dans les bicouches de la phase cubique et peuvent être à nouveau attaqués par l'enzyme¹⁴¹. Ainsi, l'utilisation de phases cubiques bicontinues à base de lipides permet d'étudier l'action des enzymes dans des conditions voisines de celles rencontrées avec les membranes biologiques. Ces phases cubiques peuvent également être utilisées comme des matrices de cristallisation de protéines¹⁴². Par exemple, la lysozyme, protéine hydrosoluble de 14kDa, a été obtenue sous forme cristallisée dans des phases cubiques micellaires ou bicontinues, suivant une symétrie (un groupe d'espace) identique à celle obtenue en solution aqueuse. Dans le cas de la bactériorhodopsine, qui est une protéine hydrophobe, la cristallisation n'a pu être, en revanche, réalisée qu'en milieu bicontinu¹⁴³. Ces structures cubiques, n'étant solubles qu'en présence de solvants organiques, résistent aux sels et additifs aqueux tels que les polyols. L'intérêt de ces structures, notamment du point de vue biologique, a contribué au développement d'un grand nombre d'études sur les systèmes lipide/eau/protéine. La monooléine, qui forme, en présence d'eau, un vaste domaine cubique stable en température et en concentration a été beaucoup utilisée.

Des molécules de tailles et d'affinités différentes pour la membrane ont pu être encapsulées avec succès dans les phases cubiques bicontinues^{144,145,146,147,148,149,150,151}. Plusieurs aspects, concernant la molécule immobilisée, ont été abordés : capacité d'incorporation, effet sur la structure, influence sur les chaînes lipidiques et activité biologique.

Au dessus d'une certaine concentration, les molécules hydrophiles tel le maléate de chloropheniramine ou le propanolol HCl, transforment la phase cubique en phase lamellaire tandis que les molécules hydrophobes tel l'ibuprofène la transforment en phase hexagonale inverse¹⁵². La vitamine K1, molécule très hydrophobe, est incorporée dans la phase cubique du système monooléine/eau, en quantité 5 fois plus importante dans la structure Ia3d que dans la structure Pn3m¹⁴⁶. Concernant les protéines, selon qu'elles sont périphériques (cytochrome c), intégrales (glycophorine) ou hydrosolubles, elles peuvent stabiliser ou induire des transitions de phases, par modification de la courbure du film amphiphile³³. Une protéine hydrosoluble diminue le volume relatif de la bicouche et favorise une structure moins compacte. C'est ainsi que l'incorporation de la lysozyme dans la phase cubique à base de monooléine, induit une transition de la structure Pn3m vers la structure Im3m^{153,144}. Un grand nombre de protéines globulaires hydrosolubles, ayant des masses moléculaires allant de 14 à 590 kDa a été encapsulé dans des phases cubiques à base de monooléine¹⁵⁴ ou de tensioactifs

éthoxylés C_mE_n ¹⁴⁹. Les tailles importantes des enzymes immobilisées mettent en évidence une certaine flexibilité de la maille cubique¹⁴⁹. Il a été montré, par ailleurs, que l'incorporation d'enzyme ne modifie pas les propriétés viscoélastiques¹⁵¹. La quantité incorporée croît avec le gonflement en eau de la structure cubique bicontinue, les protéines étant solubilisées dans les canaux aqueux. Contrairement aux protéines hydrosolubles, l'incorporation d'une protéine hydrophobe (gramacidine) ou intégrale, dans les bicouches lipidiques, augmente le volume relatif de la bicouche et induit généralement une transition vers une structure plus compacte, voire une transition vers une phase hexagonale inverse^{29,33}. L'immobilisation d'hémoglobine bovine, protéine hydrosoluble, dans la phase cubique de la monooléine fait cependant exception : elle induit, comme les protéines hydrophobes, une transition de la structure Pn3m vers la structure Ia3d¹⁵⁵.

L'incorporation d'une molécule peut aussi influencer la conformation des chaînes lipidiques. Lorsqu'il s'agit d'une protéine périphérique comme le cytochrome c, la spectroscopie IR montre que la chaîne acyle de la monooléine présente un ordre conformationnel plus grand et que les têtes polaires de type glycérol subissent des réarrangements¹⁵⁶. Ces deux effets sont, de plus, légèrement dépendants du milieu. La présence de tampon conduit à une augmentation de l'ordre conformationnel des chaînes acyles et polaires tandis que l'incorporation de cytochrome tend à le faire diminuer¹⁵⁰. Contrairement aux molécules périphériques, les protéines hydrosolubles et globulaires, comme la glucose oxydase et la lysozyme, étudiées par spectrométrie Raman, n'affectent pas l'état des chaînes acyles de la monooléine¹⁴⁴. En revanche, la modification de l'hydratation des groupes carbonyles C=O des têtes glycérols, suggèrent que la protéine est plutôt solubilisée dans les canaux aqueux, ce qui est conforme à sa nature hydrosoluble^{144,155}.

Dans tous les cas examinés, les tests d'activité tant enzymatiques que redox ont été positifs. Par exemple, la vitamine K1¹⁴⁶ et l'ubiquinone¹⁵⁷, bien qu'encapsulées dans les couches lipidiques de la monooléine, conservent leurs activités électrochimiques. Les activités de la glucose oxydase, du cytochrome ou de la chymotrypsine (protéines hydrosolubles), ont été contrôlées soit par voie électrochimique^{145,150}, soit par voie spectrophotométrique^{148,151}. Avec la glucose oxydase, il a été montré que l'addition de phosphatidylcholine augmente la stabilité à long terme de l'enzyme¹⁴⁵ et que la conservation de l'enzyme à 40°C est meilleure dans une phase cubique bicontinue qu'en solution tamponnée (tests effectués pendant 54 jours)¹⁴⁸. L'immobilisation de l'insuline dans une phase cubique bicontinue à base de monooléine et d'eau présente l'avantage d'empêcher son agrégation et ainsi de préserver son activité hypoglycémique¹⁵⁸. Les mesures de dichroïsme circulaire réalisées sur des systèmes

lipidiques contenant la bactériorhodopsine (protéine intégrale), la méliittine (protéine hydrosoluble)¹⁴⁷ ou l'insuline¹⁵⁸, mettent en évidence que les protéines immobilisées dans la phase cubique sont toujours dans leur conformation native. Il est à noter, cependant, que la conservation de la conformation est une condition nécessaire, mais non suffisante, à la préservation de l'activité enzymatique. Les phases cubiques à base de lipides ou de tensioactifs éthoxylés C_mE_n constituent donc des matrices rigides capables d'incorporer des protéines de taille et de nature différentes, sans altérer leur activité enzymatique. Ce dernier aspect est particulièrement intéressant pour le développement de biocapteurs. Quelques essais ont déjà été réalisés avec la glucose oxydase, la lactate oxydase ou l'uréase, immobilisée dans une matrice de monooléine¹⁵⁴. Cependant, la stabilité à long terme, qui dépend de la taille de l'enzyme, est un facteur limitant. En effet, lorsque l'enzyme est volumineuse, elle se dégrade plus rapidement et le biocapteur perd en sensibilité.

L'intérêt des pharmaciens pour les phases cubiques au détriment des formulations à base de polymères réside en leur biocompatibilité et leur biodégradabilité. Les phases cubiques sont, de plus, d'une grande stabilité en présence d'un excès d'eau et peuvent transporter à la fois des principes actifs de nature hydrophobe ou hydrophile. Dans ce domaine, l'encapsulation de biomolécules a des visées thérapeutiques ; les systèmes sont étudiés pour leurs propriétés de libération de principes actifs. En ce sens, les systèmes à base de lipides permettent une libération prolongée^{159,152}. Le relargage du maléate de timolol est, par exemple, beaucoup plus lent dans un système à base de lipides que dans un système polymérique¹⁵⁹ et seulement 45% d'hémoglobine est libérée au bout de 6 jours dans une phase cubique lipidique¹⁵⁵. Les monoglycérides ont fait l'objet de plusieurs travaux. Les effets du milieu (pH, température, présence d'acide gras, nature de la solution de libération ou nature du principe actif) ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de libération des molécules^{160,161,152,162,163}. Les phases cubiques à base de lipides présentent, cependant, l'inconvénient de libérer que partiellement les principes actifs, car ceux-ci établissent des liaisons avec les acides gras présents dans le monoglycéride¹⁵². Parallèlement, des formulations de plus faible viscosité sont développées en vue d'une administration par voie cutanée^{164,159}. Ces formulations, sous forme de phase lamellaire, hexagonale ou micellaire, se transforment in situ en une phase cubique. Cependant, ces formulations seraient, in vivo, transformées en phase cubique, probablement par prélèvement d'eau dans les tissus, et provoqueraient ainsi des irritations. Pour pallier à ce problème, il a été proposé une formulation à base de glycérides et de BRIJ 96, un amphiphile non ionique, formant une

phase lamellaire, qui évoluerait, à la température du corps, en une phase cubique sans absorption d'eau¹⁵⁹.

II. INFLUENCE DE LA SOLUTION TAMPON ET DE L'ENZYME SUR LE COMPORTEMENT DE PHASE DU SYSTEME $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH/H_2O$

Les enzymes étant conservées dans des solutions tamponnées à pH 7, nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet des ions phosphates sur le comportement de phase du système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau puis, dans un deuxième temps, étudié l'incorporation de l'enzyme. Nous nous sommes appuyés à chaque fois sur la technique de la diffraction des rayons X.

Sur la figure 83, les limites de phase dans l'eau sont données en trait continu, tandis qu'en milieu tamponné, elles sont notées avec des tirets.

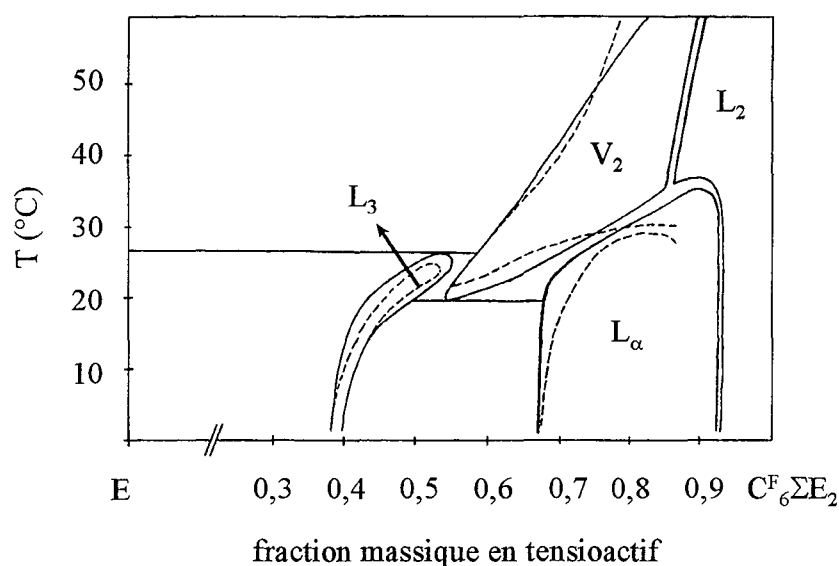


Figure 83. Comportement de phase en milieu aqueux (—) et en milieu aqueux tamponné (---) du tensioactif $C_6^F\Sigma E_2$.

Le comportement de phase n'est que très peu modifié par la présence de sels. On constate, dans le cas de la monooléine, que le résultat est identique¹⁵⁰. Sur la figure 84, nous comparons les distances de répétition obtenues dans les milieux eau et eau tamponnée, représentées respectivement par des symboles pleins et vides.

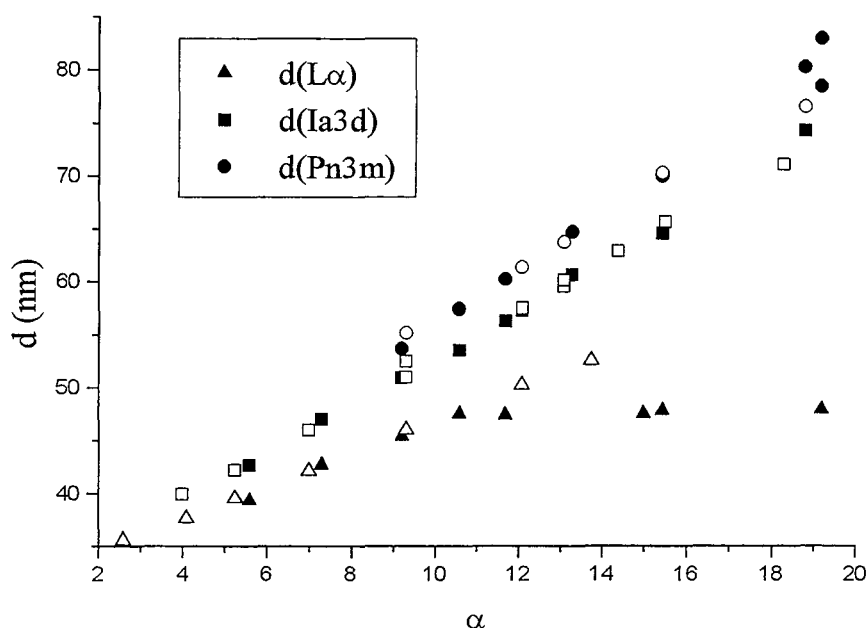


Figure 84. Distances de répétition dans les phases lamellaire, cubique Ia3d et cubique Pn3m en milieu aqueux (●■▲) et en milieu tampon (□○△).

Les distances de répétition dans la phase cubique et dans la phase lamellaire ne sont pas modifiées par la présence des ions phosphates. On constate seulement que le gonflement de la phase lamellaire est légèrement limité dans le domaine dilué, en accord avec le diagramme de phase de la figure 83.

Par incorporation de l'enzyme, la phase cubique est déstabilisée quand la fraction massique en tensioactif est supérieure à 0,75. Aux fractions massiques inférieures (0,6 et 0,65), son domaine de stabilité dépend de la température et de la quantité d'enzyme incorporée, comme le montre la figure 85 : il est d'autant plus faible que la concentration en enzyme augmente. Pour une concentration de 0,4 mg/mL, la phase cubique est stable à température ambiante.

La quantité maximale incorporée dans la phase aqueuse est de 0,59 mg/mL dans le système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau, alors qu'elle dépasse 1mg/mL dans le système monooléine/eau. Une concentration de 0,6 mg/mL dans un échantillon de fraction massique 0,6 en $C_6^F\Sigma E_2$ équivaut à 0,24 mg d'enzyme par gramme de phase cubique. La quantité incorporée dans le système fluoré reste donc relativement faible.

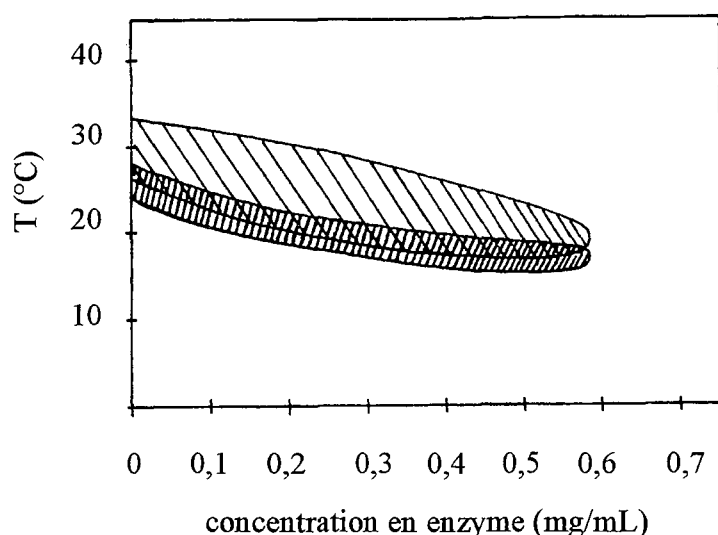


Figure 85. Domaine de stabilité de la phase cubique en fonction de la teneur en enzyme dans la solution tampon pour les fractions massiques en tensioactif $C_6^F\Sigma E_2$ de 0,6 (///) et 0,65 (\\).

La caractérisation des échantillons par la diffraction des rayons X aux petits angles a été plus délicate que celle des échantillons du système binaire, car les raies de diffraction sont plus larges. L'augmentation des largeurs à mi-hauteur traduit une diminution des corrélations à longue distance. Néanmoins, nous avons pu identifier les groupes d'espace. Dans le système monooléine/eau, il s'agit uniquement du groupe Pn3m pour une fraction en lipide de 0,6 et Ia3d pour une fraction de 0,65. Dans le système eau- $C_6^F\Sigma E_2$, les deux groupes Ia3d et Pn3m ont également été identifiés. La structure Ia3d caractérise le domaine aux faibles concentrations en enzyme et aux plus basses températures. Inversement, l'augmentation de la concentration en enzyme et/ou l'augmentation de la température induit la transition Ia3d vers Pn3m. La figure 86 montre l'évolution des paramètres de maille associés aux structures Ia3d et/ou Pn3m dans les deux systèmes étudiés, en fonction de la concentration en cholestérol oxydase. Dans le système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau, les valeurs de a n'évoluent pas avec la température, bien que le domaine de la phase cubique dépende de la température, comme le montre la figure 85. Les points de la figure 86 sont donc associés à plusieurs températures, comprises entre 20 et 30°C. L'incorporation d'enzyme, pour un rapport tensioactif/eau donné, se traduit par une augmentation des paramètres de maille, que ce soit dans la structure Ia3d ou Pn3m, et dans le système hydrogéné ou fluoré.

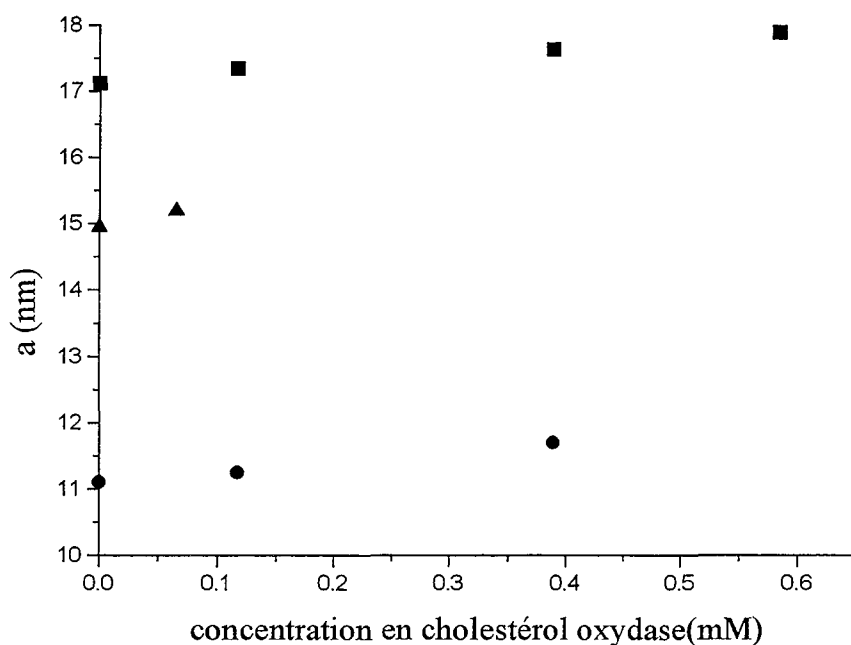


Figure 86. Evolution, en fonction de la concentration en enzyme dans la solution tampon, des paramètres des mailles cubiques associés aux structures Ia3d (■,▲) et Pn3m (●) de composition 0,6 (●) et 0,65 (■) en C^F₆ΣE₂ et 0,65 (▲) en monooléine.

Pour une fraction massique en tensioactif de 0,65, les diamètres des canaux sont respectivement de 42 et 52 Å avec les systèmes hydrogéné et fluoré. L'enzyme étant une protéine soluble dont la taille, dans l'hypothèse d'une géométrie sphérique, est estimée à 50Å¹⁶⁵, peut donc être localisée dans les canaux aqueux de la structure. Aux fractions massiques supérieures à 0,70, le diamètre des canaux étant inférieur ou égal à 40Å, il est probable que dans ce domaine, l'enzyme ne peut y être incorporée, c'est pourquoi la phase cubique est déstabilisée.

Il est donc possible d'immobiliser de l'enzyme dans les canaux aqueux, mais qu'en est-il de son activité enzymatique? Habituellement, les méthodes spectrochimiques sont employées pour mesurer l'activité des enzymes¹⁴⁸. Ici, nous utilisons une méthode électrochimique qui nous permet de tester l'activité de l'enzyme in situ, c'est-à-dire lorsqu'elle est immobilisée dans la phase cubique¹⁵⁴.

III. DOSAGE DU CHOLESTEROL

Pour identifier les signaux, nous avons, dans un premier temps, enregistré les signaux des différents constituants du système à l'aide du montage décrit page 43. Sur la figure 87, est représenté le signal de l'électrode d'or dans trois conditions : en présence de tampon phosphate seul, en additionnant une solution de cholestérol à 0,4 mM, puis en couvrant l'électrode d'une fine couche de phase cubique (environ 0,5 mm).

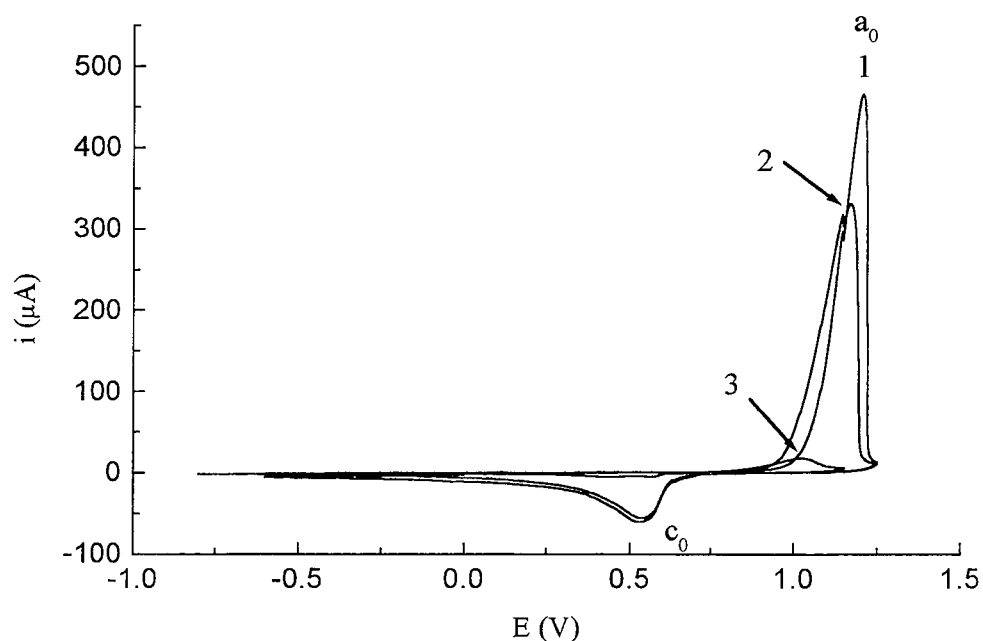


Figure 87. Signaux de l'électrode d'or dans différentes conditions (1) en solution tampon, (2) en présence de la solution de cholestérol et (3) recouverte d'une phase cubique.

L'électrode d'or est caractérisée par un signal de réduction c_0 à environ 0,4V et un signal d'oxydation a_0 à environ 1,1V. Le cholestérol étant insoluble dans l'eau, il a été solubilisé dans la solution tampon à l'aide de micelles à base de Triton X100 et d'isopropanol. En présence de cette solution de cholestérol, le signal électrochimique anodique est fortement diminué. On peut penser que le Triton X100 s'adsorbe à l'électrode d'or et inhibe ainsi la réaction électrochimique. En couvrant l'électrode par la phase cubique, le signal de l'électrode est fortement atténué et disparaît totalement quand l'électrode est parfaitement recouverte. En ce qui concerne l'enzyme, son signal est enregistré en incorporant la solution d'enzyme tamponnée dans la solution d'électrolyte en l'absence de phase cubique. Le signal de l'enzyme

est identifié sur la figure 88 par un pic anodique a_1 et un pic cathodique c_1 . Lorsque l'enzyme est incorporée dans la phase cubique (figure 89), les signaux de l'enzyme (enregistrés à l'interface phase cubique/électrode) sont toujours identifiables mais les intensités sont réduites et les tensions différentes. Les intensités diminuent car l'enzyme est en plus faible concentration et, de plus, doit diffuser à travers la phase cubique. La différence de tension entre les pics anodique et cathodique est plus grande. C'est le signe que la réaction électrochimique est ralentie et qu'elle est gouvernée par la diffusion de la cholestérol oxydase dans la phase cubique vers l'électrode.

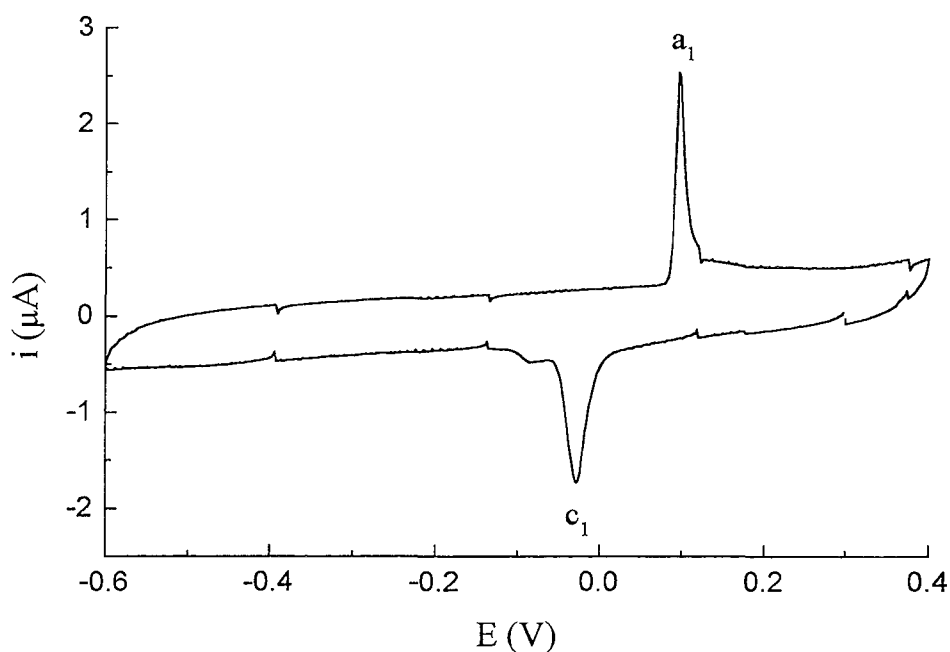


Figure 88. Signaux de l'enzyme en solution.

En plongeant dans la solution de cholestérol l'électrode modifiée par la phase cubique, on observe dans un premier temps, le signal de l'électrode et au bout de quelques minutes, une paire de signaux a_2 et c_2 apparaît aux potentiels respectifs de 0,9 et -0,5V (figure 89). Le pic de réduction c_2 est caractéristique du composé H_2O_2 , produit au cours du processus catalytique. En effet, la régénération de la cholestérol oxydase après sa réduction par le cholestérol, conduit à la formation de peroxyde suivant les réactions présentées sur le schéma 1.

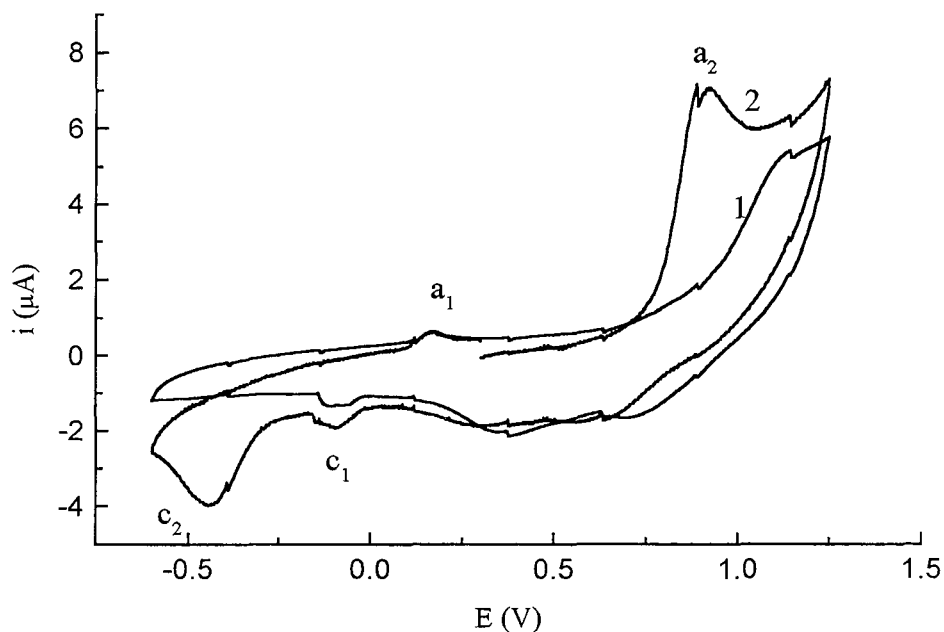


Figure 89. Voltampérogrammes cycliques (1) en l'absence et (2) en présence de cholestérol oxydase dans la phase cubique du système monooléine/eau, étalée à l'électrode.

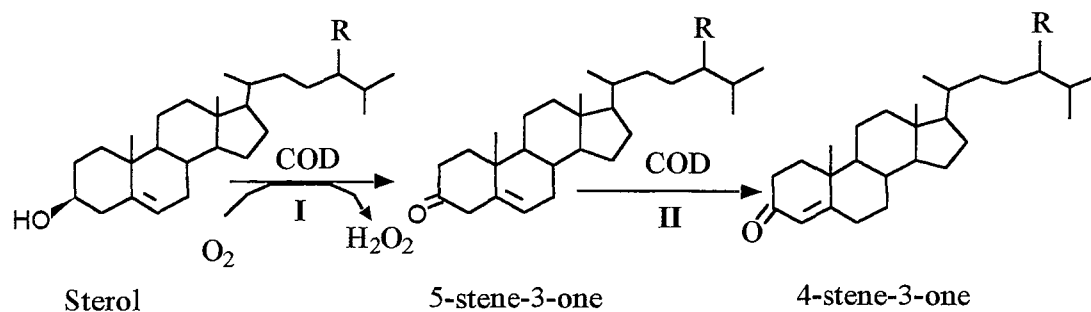


Schéma 1. Conversion de stérols (5-sténe-3 β -ol) en 4-sténe-3-one par la cholestérol oxydase notée COD (étape d'oxydation I et étape d'isomérisation II).

La réaction entre le cholestérol et la cholestérol oxydase se produit probablement à l'interface phase cubique/solution. L'eau oxygénée diffuse alors dans les canaux d'eau de la phase cubique. Il est peu probable que le cholestérol pénètre la couche de phase cubique pour réagir avec l'enzyme. Nous privilégions une réaction en surface.

Les courbes de la figure 89 ont été réalisées dans le cas de la monooléine et mettent en évidence la persistance de l'activité enzymatique dans la phase cubique hydrogénée. Nous

avons mené le même type d'expériences avec le tensioactif fluoré. En présence de cholestérol, les mêmes signaux a_2 et c_2 apparaissent à l'électrode modifiée par la phase cubique fluorée dopée en enzyme. Cependant, elle ne reste pas longtemps adsorbée à l'électrode d'or et les signaux associés à cette électrode sont alors visibles à proximité des signaux a_2 et c_2 relatifs à l'enzyme. Ainsi pour s'affranchir des signaux de l'électrode d'or, nous avons choisi de travailler avec une électrode de carbone vitreux pour laquelle les signaux électrochimiques n'apparaissent pas dans la gamme de potentiel étudiée. La figure 90 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés pour des concentrations croissantes en cholestérol.

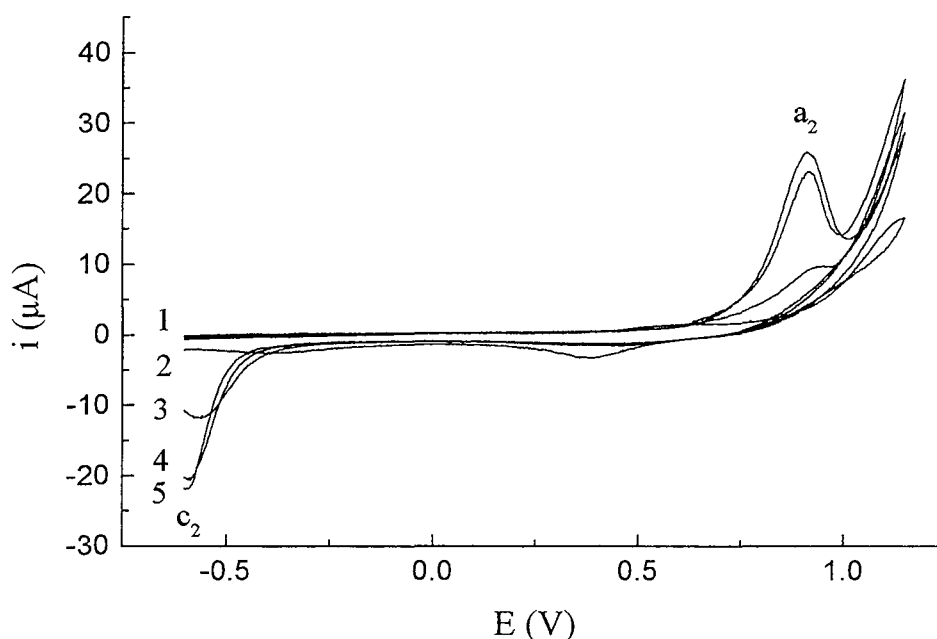


Figure 90. Voltamogrammes cycliques à l'électrode de carbone vitreux, de l'enzyme piégée dans la phase cubique à base de tensioactif fluoré en fonction de la concentration en cholestérol (1) 0 mM, (2) 0,4 mM (3) 1,6 mM (4) 3,6 mM et (5) 4,4 mM. ()

Les signaux a_1 et c_1 de l'enzyme ne sont pas visibles. On peut attribuer ce phénomène à la diffusion lente de l'enzyme à travers la phase cubique ou au fait que l'enzyme peut subir une dénaturation au contact de l'électrode¹⁶⁶. Les signaux a_2 et c_2 , caractéristiques de la présence de H_2O_2 , sont, en revanche, visibles aux mêmes potentiels qu'avec le système monooléine/eau. Par conséquent, l'enzyme reste active même lorsqu'elle est immobilisée dans la phase cubique fluorée. Grâce à l'utilisation de l'électrode de carbone, le signal c_2 se détache maintenant nettement du bruit de fond et permet d'évaluer la réponse de l'électrode en fonction de la concentration en cholestérol dans le tampon. Les résultats sont reportés sur la

figure 91. La réponse de l'électrode modifiée par la phase cubique fluorée varie linéairement avec la teneur en cholestérol de la solution électrolytique.

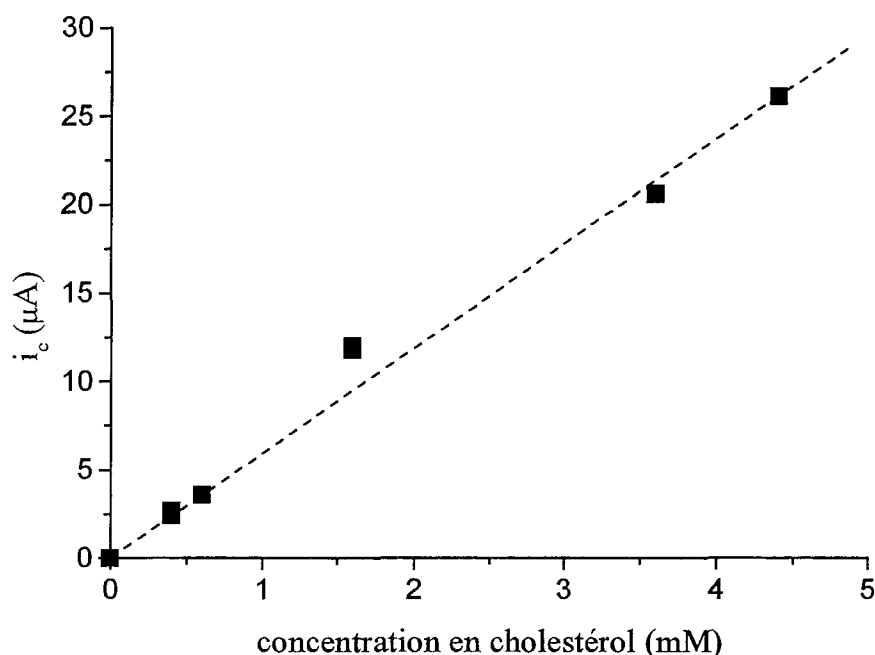


Figure 91. Variation de l'intensité du courant cathodique à l'électrode modifiée par la phase cubique fluorée, en fonction de la teneur en cholestérol dans la solution électrolytique.

Malgré l'insolubilité du cholestérol, l'adsorption éventuelle du Triton X100 à l'électrode et la faible adsorption de la phase cubique fluorée sur l'électrode, on aboutit à des résultats cohérents et reproductibles. La désorption de la phase cubique fluorée est probablement due à la dissolution du tensioactif fluoré dans l'isopropanol. Ainsi, au bout d'un quart d'heure, les signaux à l'interface de l'électrode modifiée par la phase cubique fluorée ont nettement diminué.

Au cours de ces expériences, nous avons également noté que les signaux de H_2O_2 apparaissaient beaucoup plus lentement dans la phase cubique à base de monooléine que dans la phase cubique à base de tensioactif fluoré. Ce phénomène est à rapprocher du fait que ces deux phases cubiques présentent des propriétés viscoélastiques différentes. Au toucher, on observe, que la monooléine forme une phase cubique très visqueuse, tandis que dans le cas du tensioactif fluoré, la phase cubique a une consistance plus molle (comme une crème). Ces observations ont été confirmées par la détermination en rhéologie des modules élastiques G' et

visqueux G'' , qui représentent respectivement les composantes élastique et visqueuse du matériau. Ces résultats sont reportés dans le tableau 12¹⁶⁷.

Amphiphile	Myverol 18-99	$C_6^F\Sigma E_2$ (eau)	$C_6^F\Sigma E_2$ (tampon)
G' (Pa)	180000	38000	24000
G'' (Pa)	40000	12000	10000

Tableau 12. Modules élastiques G' et visqueux G'' des trois phases cubiques à base de Myvérol 18-99 (61% de monooléine et 21% de monolinoléine) et à base de $C_6^F\Sigma E_2$ (65%).

La phase cubique fluorée est effectivement beaucoup moins élastique et beaucoup moins visqueuse que la phase cubique à base de monooléine. Nous avons donc essayé de traduire la différence de comportement de ces deux phases cubiques vis-à-vis de la pénétration et de la libération de molécules actives, en utilisant la coenzyme Q_0 , comme molécule hydrophile modèle. Elle possède un signal électrochimique qui nous permet de suivre sa pénétration à travers la phase cubique adsorbée à l'électrode et sa libération dans une solution tamponnée renouvelée. Nous avons ainsi observé qu'il fallait 100 minutes pour atteindre le maximum d'incorporation dans la phase cubique à base de monooléine, tandis que 25 minutes suffisaient avec la phase cubique fluorée. Les mêmes différences sont obtenues lorsque la coenzyme est libérée dans la solution tampon.

La cholestérol oxydase peut être immobilisée dans des matrices cubiques à base de tensioactif fluoré, que ce soit dans la structure $Ia3d$ ou $Pn3m$. Les mesures électrochimiques montrent que l'enzyme piégée reste active et que la réponse de l'électrode modifiée est proportionnelle à la concentration du cholestérol dans la solution électrolytique.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail, qui s'appuie principalement sur une étude structurale de systèmes à base de tensioactifs fluorés hydrophobes, a mis en évidence les principales caractéristiques des transitions de phase. L'immobilisation d'une molécule bioactive dans la phase cubique a, de plus, montré l'intérêt des phases cubiques à base de tensioactifs fluorés et notamment d'un point de vue biologique.

Dans une première partie, nous avons présenté l'étude structurale des phases lamellaires, cubiques et hexagonales à base de tensioactifs fluorés en milieu eau et/ou eau-huile. Nous avons ainsi caractérisé le gonflement des phases lamellaires et cubiques par l'eau. Pour le tensioactif fluoré $C^F_6\Sigma E_2$, la phase lamellaire se gonfle d'eau sans modifier la surface par tête polaire ni les conformations des chaînes hydrophiles et hydrophobes. En revanche, pour le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$, qui possède un motif oxyéthylénique supplémentaire, le gonflement de la phase lamellaire se fait en deux étapes. Dans la première, le film d'eau interstitiel, qui existe dès la formation de la structure lamellaire, s'épaissit par addition d'eau, les chaînes hydrophiles étant totalement repliées (conformation méandre), tandis que les chaînes fluorées conservent une conformation quasi-étendue. Dans la deuxième étape, le film d'eau continue d'augmenter mais plus faiblement car les chaînes oxyéthyléniques se déplient en s'hydratant. Dans ce système, nous avons également mis en évidence, à proximité de la phase lamellaire classique, un domaine métastable dans lequel coexistent des vésicules et des grains lamellaires, dont les dimensions caractéristiques sont différentes de la phase lamellaire gonflée.

Concernant la solubilisation de la perfluorodécane dans la phase lamellaire du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, le gonflement est principalement réalisé par formation d'un film interstitiel d'huile, avec une pénétration de l'huile dans les chaînes hydrophobes qui dépend du rapport tensioactif/eau. Dans le domaine riche en tensioactif, la pénétration de la perfluorodécane dans les bicouches est conjoint au gonflement du film d'huile, tandis que dans le domaine plus riche en eau, la pénétration de l'huile ne concerne que les premières fractions incorporées.

En ce qui concerne les phases cubiques, nous avons mis en évidence deux types de structure. En système binaire tensioactif/eau, le groupe d'espace $Ia3d$ décrit la majorité du domaine cubique tandis que le groupe $Pn3m$ décrit le domaine le plus dilué. Le modèle ICR, bien qu'aujourd'hui jugé inadapté, a donné des valeurs en parfait accord avec le modèle IPMS.

Pour les deux systèmes tensioactif/eau, l'incorporation d'eau provoque une augmentation des dimensions des canaux d'eau dans les structures Ia3d et Pn3m, tout en maintenant constant la surface par tête polaire et la conformation des chaînes hydrophobes. La solubilisation de la perfluorodécane, étudiée dans le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, affecte de façon identique les structures Ia3d et Pn3m. De plus, l'épaisseur du film d'huile formé dans la structure Ia3d ne dépend pas seulement de la fraction en huile incorporée mais aussi du rapport tensioactif/eau.

Cette étude structurale et dynamique approfondie de l'ensemble des phases cristallines liquides et micellaires a permis de mettre en évidence des caractéristiques générales sur les relations structurales entre ces systèmes organisés. A l'échelle des mailles, les phases cristallines liquides peuvent être reliées par des relations épitaxiales. Celles observées entre la phase lamellaire et les structures cubiques confortent l'idée que les systèmes inverses et directs ne présentent pas les mêmes relations épitaxiales et qu'elles peuvent être un moyen d'identifier la nature du système. La caractérisation de la transition phase cubique/phase éponge, par les mesures de coefficients de diffusion a , de plus, mis en évidence que la formation de la phase éponge résulte d'une simple perte de l'ordre à longue distance par gonflement de la structure cubique. A l'échelle moléculaire, la spectroscopie de diffusion Raman a conforté les résultats obtenus par la diffraction des rayons X sur le dépliement des chaînes oxyéthyléniques dans la phase lamellaire, mais a aussi permis de mettre en évidence les modifications du film amphiphile lors des transitions de phase. La confrontation des résultats des études structurale et dynamique montre qu'il n'existe pas un seul paramètre qui gouverne les transitions de phase. Dans le cas du tensioactif à trois motifs oxyéthyléniques, la structure de la chaîne hydrophile joue un rôle dans les transitions lamellaire-cubique et lamellaire-lamellaire diluée, tandis qu'elle n'y participe pas avec le tensioactif à deux chaînes oxyéthyléniques.

Par ailleurs, le large domaine visqueux de phase cubique du système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, nous a conduit à considérer cette phase comme une matrice potentielle d'immobilisation de molécules biologiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la cholestérol oxydase. Après avoir déterminé les conditions d'incorporation de l'enzyme et caractérisé les structures par diffraction des rayons X aux petits angles, nous avons montré par une méthode électrochimique d'électrodes modifiées que l'enzyme piégée est toujours active dans ces phases et que la réponse de l'électrode modifiée est proportionnelle à la concentration du cholestérol en solution. Ces caractéristiques constituent des atouts importants pour développer ces systèmes.

ANNEXES

ANNEXE 1. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PRODUITS UTILISES

Le tableau A.1 donne, pour la perfluorodécane (PFD) et les différentes parties des molécules de tensioactif $C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4(OC_2H_4)_2OH$ ($C_6^F\Sigma E_2$) et $C_6F_{13}CH_2(OC_2H_4)_3OH$ ($C_6^FCH_2E_3$) les valeurs de la masse molaire, de la densité, du volume molaire et de la longueur de la chaîne. Les volumes des parties hydrophobe et hydrophile ont été déterminés au laboratoire avec une incertitude de $0,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ^{7,168}. Pour le tensioactif $C_6^FCH_2E_3$, les volumes molaires sont donnés en fonction de la température dans le tableau A.2.

	masse molaire (g mol ⁻¹)	densité (g cm ⁻³)	volume molaire (cm ³ mol ⁻¹)	longueur en conformation étendue (Å)
C_6F_{13}	319	1,816	174,8	7,8
$C_2H_4SC_2H_4$	88	-	79,9	6,6
CH_2	14	-	16,6	-
$C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4$	407	1,598	254,7	14,4
$(OC_2H_4)_2OH$	105	1,177	89,2	7,5
$(OC_2H_4)_3OH$	149	1,157	128,7	10,5
$C_6^F\Sigma E_2$	512	1,489	343,9	21,9
$C_6^FCH_2E_3$	482	1,506	320,1	20,7
$C_{10}F_{18}$	462	1,950	236,9	-

Tableau A.1. Masse, densité, volume et longueur de chaîne des molécules de tensioactif et de la perfluorodécane à 20°C.

Température (°C)	Volume molaire V^{TA}	Volume molaire V^B	Volume molaire V^A
10	315,5	188,8	126,7
20	320,1	191,4	128,7
30	323,2	193,3	129,9
40	326,2	195,6	130,6
60	332,2	199,8	132,4

Tableau A.2. Volumes molaires (cm³ mol⁻¹) du tensioactif $C_6^FCH_2E_3$ et de ses parties hydrophobe et hydrophile entre 10 et 60°C.

Il a été montré que les volumes molaires des tensioactifs varient très peu en solution¹⁶⁸ (une diminution de 2% pour le système $C_6^F\Sigma E_2$ /eau en passant de 0 à 98%), de sorte que le volume du tensioactif dans la phase lamellaire est assimilé à celui du tensioactif à l'état pur.

ANNEXE 2. INTENSITE DIFFUSEE PAR UNE STRUCTURE LAMELLAIRE (L_α)

L'épaisseur de la partie hydrophile étant constituée des chaînes hydrophiles et du film interstitiel d'eau L_E , on calcule l'intensité diffusée par une structure lamellaire pour déterminer les épaisseurs L_A et L_E . La phase lamellaire est assimilée à des lamelles infinies et planes, constituées de plusieurs couches de densités de longueur de diffusion différentes, correspondant aux différentes parties du tensioactif, du film d'eau (L_E) et éventuellement du film d'huile (L_H). Les molécules de tensioactif se composent de trois parties homogènes, qui correspondent aux groupes C_6F_{13} (F), $C_2H_4SC_2H_4$ (ou CH_2) (J) et $(OC_2H_4)_2OH$ (ou $(OC_2H_4)_3OH$) (A) selon la molécule de tensioactif considérée (figure A.1).

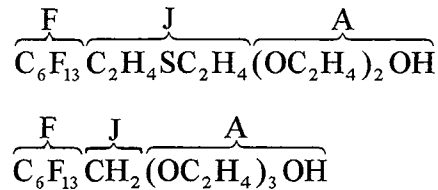


Figure A.1. Représentation schématique des molécules de tensioactif

En diffraction des rayons X, la densité de longueur de diffusion est définie par :

$$\rho_i = \frac{b_0 z_i}{V_i}$$

avec b_0 la densité de longueur de diffusion d'un électron valant $0,282 \cdot 10^{-12}$ cm, z la charge électronique de la partie i et V_i son volume molaire. Le tableau A.3 donne les densités de longueur de diffusion de la perfluorodécane et des différentes parties des tensioactifs $C_6^FCH_2E_3$ à 10°C et $C_6^F\Sigma E_2$ à 20°C .

Nous avons tenu compte de l'hydratation des têtes polaires, en considérant le nombre α_L de molécules d'eau liée par molécule de tensioactif. Comme les volumes molaires varient très peu avec la dilution, on peut considérer que les volumes de l'eau liée et de la chaîne oxyéthylénique sont additifs. La densité de longueur de diffusion s'écrit alors :

$$\rho_A = b_0 \left(\frac{z_A + \alpha_L z_E}{V_A + \alpha_L V_E} \right).$$

Groupement	z_i	V_i ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ρ_i (10^{-6}\AA^{-2})
C_6F_{13} (20°C)	153	174,8	14,859
C_6F_{13} (10°C)	153	172,4	15,066
CH_2	8	16,4	8,281
$\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4$	48	79,9	10,198
$(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$	57	89,2	10,848
$(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{OH}$	81	126,7	10,853
H_2O	10	18,0	9,431
$\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ (PFD)	222	236,9	16,554

Tableau A.3. Densités de longueur de diffusion de la perfluorodécane et des différentes parties des tensioactifs $\text{C}_6^{\text{F}}\Sigma\text{E}_2$ et $\text{C}_6^{\text{F}}\text{CH}_2\text{E}_3$.

Le nombre α_L est déterminé pour chaque valeur du paramètre L_A suivant la relation :

$$\alpha_L = \left(\frac{SL_A - V_A}{V_E} \right).$$

Les dimensions des chaînes C_6F_{13} , $\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4$ et CH_2 ont été déterminées par la relation suivante :

$$L_i = \frac{V_i}{S}$$

où S est la surface par tête polaire, constante dans tout le domaine de la phase lamellaire et i l'indice se référant à la partie i du tensioactif.

L'intensité diffusée par une structure lamellaire s'écrit comme le produit du facteur de structure et du facteur de forme¹²³. Le facteur de structure $S(q)$ caractérise l'empilement périodique régulier, suivant une direction, de plans séparés par une distance d . Dans le cas de bicouches planes rigides, il s'écrit :

$$S(q, d) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{N-1} \left(\left(1 - \frac{n}{N} \right) \cos(nqd) \right)$$

où N est le nombre de feuillet empilés et d la distance de répétition du motif bicouche de tensioactif/film d'eau. Le facteur de forme $P(q)$ caractérise la nature chimique de la bicouche. En considérant les profils de densité de longueur de diffusion perpendiculairement à l'axe des bicouches, il s'écrit, en système binaire, sous la forme :

$$P(q, L_A) = \frac{4}{q^2} \left\{ \begin{array}{l} \Delta\rho_A [\sin(q(L_A + L_J + L_F)) - \sin(q(L_J + L_F))] + \\ \Delta\rho_J [\sin(q(L_J + L_F)) - \sin(qL_F)] + \\ \Delta\rho_F \sin(qL_F) \end{array} \right\}^2$$

où $\Delta\rho_A$, $\Delta\rho_J$ et $\Delta\rho_F$ représentent respectivement les excès de densités de longueurs de diffusion des parties A, J et F du tensioactif par rapport à l'eau. Le facteur de forme est normé par rapport à sa valeur à angle nul soit :

$$P_n(q, L_A) = \frac{P(q, L_A)}{\lim_{q \rightarrow 0} P(q, L_A)}$$

L'intensité s'écrit alors :

$$I(q, L_A, d) = P_n(q, L_A) \times S(q, d)$$

où L_A est l'épaisseur des chaînes que l'on cherche à déterminer.

D'après les spectres expérimentaux, l'intensité de la raie de Bragg de deuxième ordre n'est pas visible. Le calcul de l'intensité diffusée, programmé à l'aide du logiciel Mathematica, permet alors de déterminer graphiquement la valeur de l'épaisseur L_A qui minimise l'intensité dans l'intervalle $3,5 < L_A < 7$ pour le tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$ et dans l'intervalle $5,3 < L_A < 10,5$ pour le tensioactif $C^F_6CH_2E_3$. La figure A.2 présente les facteurs de forme calculés pour le système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau en fonction du vecteur d'onde avec les valeurs L_{amin} et L_{amax} . Les facteurs de forme présentent la même allure mais s'annulent pour des valeurs différentes de q .

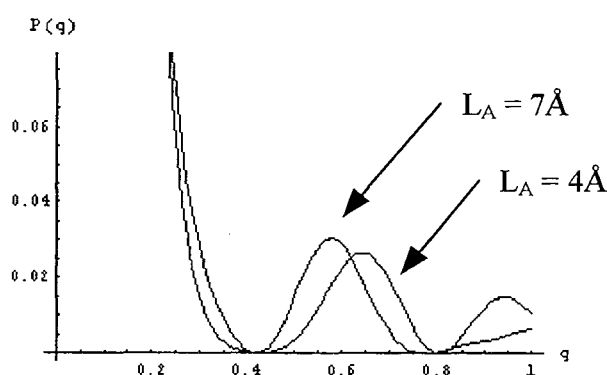


Figure A.2. Facteur de forme d'une bicouche de tensioactif $C^F_6\Sigma E_2$ pour deux épaisseurs de la chaîne hydrophile 4 et 7 Å.

Sur le figure A.3, on observe le facteur de structure d'un empilement périodique de 25 lamelles séparées par une distance d égale à 50 Å. Pour un nombre de lamelles supérieur à 25,

le facteur de structure n'est pas modifié. Nous avons retenu cette valeur pour le calcul de l'intensité diffusée.

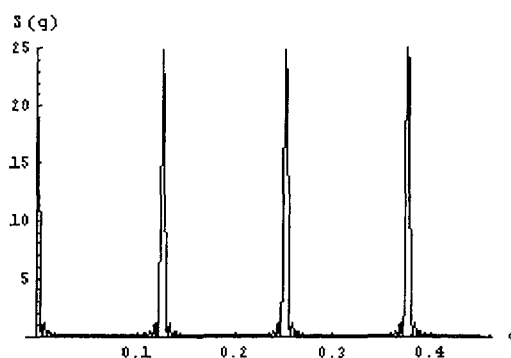


Figure A.3. Facteur de structure d'un empilement périodique régulier de lamelles séparées par une distance de 50Å.

La prise en compte des écarts à l'empilement périodique, causés par la distorsion élastique de la phase lamellaire, du fait des fluctuations thermiques, fait intervenir des fonctions de corrélation, qui dépendent des constantes élastiques de la phase lamellaire. Si nous avons pris en compte ces fluctuations, le facteur de structure $S(nq)$ aurait une intensité décroissante quand l'ordre n augmente, tandis qu'en négligeant la correction relative à la thermodynamique des bicouches, les intensités sont égales. Le calcul du rapport des intensités du second ordre par rapport au premier ordre est donc un peu surestimé.

Sur la figure A.4, nous avons représenté le rapport de l'intensité diffusée de la deuxième raie sur la première dans la structure lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau, pour une distance de répétition de 62,8Å, en fonction de l'épaisseur de la chaîne hydrophile entre L_{amin} (5,25Å) et L_{Amax} (10,5Å). La valeur de L_A qui minimise le rapport vaut 9,2Å.

En système ternaire, le facteur de forme s'écrit :

$$P(q, L_F) = \frac{4}{q^2} \left\{ \begin{array}{l} \Delta\rho_A [\sin(q(L_A + L_J + L_F + L_H/2)) - \sin(q(L_J + L_F + L_H/2))] + \\ \Delta\rho_S [\sin(q(L_J + L_F + L_H/2)) - \sin(q(L_F + L_H/2))] + \\ \Delta\rho_F [\sin(q(L_F + L_H/2)) - \sin(qL_H/2)] + \Delta\rho_H \sin(qL_H/2) \end{array} \right\}^2$$

où L_F est la variable. Nous avons tenu compte de la pénétration éventuelle de l'huile dans les chaînes hydrophobes. La densité de longueur de diffusion s'écrit alors :

$$\rho_F = b_0 N_A \left(\frac{z_F + \beta_L z_H}{V_F + \beta_L V_H} \right)$$

avec β_L le nombre de molécules d'huile liées aux chaînes hydrophobes du tensioactif.

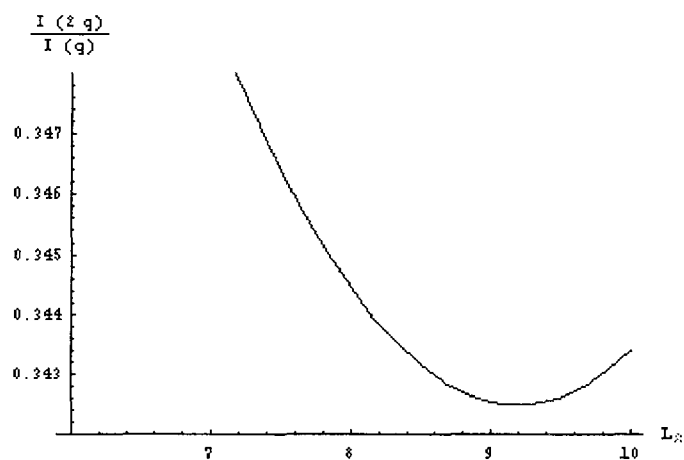


Figure A.4. Rapport de l'intensité diffusée des raies de premier et deuxième ordre par une structure lamellaire (25 lamelles, $d = 62,8\text{\AA}$) pour le système $C^F_6CH_2E_3$ /eau en fonction de L_A .

ANNEXE 3. ATTRIBUTION DES BANDES DES SPECTRES DE VIBRATION

Le spectre de vibration de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau pour une fraction massique en tensioactif de 0,82 est représenté sur la figure A.5, dans la gamme de nombre d'onde $100-3000\text{ cm}^{-1}$. Cette attribution repose sur les articles de Snyder^{116,120,169} et sur le spectre de l'alcool $C_6F_{13}CH_2OH$ (figure A.6). Les massifs sont repérés par les notations ν , δ , ω , τ , et τ . Ils correspondent aux mouvements d'élongation des liaisons (ν_{C-C} , ν_{C-F} , ν_{C-O-C}), de déformation angulaire dans le plan (δ_{CH_2}), de balancement hors du plan (ω_{CH_2}) et dans le plan (τ_{CH_2}), ainsi qu'aux mouvements de torsion (τ_{CH_2}). Ces mouvements sont caractéristiques de l'état de la molécule. Toute modification de la conformation modifie ces mouvements en fréquence ou en intensité.

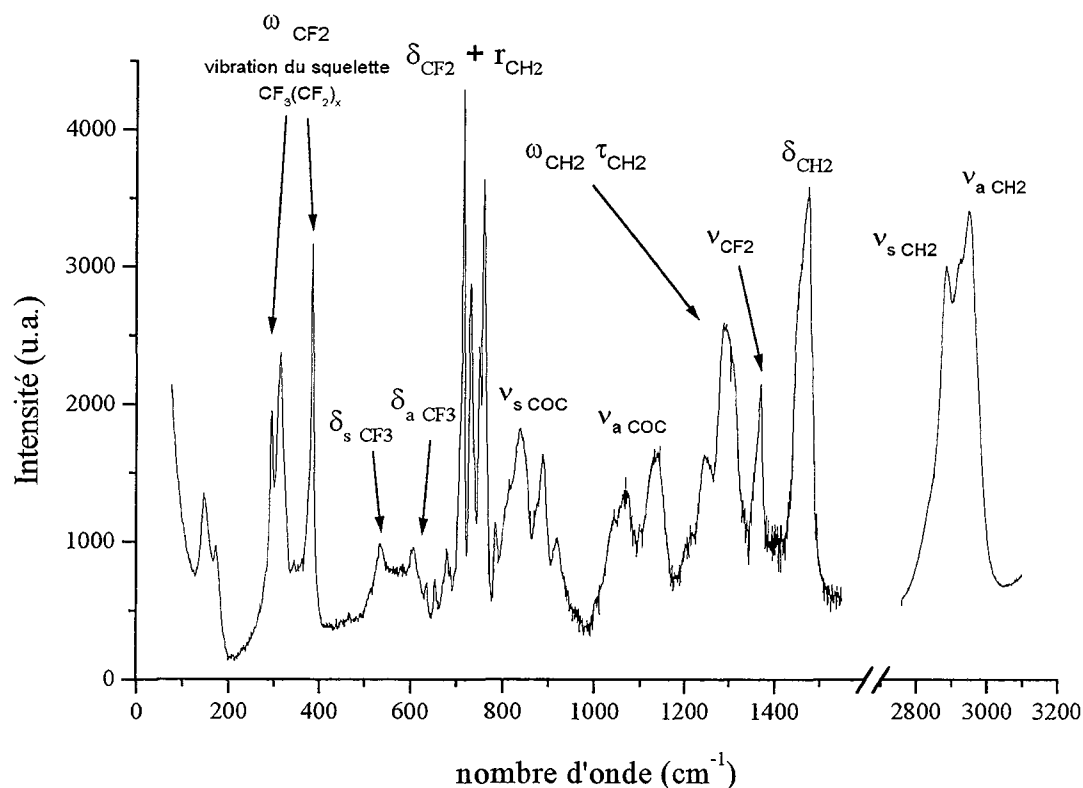


Figure A.5. Spectre de vibration de la phase lamellaire du système $C^F_6CH_2E_3$ /eau pour une fraction massique en tensioactif de 0,82.

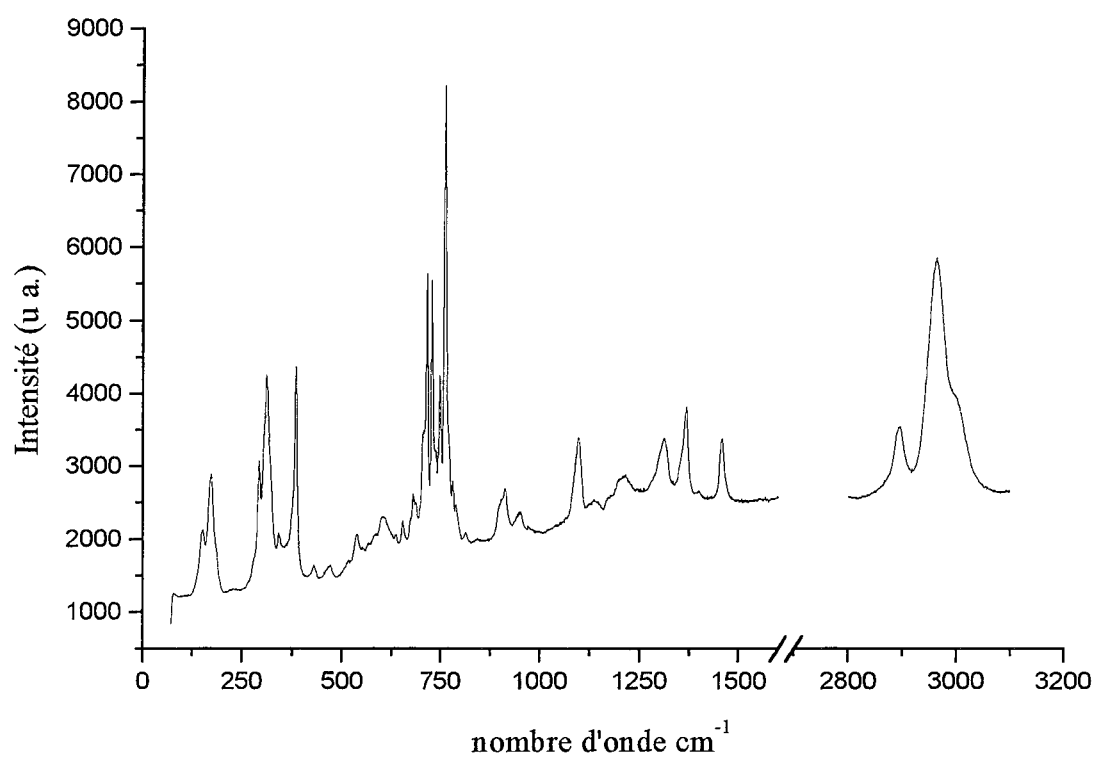


Figure A.6. Spectre de l'alcool $C_6F_{13}CH_2OH$.

ANNEXE 4. INDEXATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES PHASES CUBIQUES

L'indexation des clichés ou diagrammes de diffraction de phases cubiques consiste à attribuer à chaque raie du spectre, le plan réticulaire qui a donné lieu à diffraction. Pour cela, on compare les rapports des positions des raies et leurs intensités et on se reporte aux groupes d'espace déjà caractérisés dans la littérature^{44,48,49,50,170,171}. Le tableau A.4 résume les positions relatives des raies de Bragg avec les intensités relatives des raies pour les groupes à structure bicontinue (Ia3d, Pn3m, Im3m) ou micellaire (Pm3n, Fd3m).

Ia3d		Pn3m		Im3m		Pm3n		Fd3m	
indices	R (I)	indices	R (I)	indices	R (I)	indices	R	indices	R
211	1 (vvs)	110	1 (s)	110	1 (s)	110	1	111	1
220	$\sqrt{\frac{4}{3}}$ (vs)	111	$\sqrt{\frac{3}{2}}$ (s)	200	$\sqrt{2}$ (m)	200	$\sqrt{2}$	220	$\sqrt{\frac{8}{3}}$
321	$\sqrt{\frac{7}{3}}$ (w)	200	$\sqrt{2}$ (w)	211	$\sqrt{3}$ (m)	210	$\sqrt{\frac{5}{2}}$	311	$\sqrt{\frac{11}{3}}$
400	$\sqrt{\frac{8}{3}}$ (w)	211	$\sqrt{3}$ (m)	220	$\sqrt{4}$ (w)	211	$\sqrt{3}$	400	$\sqrt{\frac{12}{3}}$
420	$\sqrt{\frac{10}{3}}$ (m)	220	$\sqrt{4}$			220	$\sqrt{4}$		
332	$\sqrt{\frac{11}{3}}$ (s)	300	$\sqrt{\frac{9}{2}}$						
422	$\sqrt{\frac{12}{3}}$ (m)								

Tableau A.4. Positions et intensités relatives (R et I) des raies des spectres de phases cubiques micellaires ou bicontinues selon le groupe d'espace.

ANNEXE 5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les tableaux ci-dessous donnent les distances de répétition expérimentales de la première raie des phases cubique, lamellaire et hexagonale dans les systèmes $C^F_6\Sigma E_2$ /eau, $C^F_6CH_2E_3$ /eau et $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD en fonction de la fraction massique en tensioactif et/ou de l'huile.

Système $C^F_6CH_2E_3$ /eau

Fraction en tensioactif	0,87	0,822	0,769	0,722	0,657	0,605	0,588	0,553	0,524
distance d_{100} (Å) (L_α)	32,8	35,4	38,8	42,4	48,3	54,0	55,5	60,6	62,8
Fraction en tensioactif	0,875	0,844	0,803	0,754	0,702	0,684	0,664	0,648	0,608
distance d_{211} (Å) (Ia3d)	39,9	42,2	46,0	51	57,3	59,5	62,8	65,6	71,0
Fraction en tensioactif	0,719	0,704	0,696	0,685	0,675				
distance d_{110} (Å) (Pn3m)	52,5	54,8	56,0	57,3	58,8				

Système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau

Fraction en tensioactif	0,875	0,844	0,803	0,754	0,702				
distance d_{100} (Å) (L_α)	37,6	39,5	42,1	46,0	50,2				
Fraction en tensioactif	0,875	0,844	0,803	0,754	0,702	0,684	0,664	0,648	0,608
distance d_{211} (Å) (Ia3d)	39,9	42,2	46,0	51	57,3	59,5	62,8	65,6	71,0
Fraction en tensioactif	0,754	0,702	0,684	0,648	0,602	0,558			
distance d_{110} (Å) (Pn3m)	55,2	61,3	63,7	70,2	76,5	86,0			

Système $C^F_6\Sigma E_2$ /eau/PFD

Rapport tensioactif/eau = 7

Pourcentage d'huile (w/w)	2,4	4,4	6,2	8,8	10,6	12,3	14,5	16,7	18,2
distance d_{100} (Å) (L_α)	38,3	38,4	39,2	39,1	39,6	40,0	40,4	40,3	41,0
distance d_{211} (Å) (Ia3d)	40,2	40,2	40,3	40,9	41,3	41,7	42,4	42,8	42,9

Rapport tensioactif/eau = 5,5

Pourcentage d'huile (w/w)	4,0	6,3	7,9	10,3	12,5	14,6	17,0	18,4	19,9
distance d_{100} (Å) (L_α)	40,0	40,3	40,3	41,4	42,4	42,7	43,3	43,3	44,1
distance d_{211} (Å) (Ia3d)	43,0	43,5	44,5	44,1	45,5	45,3	46,3	46,4	47,9

Rapport tensioactif/eau = 4

Pourcentage d'huile (w/w)	2,5	4,4	8,2	9,7	12,6	14,1	18,0	19,9	21,5
distance d_{100} (Å) (L_α)	42,3	43,0	44,2	45,0	45,8	46,6	47,6	48,7	48,5
distance d_{211} (Å) (Ia3d)	46,3	47,0	48,5	49,5	50,3	50,7	51,8	52,9	53,2

Pourcentage d'huile (w/w)	14,1	17,1	20,2	24,0	27,1	29,9	33,5
distance d_{01} (Å) (H_2)	50,9	53,8	54,7	57,4	59,2	60,0	52,5

Rapport tensioactif/eau = 3

Pourcentage en huile	3,4	6,0	7,6	9,8	12,6	14,3	15,2	18,4
distance d_{100} (Å) (L_α)	46,8	47,4	47,7	-	-	-	-	-
distance d_{211} (Å) (Ia3d)	53,2	53,5	53,7	54,7	56,4	56,9	56,3	57,7
distance d_{110} (Å) (Pn3m)	55,8	55,6	56,4	58,5	58,9	59,0	-	-

Rapport tensioactif/eau = 2,3

Pourcentage en huile	18,4	20,0	21,7	23,1	26,2	28,0	31,0
distance d_{01} (Å) (H_2)	64,9	67,4	69,5	70,4	73,4	74,9	77,4

REFERENCES

-
- ¹ Mitchell D. J., Tiddy G. J. T., Waring L., Bostock T., McDonald P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 79 (1983) 975-1000
 - ² Conroy J. P., Hall C., Leng C. A., Rendall K., Tiddy G. J. T., Walsh J., Lindblom G., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 82 (1990) 253-262
 - ³ Matos L., Ravey J. C., Serratrice G., *J. Colloid Interface Sci.* 128 (1989) 341-347
 - ⁴ Ravey J. C., Gherbi A., Stébé M. J., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 76 (1988) 234-241
 - ⁵ Ravey J. C., Stébé M. J., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 82 (1990) 218-228
 - ⁶ Ravey J. C., Stébé M. J., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 73 (1987) 127-133
 - ⁷ El Moujahid C., Thèse de doctorat de l'UHP-Nancy I (1993)
 - ⁸ Sauvage S., Thèse de doctorat de l'UHP-Nancy I (1993)
 - ⁹ Ravey J. C., Stébé M. J., Sauvage S., El Moujahid C., *Colloids Surf. A* 99 (1995) 221-231
 - ¹⁰ Laughlin R. dans "The Aqueous Phase Behavior of Surfactants", R. H. Ottewill et R. L. Rowell (Eds.) Academic Press, 1994
 - ¹¹ Ravey J. C. dans "The microemulsions : Structure and Dynamics", S. Friberg et P. Bothorel (Eds.), CRC Press, 1987
 - ¹² Ravey J. C., Buzier M., Oberthur R., *Prog. Coll. Polym Sci.* 73 (1987) 113-126
 - ¹³ Ravey J. C., *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 73 (1987) 107-112
 - ¹⁴ Buzier M., Ravey J. C., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 91 (1983) 20
 - ¹⁵ Buzier M., Ravey J. C., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 103 (1985) 594
 - ¹⁶ Porte G., Marigan J., Bassereau P., May P., *J. Phys. (France)* 49 (1988) 511-519
 - ¹⁷ Gazeau D., Bellocq A. M., Roux D., Zemb T., *Europhys. Lett.* 9 (1989) 447-452
 - ¹⁸ Porte G., Appell J., Bassereau P., Maignan J., *J. Phys. (France)* 50 (1989) 1335-1347
 - ¹⁹ Strey R., Winkler J., Magid L., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7502-7507
 - ²⁰ Cates M. E., Roux D., Andelman D., Milner S. T., Safran S. A., *Europhys. Lett.* 5 (1988) 733-739
 - ²¹ Hyde S. T., *Langmuir* 13 (1997) 842-851
 - ²² Maldonado A., Urbach W., Ober R., Langevin D., *Phys. Rev. E* 54 (1996) 1774-1778
 - ²³ Le T. D., Wennerström H., Schurtenberger P., *Phys. Rev. E* 60B (1999) 4300-4309
 - ²⁴ Freyssingéas E., Nallet F., Roux D., *Langmuir* 12 (1996) 6028-6035
 - ²⁵ Helfrich W., *Z. Naturforsch.* 33a (1978) 305-315
 - ²⁶ Roux D., Safinya C. R., *J. Phys. (France)* 49 (1988) 307

-
- ²⁷ Rendall K., Tiddy G. J. T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 3339-3357
- ²⁸ Fontell K., *Colloid Polym. Sci.* 268 (1990) 264-285
- ²⁹ Fontell K., *Adv. Colloid Interface Sci.* 41 (1992) 127-147
- ³⁰ Lindman B., olsson U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 344-363
- ³¹ Seddon J. M., Templer R. H., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 344 (1993) 377-401
- ³² Eriksson P. O., Lindblom G., Arvidson G., *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 91
- ³³ Lindblom G. Rilfors L., *Biochim. Biophys. Acta* 988 (1989) 221-256
- ³⁴ Eriksson P. O., Khan A., Jindblom G., *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 387-393
- ³⁵ Delacroix H., Gulik-Krzywicki T., Seddon J. M., *J. Mol. Biol.* 258 (1996) 88-103
- ³⁶ Huang Z., Seddon J. M., Templer R. H., *Chem. Phys. Lipids* 82 (1996) 53-61
- ³⁷ Takahashi H., Hatta I., Quinn P. J., *Biophys. J.* 70 (1996) 1407-1411
- ³⁸ Seddon J. M., *Biochemistry* 29 (1990) 7997-8002
- ³⁹ Luzzati V., Vargas R., Gulik A., Mariani P., Seddon J. M., Rivas E., *Biochemistry* 31 (1992) 279-285
- ⁴⁰ Luzzati V., Vargas R., Mariani P., Gulik A., Delacroix H., *J. Mol. Biol.* 229 (1992) 540-551
- ⁴¹ Seddon J. M., Zeb N., Templer R. H., McElhaney R. N., Mannock D. A., *Langmuir* 12 (1996) 5250-5253
- ⁴² Templer R. H., *Curr. Op. Colloid Interface Sci.* 3 (1998) 255-263
- ⁴³ Vargas R., Mariani P., Gulik A., Luzzati V., *J. Mol. Biol.* 225 (1992) 137-145
- ⁴⁴ Delacroix H., Gulik-Krzywicki T., Mariani P., Luzzati V., *J. Mol. Biol.* 229 (1993) 526-539
- ⁴⁵ Nilsson A., Holmgren A., Lindblom G., *Biochemistry* 30 (1991) 2126-2133
- ⁴⁶ Scriven L. E., *Nature* 263 (1976) 123-125
- ⁴⁷ Scriven L. E. dans "Micellization, solublization and microemulsions", vol 2, K. Mittal (Ed.), 877-893, New York : Plenum Press
- ⁴⁸ Luzzati V., Spegt P. A., *Nature* 215 (1967) 701-704
- ⁴⁹ Longley W, McIntosh T. J., *Nature* 303 (1983) 612-614
- ⁵⁰ Lindblom G., Larsson K., Johansson L., Fontell K., Forsen S., *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5465-5470
- ⁵¹ Benedicto A. D., O'Brien D. F., *Macromolecules* 30 (1997) 3395-3402
- ⁵² (a) Anderson S., Hyde S. T., Larsson K., Lidin S., *Chem. Rev.* 88 (1988) 221-242 (b) Anderson D. M., Gruner S. M., Leibler S., *Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A.* 85 (1988) 5364-5368
- ⁵³ Engblom J., Hyde S. T., *J. Phys. II (France)* 5 (1995) 171-190

-
- ⁵⁴ Charvolin J., Sadoc J. F., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 354 (1996) 2173-2192
- ⁵⁵ Larsson K., *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7304-7314
- ⁵⁶ Hyde S., Andersson S., *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 221-254
- ⁵⁷ Clerc M., Hendrikx Y., Farago B., *J. Phys. II (France)* 7 (1997) 1205-1214
- ⁵⁸ Klinowski J., Mackay A. L., Terrones H., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 354 (1996) 1975-1987
- ⁵⁹ Barnes I, *Austral. Math. Soc. Gazette* 17 (1990) 99-105
- ⁶⁰ Von Schnering H. G., Nesper R., *Z. Phys. B : Cond. Matter* 83 (1991) 407-412
- ⁶¹ Kunieda H., Shigeta K., Ozawa K., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7952-7957
- ⁶² Kunieda H., Yamaguchi Y., Ozawa K., Suzuki M., *Colloids Surf. A* 160 (1999) 15-21
- ⁶³ Funari S. S., Holmes M. C., Tiddy G. J. T., *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 11029-11038
- ⁶⁴ Adam C. D., Durrant J. A., Lowry M. R., Tiddy G. J. T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 789-801
- ⁶⁵ Hyde S. T., Andersson S., Ericsson B., Larsson K., *Z. Kristallogr.* 168 (1984) 213-219
- ⁶⁶ Kunieda H., Ozawa K., Huang H. L., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 831-838
- ⁶⁷ Kunieda H., Rajagopalan U., Kimura E., Solans C., *Langmuir* 10 (1994) 2570
- ⁶⁸ Holmes M. C., *Curr. Op. Colloid Interface Sci.* 3 (1998) 485-492
- ⁶⁹ Funari S. S., Holmes M. C., Tiddy G. J. T., *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3015-3023
- ⁷⁰ Burgoyne J., Holmes M. C., Tiddy G. J. T., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6054-6063
- ⁷¹ Fairhurst C. E., Holmes M. C., Leaver M. S., *Langmuir* 13 (1997) 4964-4975
- ⁷² Hall C., Tiddy G. J. T., dans "Surfactants In Solutions", vol 8, K. L. Mittal (Ed.), Plenum Press, New York
- ⁷³ Crupi V., Jannelli M. P., Magazu S., Maisano G., Majolino D., Migliardo P., Ponterio R., *J. Mol. Struct.* 381 (1996) 207-212
- ⁷⁴ Funari S. S., Rapp G., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 732-739
- ⁷⁵ Ward A. J. I., Friberg S. T., Larsen D. W., Ranavare S. R., *Langmuir* 1 (1985) 24
- ⁷⁶ Raçon Y., Charvolin J., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2646-2651
- ⁷⁷ Funari S. S., Mädler B., Rapp G., *Eur. Biophys. J.* 24 (1996) 293-299
- ⁷⁸ Sadoc J. F., Charvolin J., *Acta Crystallogr. A* 45 (1989) 10-20
- ⁷⁹ Fogden A., Hyde S. T., *Eur. Phys. J. B* 7 (1999) 91-104
- ⁸⁰ Templer R. H., Seddon J. M., Warrender N. A., Syrykh A., Huang Z., Winter R., Erbes J., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7251-7261

-
- ⁸¹ Porte G. dans "La Juste Argile", Daoud M., Williams C. (Eds.), Les Editions de Physique (France, 1995)
- ⁸² Funari S. S., Rapp G., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 96 (1999) 7756-7759
- ⁸³ Fletscher P. D. I. dans "Specialist Surfactants", Robb I. D. (Ed.), Blackie Academic and Professional, London 1997
- ⁸⁴ Ravey J. C., Stébé M. J., Colloids Surf. A 84 (1994) 11-31
- ⁸⁵ Kissa E. dans "Fluorinated Surfactants", Surf. Sciences Series, vol 50, Marcel Dekker (Ed.), 1994
- ⁸⁶ Shinoda K., Hato K., Hayashi T., J. Phys. Chem. 76 (1972) 909-914
- ⁸⁷ Mathis G., Leempoel P., Ravey J. C., Selve C., Delpuech J. J., J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 6162-6171
- ⁸⁸ Selve C., Ravey J. C., Stébé M. J., El Moujahid C., Moumni E. M., J. J. Delpuech, Tetrahedron 47 (1991) 411
- ⁸⁹ Guo W, Brown T. A., Fung B. M., J. Phys. Chem. 95 (1991) 1829-1836
- ⁹⁰ Kratzat K, Guittard F., De Givenchy E. T., Cambon A., Langmuir 12 (1996) 6346-6350
- ⁹¹ Achilefu S., Selve C., Stébé M. J., Ravey J. C., Delpuech J. J., Langmuir 10 (1994) 2131-2138
- ⁹² Muto Y., Esumi K., Meguro K., Zana R., J. Colloid Interface Sci. 120 (1987) 162
- ⁹³ Fung B. M., Mamrosh D. L., O'Rear E. A., Frech C. B., Ajzal J., J. Phys. Chem. 92 (1988) 4405-4411
- ⁹⁴ Szyöni S., Watzke H. J., Cambon A., Prog. Colloid Polym. Sci. 89 (1992) 149
- ⁹⁵ Würtz J. and Hoffman H., J. Colloid Interface Sci., 175 (1995) 304-317
- ⁹⁶ Riess J. G., J. Liposome Res., 5 (1995) 413-430
- ⁹⁷ Krafft M. P., Giulieri F. and Riess J. G., Coll. Surf. A, 84 (1994) 113-119
- ⁹⁸ Sadtler V. M., Jeanneaux F., Krafft M. P., Rabai J. and Riess J. G., New J. Chem. (1998) 609-613
- ⁹⁹ Guedj C., Pucci B., Zarif L., Coulomb C., Riess J. G., Paviaa A. A., Chem. Phys. Lipids 72 (1994) 153-173
- ¹⁰⁰ Kékicheff P., Tiddy G. J. T., J. Phys. Chem. 93 (1989) 2520-2526
- ¹⁰¹ Hamza M. A., Serratrice G., Stébé M. J., Delpuech J. J., J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 3733-3738
- ¹⁰² Stébé M. J., Serratrice G., Delpuech J. J., J. Phys. Chem. 89 (1985) 2837-2843

- ¹⁰³ (a) Riess J. G., Arlen C., Greiner J., Leblanc M., Manfredi A., Pace S., Varescon C., Zarif L., "Blood substitutes", T. M. S. Chang, R. P. Geyer, Marcel Dekker ed. (1989), 421 (b) Riess J. G., New J. Chem. (1995) 19, 891-909 (c) Riess J. G., Krafft M. P., Artif. Cells, Blood Subst., Immob. Biotech. (1997) 25, 43-52
- ¹⁰⁴ Krafft M. P., Rolland J. P., Vierling P., Riess J. G., New J. Chem. (1990), 14, 869
- ¹⁰⁵ Gaentzler S., Vierling P., New J. Chem. (1993) 17, 585
- ¹⁰⁶ Selve C., Castro B., Leempoel P., Mathis G., Gartiser T., Delpuech J. J., Tetrahedron 39 (1983) 1313
- ¹⁰⁷ Cambon A., Delpuech J. J., Matos L., Serratrice G., Szyoni F., Bull. Soc. Chim. Fr. 6 (1986) 965
- ¹⁰⁸ Chatenay D., Urbach W., Nicot C., Vacher M., Waks M., J. Phys. Chem. 91 (1987) 2198
- ¹⁰⁹ Callaghan P. T., Trotter C. M. and Jolley K. W., J. Magn. Reson. 37 (1980) 247
- ¹¹⁰ Stilbs P., Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 19 (1987) 1-45
- ¹¹¹ Callaghan P. T., Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Clarendon Press-Oxford (1993)
- ¹¹² Canet D., Diter B., Belmajdoub, Brondeau J., Boubel J. C., Elbayed K., J. Magn. Res. 81 (1989) 1
- ¹¹³ Dupeyre R., Devoulon Ph., Bourgeois D. et M. Décorps, J. Magn. Reson. 95 (1991) 589
- ¹¹⁴ Humbert F., Valtier M., Retournard A., Canet D., J. Magn. Res. 134 (1998) 245-254
- ¹¹⁵ Valtier M., Humbert F., Canet D., J. Magn. Res. 141 (1999) 7-17
- ¹¹⁶ Snyder R. G., Zerbi G., Spectrochim. Acta A 23 (1967) 391-467
- ¹¹⁷ Matsuura H., Fukuhara K., J. Mol. Struct. 126 (1985) 251-260
- ¹¹⁸ Kimura N., Umemura J., Hayashi S., J. Colloid Interface Sci. 182 (1996) 356-364
- ¹¹⁹ Rozenberg M., Loewenschuss A., Marcus Y., Spectrochim. Acta A 54 (1998) 1819-1826
- ¹²⁰ Begum R., Yonemitsu T., Matsuura H., J. Mol. Struct. 447 (1998) 111-117
- ¹²¹ Sakya P., Seddon J. M., Templer R. H., J. Phys. II France 4 (1994) 1311-1331
- ¹²² Gherbi A., Thèse de doctorat de l'UHP-Nancy I (1989)
- ¹²³ Nallet F., Laversanne R., Roux D., J. Phys. II France 3 (1993) 487-502
- ¹²⁴ Rösch M. dans "Nonionic Surfactant", Surfactant Science Series vol 1, Schick M. J. (Ed.) 1966
- ¹²⁵ Pauling L. dans "The nature of the chemical bond", Cornell University Press (1960) : C-S = 1,8Å, C-C = 1,5Å, C-O = 1,4Å, C-F = 1,4Å, CCF = CCS = 109°, CSC = 105°, CFC = 110°
- ¹²⁶ Bryant M. A., Pemberton J. E., J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 3629-3637

- ¹²⁷ Hajduk P. E., Harper P. E., Gruner S. M., Honeker C. C., Kim G., Thomas E. L., Fetters L. J., *Macromolecules* 27 (1994) 4063-4075
- ¹²⁸ Raçon Y., Charvolin J., *J. Phys. (France)* 48 (1987) 1067-1073
- ¹²⁹ Vigild M. E., Almdal K., Motensen K., Hamley I. W., Fairclough J. P. A., Ryan A. J., *Macromolecules* 31 (1998) 5702-5716
- ¹³⁰ Luzzati V., tardieu A., Gulik-Krzywicki, Rivas E., Reiss-Husson F., *Nature* 220 (1968) 485-488
- ¹³¹ Gulik A., Luzzati V., De Rosa M., Gambacorta A., *J. Mol. Biol.* 182 (1985) 131-149
- ¹³² Radiman S., Tropakcioglu C., Faragi A. R., *J. Phys. (France)* 51 (1990) 1501
- ¹³³ Perche T. Thèse de doctorat de l'Université de Rouen (1994)
- ¹³⁴ Clerc M., Levelut A. M., Sadoc J. F., *J. Phys. II (France)* 1 (1991) 1263-1276
- ¹³⁵ Hyde S. T., Anderson S. Z. *Kristallogr.* 170 (1985) 225-239
- ¹³⁶ Hyde S. T., *Langmuir* 13 (1997) 842-851
- ¹³⁷ Anderson D. M., Wennerström H., *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8683-8694
- ¹³⁸ Balinov B., Olsson U., Söderman O., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5931-5936
- ¹³⁹ Ström P., Anderson D. M., *Langmuir* 8 (1992) 691-709
- ¹⁴⁰ Nilsson P.G., Lindman B., *J. Phys Chem.* 87 (1983) 4756-4761
- ¹⁴¹ Mariani P., Luzzati V., Delacroix H., *J. Mol. Biol.* 204 (1988) 165-189
- ¹⁴² Landau E. M., Rummel G., Cowan-Jacob S. W. and Rosenbusch J. P., *J. Phys. Chem. B*, 101, 11, 1935-1937
- ¹⁴³ Landau E. M., Rosenbusch J. P., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 93 (1996) 14532
- ¹⁴⁴ Razumas V., Talaikytė Z., Barauskas J., Larsson K., Mieziš Y. and Nylander T., *Chem. Phys. Lipids* 84 (1996), 123-138
- ¹⁴⁵ Nylander T. Mattisson C., Razumas V., Mieziš Y. and Hakansson B., *Coll. Surf. A* 114 (1996) 311-320
- ¹⁴⁶ Caboi F., Nylander T., Razumas V., Talaikytė Z., Monduzzi M. and Larsson K., *Langmuir* 1997, 13, 5476-5483
- ¹⁴⁷ Landau E. M. and Luigi P. L., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2102-2106
- ¹⁴⁸ Wallin R., Engstrom S., Mandenius C. F., *Biocatalysis* 1993, 8, 73-80
- ¹⁴⁹ Ericsson B., Larsson K., Fontell K., *Biochim. Biophys. Acta* (1983), 729, 23-27
- ¹⁵⁰ Razumas V., Larsson K., Mieziš Y. and Nylander T., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 11766-11774
- ¹⁵¹ Portmann M., Landau E. M., Luigi P. L., *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 8437-8440

-
- ¹⁵² Chang C. M. , Bodmeier R., *Int. J. Pharm.* 147 (1997) 135-142
- ¹⁵³ Buchheim W, Larsson K., *J. Coll. Interface Sci.*, 117 (1987) 582-583
- ¹⁵⁴ Razumas V., Kanapienienė J., Nylander T., Engström S., Larsson K., *Anal. Chim. Acta* 289 (1994) 155-162
- ¹⁵⁵ Leslie S. B., Puvvada S., Ratna B. R., Rudolph A. S., *Biochim. Biophys. Acta* 1285 (1996) 246-254
- ¹⁵⁶ Razumas V., Talaikytė Z., Barauskas J., Mieziš Y. and Nylander T., *Vib. Spectrosc.* 15 (1997) 91-101
- ¹⁵⁷ Razumas V., Talaikyte Z., Barauskas J., Nylander T., Mieziš Y., *Progr. Colloid Polym. Sci.* (1998) 108, 76-82
- ¹⁵⁸ Sadhale Y., Shah J. C., *Int. J. Pharm.* 191 (1999) 65-74
- ¹⁵⁹ Engström S., Lindahl L., Wallin R. and Engblom J., *Int. J. Pharma.* (1992), 86, 137-145
- ¹⁶⁰ Chang C. M. and Bodmeier R., *J. Control Release* 46 (1997) 215-222
- ¹⁶¹ Longer M., Tyle P. and Mauger J. W., *Drug Dev. Ind. Pharma.* 22 (7) 1996, 603-608
- ¹⁶² Lee J., Kellaway I. W., *Int. J. Pharma.* 195 (2000) 29-33
- ¹⁶³ Engström S., Nordén T. P., Nyquist H., *Eur. J. Pharma. Sci.* 8 (1999) 243-254
- ¹⁶⁴ Chang C. M. and Bodmeier R., *Int. J. Pharm.* 173 (1998) 51-60
- ¹⁶⁵ Mc Meekin T. L., Marshall K., *Science* 116 (1952) 142-143
- ¹⁶⁶ Bockris J. O. M., Khan S. U. M. dans "Surface Electrochemistry : A Molecular Level Approach", Plenum Press, New York
- ¹⁶⁷ Fa N., rapport de DEA, Université UHP-Nancy I (2000)
- ¹⁶⁸ Gherbi A., Ait-Amar H., Ravey J. C., *J. Chim. Phys.* 91 (1994) 89-98
- ¹⁶⁹ Da Costa A. M. A., Santos E. B. H., *Colloid Polym. Sci.* 261 (1983) 58-63
- ¹⁷⁰ Maddaford P. J., Tropakcioglu C., *Langmuir* 9 (1993) 2868-2878
- ¹⁷¹ Boretta L., Cantu M., Corti M., del Favero E., *Physica A* 236 (1997) 162-176

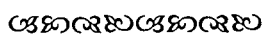
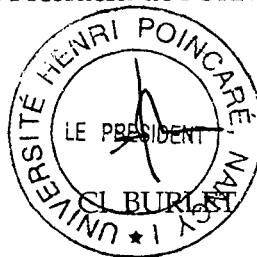
Mademoiselle **ROPERS Marie-Hélène**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en **CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES**

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 23 *octobre* 2000 n° 410

Le Président de l'Université



RESUME

Ce travail concerne l'étude des structures formées par deux tensioactifs non ioniques fluorés hydrophobes en présence d'eau et de perfluorodécane.

La technique de la diffraction des rayons X aux petits angles a permis de suivre la façon dont l'eau et la perfluorodécane sont solubilisées dans les structures cristallines liquides : lamellaire, cubique bicontinue et hexagonale. L'incorporation d'eau dans les phases lamellaire et cubique ne modifie ni la conformation des chaînes hydrophobes ni la surface par tête polaire du tensioactif. A partir de 3 motifs oxyéthyléniques, la chaîne hydrophile passe d'une conformation méandre à une conformation partiellement étendue au cours de l'incorporation d'eau dans la phase lamellaire. Dans la phase cubique, elle adopte une conformation partiellement étendue, comme l'ont confirmé les analyses par spectrométrie Raman. Les mesures des coefficients de diffusion par Résonance Magnétique Nucléaire ont montré que la transition ordre-désordre de la phase cubique vers la phase éponge se traduit par une simple perte de l'ordre à longue distance. La perfluorodécane incorporée dans les phases lamellaire et cubique forme essentiellement un film au milieu de la bicouche de tensioactif et pénètre partiellement dans les chaînes fluorocarbonées. Incorporée dans la phase hexagonale, elle provoque une nette augmentation de l'ordre des chaînes du tensioactif.

La phase cubique bicontinue inverse a été utilisée comme matrice d'immobilisation d'une enzyme, la cholestérol oxydase. L'emploi d'électrodes modifiées par la phase cubique permet de contrôler l'activité de l'enzyme piégée et de doser le cholestérol en solution.

MOTS CLES

Tensioactif fluoré non ionique – diffraction des rayons X aux petits angles – phase lamellaire – phase cubique bicontinue – immobilisation d'enzyme