

# Caractérisation des solutions de tensioactifs

Ce deuxième chapitre explique le choix des solutions de tensioactifs utilisées au cours de ce travail et s'attache à décrire leurs propriétés physico-chimiques. Les formulations EOR sont multi composantes (tensioactif, co-tensioactif, ions, co-solvants, polymères...). Etant donné leur complexité, nous avons simplifié le système en nous concentrant essentiellement sur des solutions aqueuses contenant un tensioactif anionique « modèle », l'AOT (bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium), et du sel (chlorure de sodium) afin de se rapprocher des conditions réservoirs.

La première partie de ce chapitre est focalisée sur les principales propriétés physico-chimiques des solutions d'AOT utilisées.

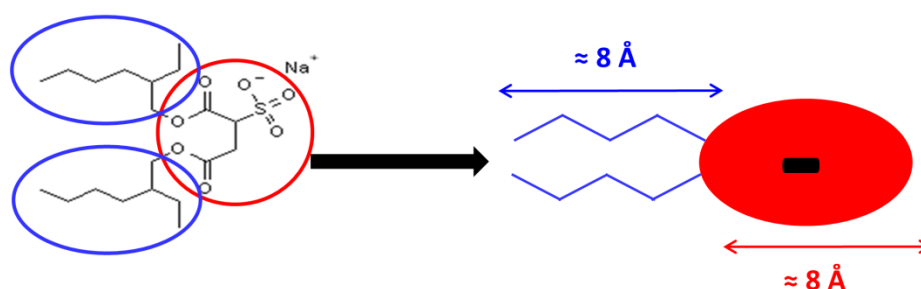
La deuxième partie de ce chapitre traite de la caractérisation de la structure des agrégats d'AOT formés en solution en présence de sel ou non, par une approche multi-techniques (Cryo-MET, DLS, MALS et SAXS).

## 2.1. Choix du système modèle

### 2.1.1. Choix du tensioactif anionique modèle : AOT

#### Principales caractéristiques et diagramme de phase de l'AOT

L'Aerosol-OT, appelé AOT, ( $C_{20}H_{37}O_7SNa$ , bis(2-éthylhexyl)sulfosuccinate de sodium), est un tensioactif anionique monovalent composé d'une partie hydrophobe formée d'une double chaîne hydrocarbonée ramifiée (deux chaînes  $C_8H_{15}$ ) et d'une partie hydrophile ( $C_4H_7NaO_7S$ ) composée d'une tête polaire sulfonate chargée négativement et de deux groupements esters. La longueur de l'AOT avec les chaînes hydrophobes complètement étirées est comprise entre 16 Å [93] et 18 Å [47,49,94] et son volume moléculaire est compris entre 648 Å<sup>3</sup> [93] et 654 Å<sup>3</sup> [20]. La structure de l'AOT est présentée *Figure 15*.



*Figure 15 : Représentation et schéma d'une molécule d'AOT*

Les principales caractéristiques moléculaires des parties hydrophobes et hydrophiles de l'AOT sont résumées dans le *Tableau 2* ci-dessous :

*Tableau 2 : Caractéristiques moléculaires de l'AOT dans l'eau mQ<sup>3</sup> à 20°C*

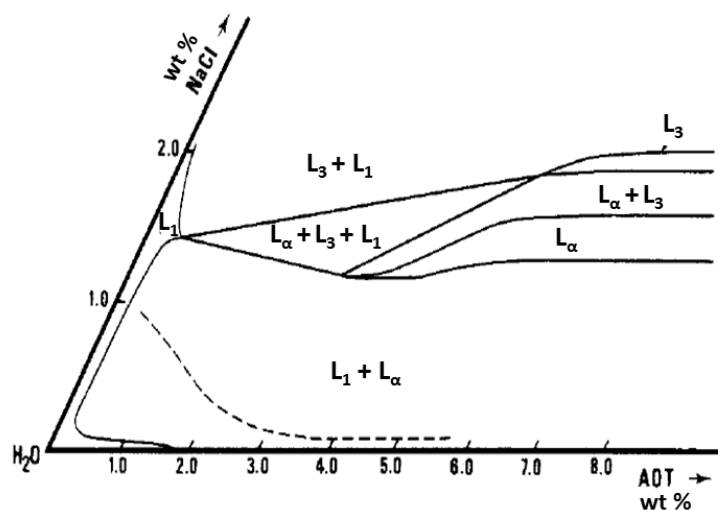
	Longueur [Å]	Volume moléculaire [Å <sup>3</sup> ]	Aire occupée par la tête polaire $a_0$ [Å <sup>2</sup> ] si concentration proche CMC
<b>Partie hydrophile</b>	~ 8 [94]	236 [45]	~ 80 [46,49,93]
<b>Chaîne hydrophobe</b>	8-10 [94]	200 [45]	

A partir de ces valeurs, on peut en déduire le paramètre d'empilement  $p$  de l'AOT dans l'eau mQ à 20°C pour des solutions diluées (proche de la CMC) à partir de l'équation ( 5 ) :  $p \approx 0.65$ . Cette valeur de  $p$  étant comprise entre 0.5 et 1, elle indique une formation préférentielle de vésicules en solution.

<sup>3</sup> Eau mQ : l'eau Milli-Q® sera nommée eau mQ dans ce rapport et fait référence à une eau ultra-pure.

Le système AOT/NaCl/H<sub>2</sub>O a été largement caractérisé dans le domaine des faibles concentrations en tensioactifs et en sel [95–101]. Gosh et *al.* [96] ont défini le diagramme de phase dans ce domaine de faibles concentrations par microscopie en lumière polarisée en distinguant les phases isotropes et anisotropes (*Figure 16*). Le diagramme de phase du système AOT/NaCl/H<sub>2</sub>O est donc dominé par les phases lamellaires  $L_\alpha$  et éponges  $L_3$ . En effet, Balinov et *al.* [95] ont montré qu'en raison de la géométrie de l'AOT ( $0.5 < p < 1$ ), la phase  $L_1$  (phase optiquement isotrope, nommée phase micellaire) est faiblement répandue (jusqu'à une concentration en AOT de  $\sim 1.8\%$ ) car elle ne permet la solubilisation que d'une faible quantité de tensioactifs.

Les transitions de phase de l'AOT dans la saumure ont été caractérisées par Regev et *al.* [102] : vésicules unilamellaires  $\rightarrow$  vésicules multilamellaires  $\rightarrow$  vésicules tubulaires multilamellaires  $\rightarrow$  phase lamellaire de type cristal liquide. Dans la littérature, les différentes structures des agrégats formés par l'AOT en présence de sel ont été caractérisées : micelles [103–105], vésicules [20,101–103,106–108], phase lamellaire [96–100,109,110], phase éponge [95,111].



*Figure 16 : Diagramme de phase AOT/NaCl/H<sub>2</sub>O à 30°C -  $L_1$  : phase optiquement isotrope ;  $L_\alpha$  : phase lamellaire ;  $L_3$  : phase éponge - la ligne en pointillée sépare les régions correspondant à une dispersion instable (en-dessous) et stable (au-dessus) de sphérulites (vésicules multi-lamellaires) [96]. Reprinted with permission of ACS.*

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux concentrations ultra-faibles en tensioactifs correspondant au domaine de la phase  $L_1$  de la *Figure 16*. Ce domaine du diagramme de phase a été peu caractérisé dans la littérature. La formation de vésicules en

présence de sel plutôt que de micelles a été mis en évidence pour de très faibles concentrations en tensioactifs [102,107,108,112,113] par des techniques microscopiques (cryo-MET et microscopie optique) ne permettant pas une caractérisation multi-échelles de ces vésicules. Sheu et *al.* [104] ont montré par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles la formation de micelles pour des concentrations entre 0.2%*m* et 1%*m* en AOT dans des solutions sans sels. Ils ont observé un changement de morphologie de ces micelles avec la concentration (micelles sphériques → micelles en forme d'ellipsoïdes aplaties). L'existence de micelles en solution est limitée et rapidement apparait un équilibre entre micelles et vésicules pour former finalement une phase vésiculaire pure. La Concentration Vésiculaire Critique (CVC) dans une solution sans sels a été mesurée à 0.3%*m* correspondant à la transition micelles → vésicules [103,113].

Shahidzadeh et *al.* [108] ont montré que la morphologie des vésicules était modifiée par la concentration en sel : à faible salinité (< 0.2%*m* NaCl) l'AOT forme des sphérulites alors qu'à plus forte salinité (> 0.4%*m* NaCl) l'AOT forme des vésicules tubulaires. Différentes compositions ont été étudiées par Shahidzadeh et *al.* dans le domaine ultra-dilué de  $L_1$  (Figure 17) et la présence de vésicules a été mise en évidence par microscopie en lumière polarisée à contraste de phase.

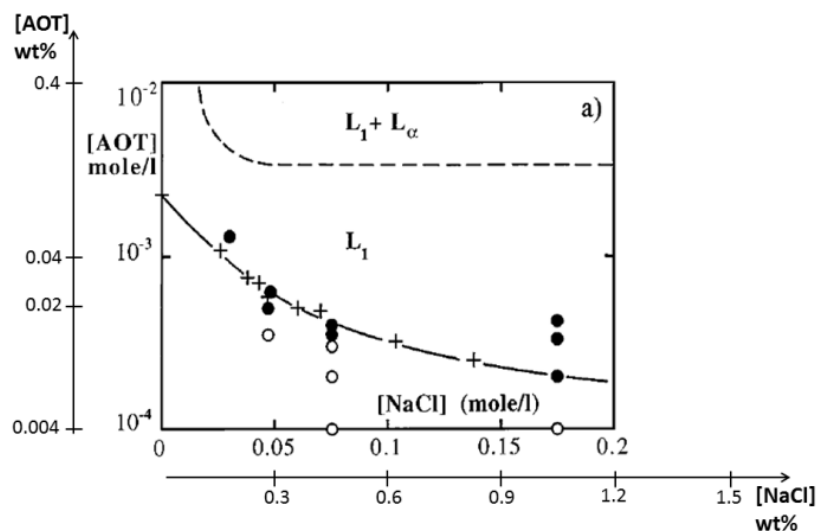


Figure 17 : Région ultra-diluée du diagramme de phase [108] : — limite monomère/ $L_1$  (CVC) ; --- limite  $L_1 / L_1 + L_\alpha$  ; • structure vésiculaire ; ◯ monomères. Reproduced with permission of EDP Sciences.

Il est important de noter que le changement de lot du tensioactif AOT utilisé peut légèrement modifier les limites de séparation entre les différentes régions.

## **Nature et composition du produit utilisé**

L'AOT provient de Sigma Aldrich (BioXtra  $\geq 99\%$ , numéro de produit D4423, batch no. SLBL8632V) et se présente sous la forme d'une pâte blanchâtre. Les impuretés relevées (Al, Ca, Cu, Fe...) sont présentes en quantités négligeables ( $< 0.1\%$ ). Le produit est supposé contenir moins de 1% d'eau. Le tensioactif est utilisé tel quel, sans purification préalable.

### **2.1.2. Choix de la nature et de la concentration de la saumure**

Afin de se rapprocher des conditions réservoirs (voir Introduction générale), nous avons choisi de travailler avec des solutions d'AOT à différentes concentrations dans une saumure dont la salinité est fixée à 15 g/L de NaCl.

Le chlorure de sodium provient de Fisher chemical (pureté  $\geq 99\%$ ) et l'eau utilisée est de l'eau purifiée (Milli-Q®) nommée eau mQ.

### **2.1.3. Préparation des solutions**

Une solution mère d'AOT à 0.26 g/L dans une saumure de 15 g/L de NaCl est initialement préparée. La dissolution de la pâte d'AOT dans la saumure est favorisée en plaçant la solution mère dans une étuve à 40°C durant ~15h. Les solutions tensioactives filles sont ensuite préparées par dilution de la solution mère d'AOT avec la saumure. Le pH des solutions d'AOT à 20°C a été mesuré autour de 6. Toutes les solutions tensioactives obtenues sont stables dans le temps (pas de déphasage ni d'apparition de « filaments » blancs dans la solution) à température ambiante et sont utilisées sur une durée maximum de 2 semaines.

## **2.2. Propriétés physico-chimiques des solutions de tensioactifs utilisées**

### **2.2.1. Mesure de la Concentration Micellaire Critique (CMC)**

#### **2.2.1.1. Principe et méthode**

Afin de déterminer la Concentration Micellaire Critique (CMC) de l'AOT dans l'eau, l'évolution de la tension de surface  $\gamma$  est étudiée en fonction de la concentration en tensioactifs (*Figure 3* du Chapitre 1). La CMC est déterminée en utilisant la « méthode de la lame de Wilhelmy » : une lame de platine est mise en contact avec la surface du liquide contenant les tensioactifs. La mesure de  $\gamma$  est ensuite réalisée à travers l'acquisition d'une

force (mesurée par une balance de précision), force d'arrachement de la lame suite à son mouillage avec le liquide. La tension de surface (solution tensioactive/air) est déterminée par :

$$\gamma = \frac{F}{P \cos \theta_1} \quad (8)$$

avec  $F$  la force d'arrachement de la lame,  $P$  la longueur de la lame mouillée (40 mm) et  $\theta_1$  l'angle de contact entre la tangente de la ligne de mouillage et la surface de la lame (mouillabilité parfaite entre le platine et l'eau :  $\theta_1 = 0$ ). La mesure est réalisée avec le tensiomètre K100(C) de la marque Krüss.

### 2.2.1.2. Résultats

En l'absence de sel, l'AOT s'organise en micelles [96] et la CMC correspond alors à l'apparition de micelles en solution. En présence de 15 g/L de NaCl (saumure), on suppose que l'AOT forme des vésicules en solution (d'après la *Figure 17*) et la structure de ces vésicules sera caractérisée dans la partie suivante (2.3). On nommera alors CVC, la concentration à partir de laquelle apparaissent les vésicules en solution. La *Figure 18* présente les courbes de variation de la tension de surface, à 20°C, en fonction de la concentration en AOT dans l'eau mQ (●) et dans la saumure (■).

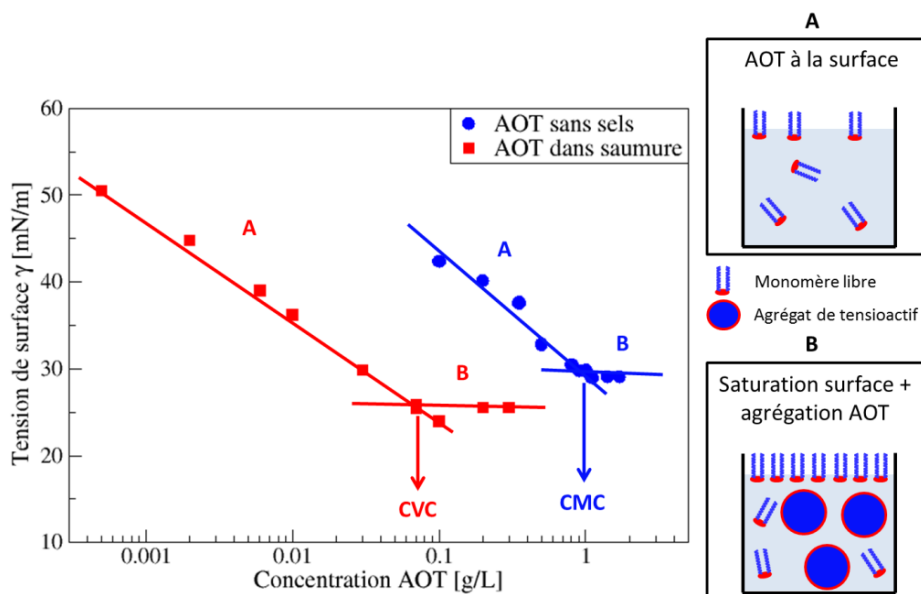


Figure 18 : Détermination de la CMC (●) ou CVC (■) par la méthode de la lame de Wilhelmy

Le changement de pente de la courbe correspondant au début du plateau en  $\gamma$  donne la valeur de la concentration critique. Les mesures ont été doublées (reproductibilité) et les valeurs moyennes des concentrations critiques sont reportées ci-dessous :

Tableau 3 : Valeurs de CMC ou CVC mesurées à 20°C

	AOT dans eau mQ	AOT dans la saumure
CMC ou CVC [g/L] à 20°C	1.05 ± 0.07	0.09 ± 0.01

La CMC obtenue dans l'eau mQ (1.05 g/L) est faible du fait de la prédominance de l'effet hydrophobe (double chaîne carbonée). Elle est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature : 1.29 g/L à 25°C [114], 0.98 g/L à 30°C [115], 1.1 g/L à 25°C [116].

Comme attendu, la CVC de l'AOT dans la saumure est beaucoup plus faible (0.09 g/L) par rapport à la valeur de la CMC. En effet, l'ajout de sel conduit généralement à une diminution de la concentration critique du fait de l'écrantage des charges du tensioactif ionique (réduction des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires favorisant les interactions hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées).

⇒ Dans la suite de ce travail, nous étudierons des solutions d'AOT de 0 à 2.7CVC dans une saumure contenant 15 g/L de NaCl.

## 2.2.2. Mesure de la viscosité des solutions de tensioactifs

### 2.2.2.1. Méthode

La viscosité des solutions de tensioactifs a été mesurée avec le viscosimètre Low Shear 30 de la société Contraves. C'est un rhéomètre à vitesse imposée permettant la mesure de faibles viscosités sur des petits volumes pour des faibles cisaillements. Les mesures de viscosité sont effectuées avec la géométrie de couette.

### 2.2.2.2. Résultats

La viscosité des solutions de tensioactifs a été mesurée et le comportement du fluide dans la gamme de taux de cisaillement étudiée a été analysé.

D'après la *Figure 19a*, la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement n'est pas une relation totalement linéaire pour les solutions AOT/saumure dans la gamme de taux de

cisaillement testée [ $6 - 100 \text{ s}^{-1}$ ]. Entre  $6$  et  $40 \text{ s}^{-1}$ , pour une concentration supérieure à la CVC, les solutions ont un comportement légèrement rhéofluidifiant.

Cependant, en supposant globalement un comportement Newtonien dans la gamme de concentration en AOT étudiée (ceci est vrai à partir d'un taux de cisaillement de  $\sim 40 \text{ s}^{-1}$ ), on observe que la viscosité<sup>4</sup> augmente avec la concentration (*Figure 19b*) à partir de la CVC.

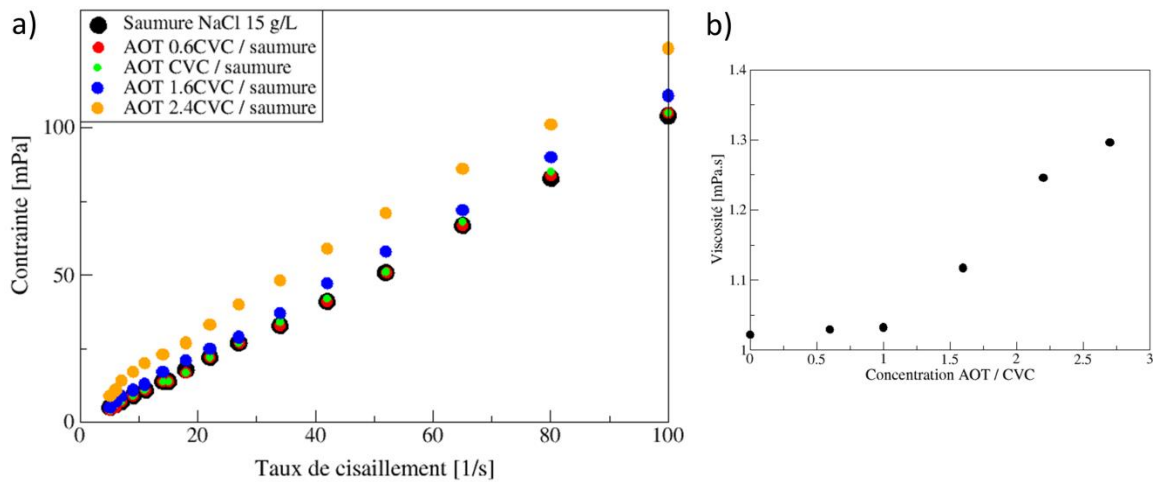


Figure 19 : a) Relation entre la contrainte et le taux de cisaillement pour différentes solutions de tensioactifs b) Mesure de la viscosité des solutions de tensioactifs en supposant un comportement Newtonien

## 2.3. Caractérisation des agrégats de tensioactifs formés par l'AOT dans la saumure

### 2.3.1. Observation directe des agrégats par Cryo-Microscopie Electronique à Transmission (Cryo-MET)

#### 2.3.1.1. Principe et méthode du Cryo-MET

##### Principe

La cryo-microscopie électronique à transmission (cryo-MET) permet d'observer directement la structure des agrégats de tensioactifs formés en solution aqueuse. Le principe consiste à congeler très rapidement des systèmes dispersés en milieu aqueux afin de conserver la structure de l'état de dispersion des agrégats dans une glace vitreuse (amorphe) pour les

<sup>4</sup> Détermination de la viscosité avec la pente de la relation « linéaire » reliant la contrainte au taux de cisaillement.



observer ensuite au MET. Le principe du MET repose sur la « transmission » d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Les effets d'interaction entre les électrons et la matière dépendent de l'épaisseur et de la densité électronique des éléments présents dans l'échantillon. Le contraste des images permettant de visualiser les agrégats en solution est indirectement lié à la différence de densité électronique entre le tensioactif et la glace vitreuse.

### **Méthode**

Les trois étapes de la préparation de l'échantillon sont données ci-dessous et détaillées en Annexe 3 :

- *Etape n°1* : Dépôt d'une goutte de solution tensioactive (~7 µL) sur une grille de cuivre de microscopie électronique hydrophilisée
- *Etape n°2* : Elaboration d'un film mince de cette goutte de solution tensioactive sur la grille (procédure Vitrobot™ (FEI))
- *Etape n°3* : Trempe ultra-rapide de l'échantillon dans l'éthane liquide (point de fusion ≈ -180°C) qui est refroidi par un bain d'azote liquide

Les préparations sont transférées sur un porte-objet maintenu à la température de l'azote liquide jusqu'à l'observation afin d'augmenter la durée de vie de la solution tensioactive au contact du faisceau d'électrons. Les observations ont été effectuées sur le MET JEM 1400 / Caméra UltraScan 1000XP 1 (Centre de Recherche & Innovation Solvay Paris Aubervilliers).

Plus de détails concernant la préparation des échantillons et la mise en œuvre de l'observation au cryo-microscope électronique à transmission sont donnés dans la littérature [117].

#### **2.3.1.2. Analyse des échantillons d'AOT dans la saumure**

##### **Analyse de la saumure**

Nous avons tout d'abord observé une solution aqueuse contenant 15 g/L de NaCl (*Figure 20*).

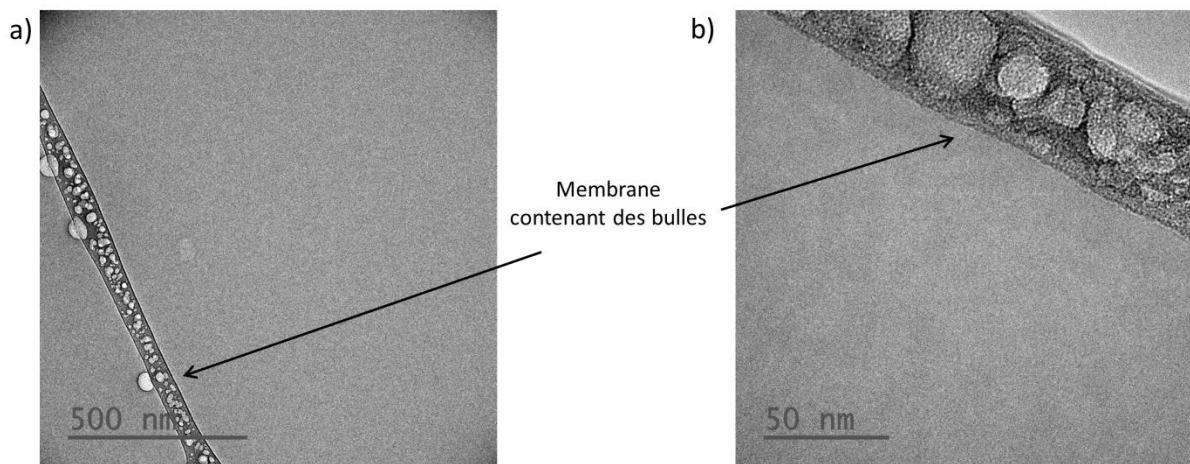


Figure 20 : Images cryo-MET d'un échantillon de saumure à différents grossissements

Nous pouvons souligner l'aspect transparent du film d'eau vitrifié et nous n'observons pas de granulation liée à la présence de cristaux de sel.

### Analyse d'une solution concentrée d'AOT à 55CVC (5 g/L) dans la saumure

Nous avons tout d'abord testé une concentration élevée en AOT, afin d'observer un nombre important d'agrégats en solution. Sur la Figure 21 on visualise majoritairement des vésicules sphériques de tailles variant de quelques dizaines de nanomètres à 1  $\mu\text{m}$  environ témoignant de la présence d'une solution assez polydisperse.

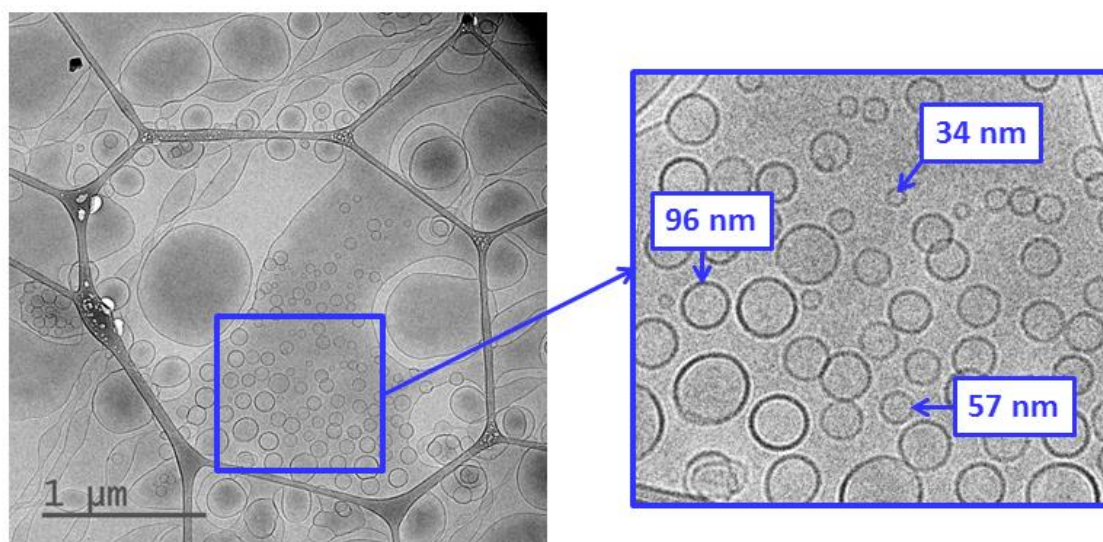
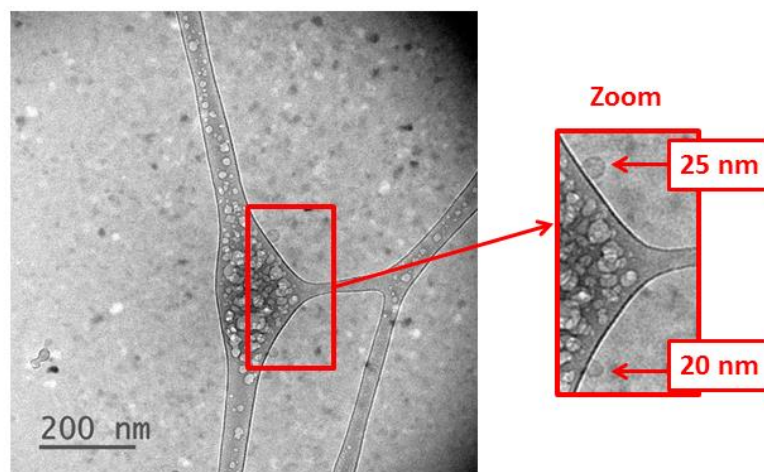


Figure 21 : Image cryo-MET d'une solution d'AOT concentrée à 55CVC (5 g/L) dans la saumure

Il est important de noter que les différentes « morphologies » observées, comme par exemple des vésicules tubulaires, ne sont pas forcément représentatives de l'échantillon : certaines vésicules peuvent avoir été déformées suite à la préparation et congélation de l'échantillon. L'étude sera focalisée sur les vésicules unilamellaires sphériques (zoom bleu de la *Figure 21*).

### **Analyse d'une solution diluée d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure**

Nous avons ensuite analysé la structure des agrégats formés par l'AOT dans la saumure pour une solution bien plus diluée (AOT 2.7CVC) située dans notre gamme de concentration d'étude (*Figure 22*). Du fait de la faible concentration en AOT, il devient alors plus difficile de repérer des agrégats d'AOT. Deux vésicules unilamellaires sont alors seulement observées.



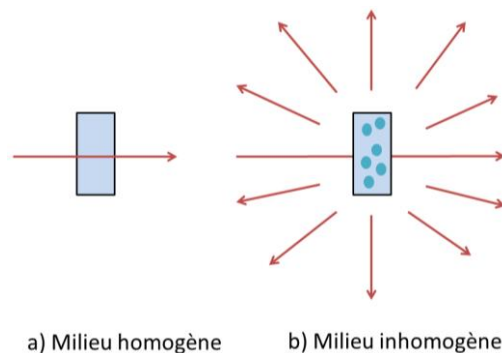
*Figure 22 : Image cryo-MET d'une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure*

L'AOT forme donc également des vésicules sphériques unilamellaires dans la saumure à plus faible concentration comme supposé dans la partie 2.2.1.

⇒ L'AOT forme donc des vésicules sphériques en présence de 15 g/L de NaCl pour des concentrations au voisinage de la CVC. Ces vésicules sont caractérisées dans la suite de ce rapport à l'aide de trois techniques reposant sur des interactions rayonnement/matière. La caractérisation est effectuée sur une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans la saumure, nommée « Sol\_1 ».

### 2.3.2. Caractérisation des agrégats de tensioactifs formés par l'AOT dans la saumure par interactions rayonnement/matière

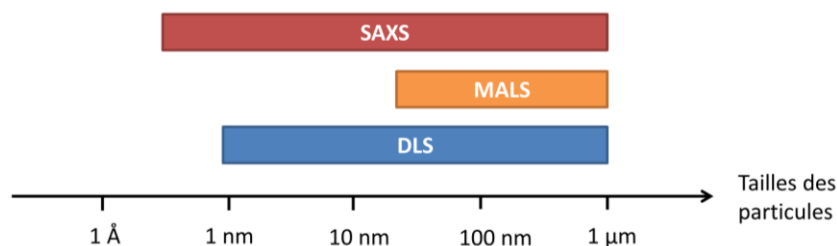
La propagation rectiligne d'un rayonnement électromagnétique incident (rayons X ou lumineux) dans un milieu homogène (*Figure 23a*) sera diffusée dans toutes les directions de l'espace si ce milieu est inhomogène, dû à la présence d'agrégats dispersés (*Figure 23b*).



*Figure 23 : Propagation du rayonnement dans un milieu a) homogène b) inhomogène*

Dans cette partie, nous analyserons le phénomène de diffusion produit par la présence d'agrégats d'AOT dispersés (des vésicules) dans un milieu continu (une saumure contenant 15 g/L de NaCl). Les techniques de diffusion sont des techniques de choix pour l'analyse de systèmes dispersés car elles permettent de décrire de manière précise ces agrégats dispersés (interactions, composition, géométrie, polydispersité, etc.). La combinaison des trois techniques de diffusion citées ci-dessous, permet une caractérisation multi-échelles de la structure des vésicules d'AOT formés dans la saumure ainsi que de la distribution en taille de ces vésicules (*Figure 24*).

- **MALS** « *Multi-Angle Light Scattering* » : diffusion statique de la lumière
- **SAXS** « *Small Angle X-ray Scattering* » : diffusion des rayons X aux petits angles
- **DLS** « *Dynamic Light Scattering* » : diffusion dynamique de la lumière



*Figure 24 : Domaines en tailles accessibles par les trois techniques (performances idéales)*

Il s'agit de méthodes non destructives de l'échantillon. Les interactions rayonnement-matière étudiées sont de nature purement élastique (sans changement de longueur d'onde).

Une tentative de regroupement des trois techniques de diffusion citées précédemment est présentée sur la *Figure 25*. L'interaction d'un rayonnement monochromatique (lumière ou rayons X), de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$  et d'intensité  $I_0$ , avec l'échantillon sera décrite par l'analyse de la répartition spatiale de l'intensité diffusée  $\langle I_d \rangle$ . Les directions des flux incidents et diffusés sont représentés respectivement par les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ . L'échantillon diffuse dans toutes les directions de l'espace et l'intensité diffusée varie en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  défini par  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ . Cette analyse de la distribution angulaire de l'intensité diffusée permet de sonder différentes échelles de tailles : cette distribution angulaire est caractéristique des propriétés de la solution ainsi que de la distribution des agrégats en solution.

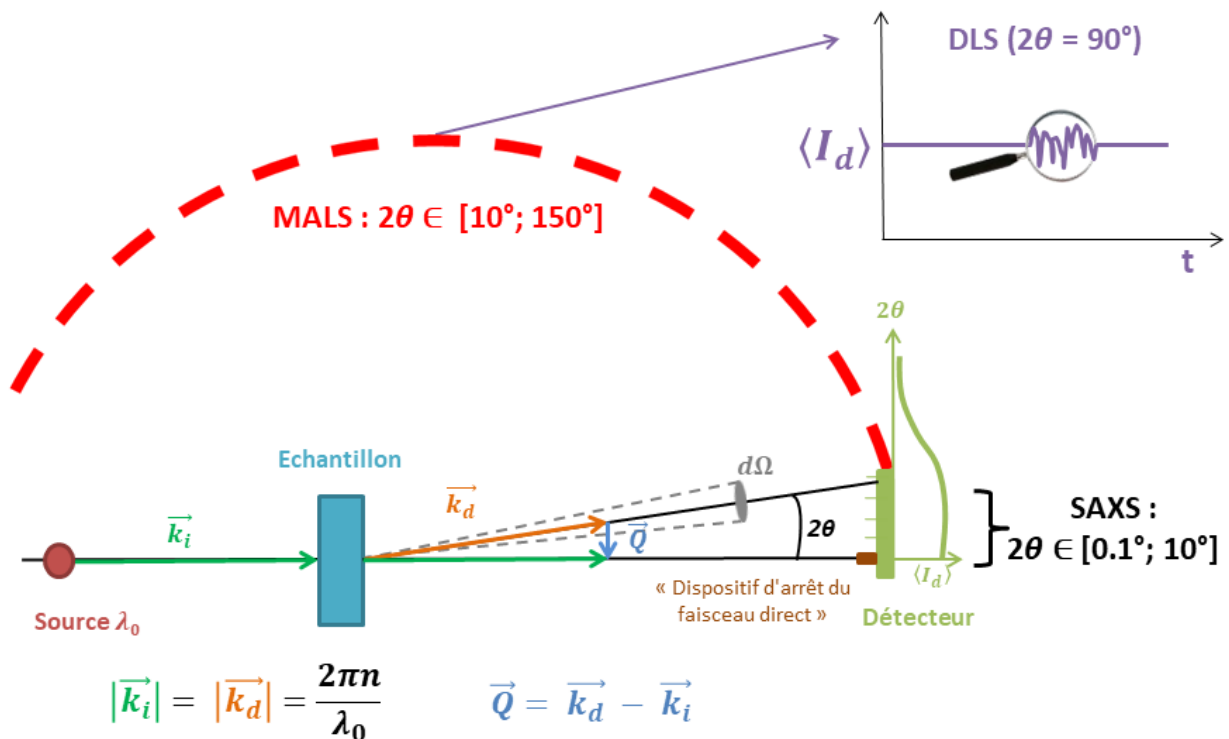


Figure 25 : Principe des techniques de diffusion utilisées : SAXS, MALS et DLS<sup>5</sup>

<sup>5</sup> L'angle solide  $d\Omega$  de détection est égal à la surface de comptage du détecteur  $S_{\text{détecteur}}$  ramenée au carré de la distance échantillon-détecteur  $d_{\text{ech/det}}$ :  $d\Omega = S_{\text{détecteur}} / (d_{\text{ech/det}})^2$ .

Par relation triangulaire, on définit le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  de module  $|\vec{Q}|$  :

$$\vec{Q} = (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \quad (9)$$

$$|\vec{Q}| = Q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \theta \quad (10)$$

avec  $n = 1$  (indice de réfraction du vide) pour les rayons X et  $n = 1.33$  (indice de réfraction du milieu continu donc de l'eau) pour la lumière.

### **Différenciations entre la diffusion de la lumière et la diffusion des rayons X**

Les rayons X ( $\lambda_0 \in [0.001 \text{ nm} - 10 \text{ nm}]$ ) interagissent avec le cortège électronique des atomes et engendrent des faibles oscillations des électrons. Les rayons X sont donc sensibles aux fluctuations spatiales de densités électroniques.

La lumière ( $\lambda_0 \in [500 \text{ nm} - 800 \text{ nm}]$ ) est sensible aux fluctuations spatiales d'indice de réfraction entre les agrégats dispersés et le milieu.

### **Diffusion statique**

Dans le cas du MALS et du SAXS dont les données peuvent être traitées de la même manière, on réalise la mesure de la moyenne temporelle de l'intensité diffusée  $\langle I_d \rangle$  en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  et plus particulièrement en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Alors que les propriétés d'intérêt des agrégats dispersés dans l'échantillon se situent dans l'espace direct, l'analyse des données s'effectue dans l'espace réciproque des vecteurs de diffusion (*Figure 26*).

$Q$  représente l'inverse de la taille de la « boîte d'analyse » de l'échantillon dans l'espace direct ( $2\pi/Q$ ). Il devient alors pertinent de comparer ( $2\pi/Q$ ) aux tailles caractéristiques des agrégats étudiés. Ainsi, en fonction de la gamme de  $Q$  étudiée, on exalte différentes structures à différentes échelles. A petit  $Q$  (**1**) le système dispersé est vu dans son ensemble alors qu'à grand  $Q$  (**3**) sont révélées les interfaces des agrégats dispersés.

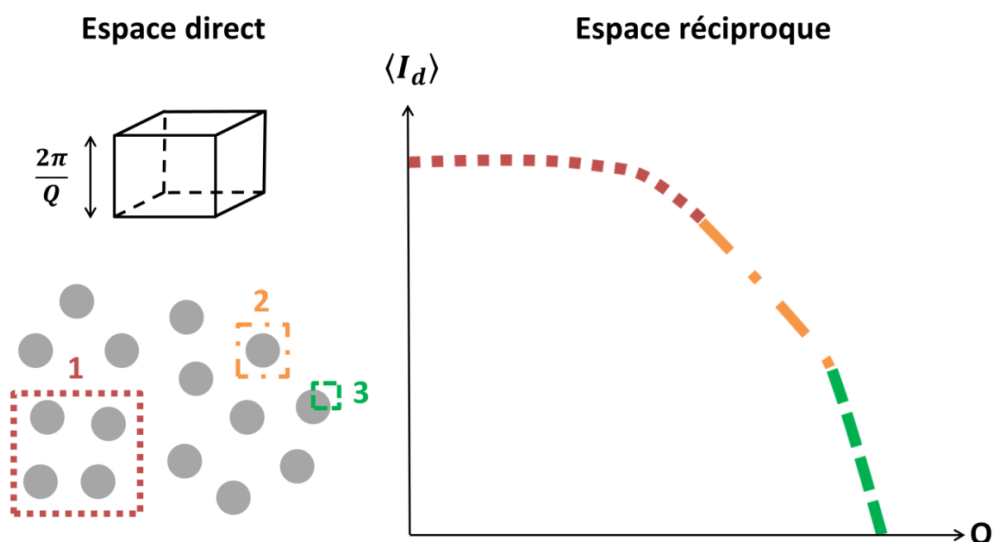


Figure 26 : Schéma général de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $Q$  (espace réciproque) pour des agrégats dispersés dans un milieu homogène (espace direct). Domaines de tailles de l'agrégat sondés en fonction de  $Q$  : 1 = *arrangement structural des agrégats dans le milieu* ; 2 = *taille caractéristique de l'agrégat* ; 3 = *interface agrégat / milieu continu*

Les variations de  $Q$  sont effectuées de la manière suivante :

- MALS : variation de l'angle de diffusion  $2\theta$  (déplacement circulaire du détecteur pour une distance échantillon/détecteur fixe)
- SAXS : variation de la longueur d'onde ( $\lambda_0$ ) ainsi que du domaine angulaire  $2\theta$  par la variation de la distance échantillon/détecteur (déplacement horizontal du détecteur)

### Diffusion dynamique

En DLS, la mesure est effectuée à un angle de diffusion fixé (donc à un  $Q$  donné) et on s'intéresse alors aux fluctuations temporelles de l'intensité diffusée. On suppose que celles-ci proviennent essentiellement de la mobilité brownienne des vésicules dispersées dans l'échantillon dans la boîte d'analyse de dimension  $2\pi/Q$  (pas d'autres contributions comme la fusion/défusion des vésicules, etc.). Cette technique sera détaillée dans la partie 2.3.2.2.

⇒ Dans la suite de ce travail, la structure des vésicules d'AOT sera caractérisée sur plusieurs échelles en analysant l'évolution de la moyenne temporelle de l'intensité diffusée par ces vésicules en fonction du vecteur de diffusion en combinant le MALS avec le SAXS. La DLS permettra d'obtenir un ordre de grandeur de la taille des vésicules d'AOT par l'obtention de leur rayon hydrodynamique.

### 2.3.2.1. Caractérisation de la structure des agrégats d'AOT formés dans la saumure à différentes échelles par MALS et SAXS [118]

La Figure 27 présente un spectre classique de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion ainsi que des différentes échelles de la vésicule sondée accessibles par les techniques utilisées.

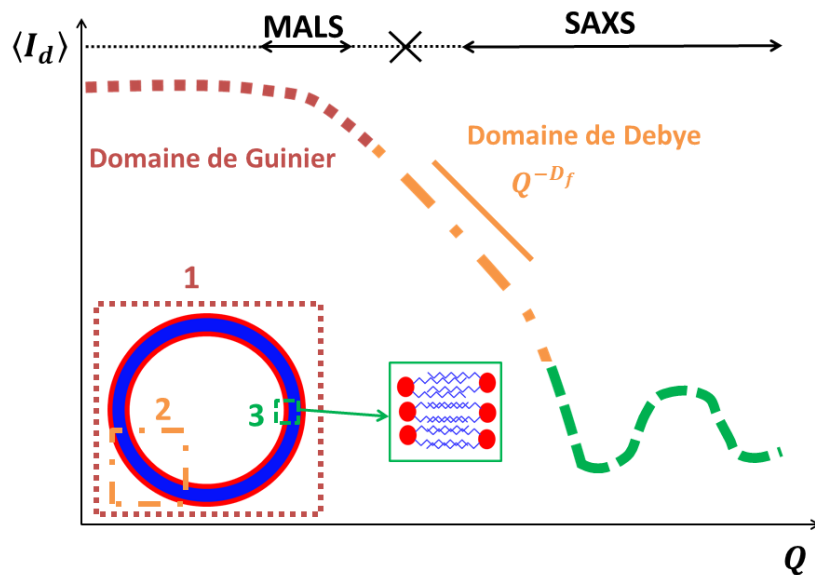


Figure 27 : Dimensions sondées de la vésicule dans l'espace direct et correspondance des domaines d'intensité dans l'espace réciproque dans la gamme de  $Q$  explorée par MALS et SAXS : 1  $\rightarrow$  taille de la vésicule ; 2  $\rightarrow$  facteur de forme de la vésicule ( $D_f$  : dimension fractale) ; 3  $\rightarrow$  bicouches des vésicules

Le SAXS fournira les intensités diffusées aux valeurs intermédiaires et élevées de  $Q$ . Le MALS permettra de prolonger en partie la courbe aux faibles valeurs de  $Q$ . Chaque domaine en  $Q$  sera explicité dans les parties suivantes.

#### 2.3.2.1.1. La diffusion statique de la lumière (MALS)

##### 2.3.2.1.1.1. Principe

Le rapport de Rayleigh<sup>6</sup>  $R(Q)$  est une grandeur dépendant uniquement des propriétés du système étudié (indépendante des caractéristiques du montage expérimental). On définit

<sup>6</sup> Le rapport de Rayleigh est égal à la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ . La section efficace différentielle de diffusion est définie par le ratio entre le flux de photons diffusé sur le flux incident :  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{N_\theta A_0}{d\Omega N_0}$  avec  $N_0$  et  $N_\theta$  le nombre de photons incidents et diffusés par unité de temps et  $A_0$  la section du faisceau incident.



l'excès du rapport de diffusion de Rayleigh de l'échantillon analysé  $\Delta R(Q)$  par rapport à celui du solvant pur :

$$\Delta R(Q) = K C_m M_W P(Q) S(Q) \quad (11)$$

avec  $C_m$  la concentration massique en vésicules d'AOT,  $M_W$  leur masse molaire moyenne en masse,  $P(Q)$  le facteur de forme et  $S(Q)$  le facteur de structure. Le facteur de forme décrit la « forme » des agrégats dispersés (sphère, coquille sphérique, vésicule unilamellaire, vésicule multilamellaire, ellipsoïde, micelle, cylindre, etc.) alors que le facteur de structure rend compte de l'organisation spatiale des agrégats dispersés et donc de leurs interactions dans le volume. Dans le cas d'un système dilué, on suppose qu'il n'y a pas ou peu d'interactions entre les agrégats dispersés, on pose donc :  $S(Q) \approx 1$ .

$K$  est une constante :

$$K = \frac{2\pi^2 n_1^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (12)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $n_1$  l'indice de réfraction de la saumure,  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  la variation de l'indice de réfraction de la solution tensioactive en fonction de la concentration en AOT et  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide de la source lumineuse.

En posant,  $C_m = \phi_A d$  et  $M_W = d N_A V$ ,  $\Delta R(Q)$  défini en ( 11 ) s'écrit alors :

$$\Delta R(Q) = K \phi_A d^2 N_A V P(Q) \quad (13)$$

avec  $\phi_A$ ,  $d$  et  $V$ , la fraction volumique, la densité et le volume, respectivement des agrégats dispersés dans le volume sondé.

On peut alors distinguer deux cas en fonction de la taille  $L$  des vésicules :

- $L < \lambda_0 / 20$  :  $P(Q) = 1$  et l'intensité diffusée ne dépend pas de l'angle de diffusion  $2\theta$
- $L > \lambda_0 / 20$  :  $P(Q) \neq 1$  et l'intensité diffusée dépend de l'angle de diffusion  $2\theta$

### Domaine de Guinier :

Sur la *Figure 27*, on observe deux domaines dont le domaine de Guinier. A faible  $Q$ , l'échelle d'observation est supérieure à la taille des agrégats dispersés. En régime dilué,  $S(Q) = 1$  et on peut observer un plateau de l'intensité diffusée égal à  $\Delta R(Q = 0)$  car celle-ci est proportionnelle au volume  $V$  des agrégats dispersés en solution qui reste constant. Pour les faibles valeurs de  $Q$ , on utilise la représentation de Guinier [119] :

$$\Delta R(Q) \sim \Delta R(Q = 0) \exp\left(-Q^2 \frac{R_g^2}{3}\right) \quad (14)$$

avec  $R_g$  le rayon de giration de l'agrégat dispersé. Cette équation n'est valable que si  $QR_g \ll 1$ . Le rayon de giration renseigne sur la taille effective liée à la répartition spatiale de la masse de la particule diffusante par rapport à son centre de masse (deux exemples sont donnés dans le *Tableau 4*).

*Tableau 4 : Expressions du rayon de giration*

	<b>Expression de <math>R_g</math></b>
<b>Sphère de rayon <math>R</math></b>	$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$
<b>Sphère trouée de rayon interne <math>R_1</math> et externe <math>R_2</math></b>	$R_g^2 = \frac{3R_2^5 - R_1^5}{5R_2^3 - R_1^3}$

### **2.3.2.1.1.2. Méthode**

Les mesures ont été réalisées sur un photogoniométriseur SEM CLASSICAL équipé d'une diode laser. Le faisceau incident ( $\lambda_0=658$  nm) est polarisé verticalement. L'intensité diffusée par la solution tensioactive  $I_{M_2}(Q)$  est mesurée à différentes valeurs de  $Q$  allant de  $3.3 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  à  $1.8 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  correspondant à une plage angulaire de  $[20^\circ-140^\circ]$ . Ces intensités sont converties en intensités absolues par une référence<sup>7</sup>, le toluène, dont le rapport de Rayleigh  $R_{\text{toluène}}$  et l'indice de réfraction ( $n_{\text{toluène}}=1.50$ ) à la longueur d'onde d'étude sont connus. On calcule alors l'excès du rapport de Rayleigh  $\Delta R_{\text{exp}}(Q)$  de la solution tensioactive ( 15 ) à partir des mesures expérimentales :

<sup>7</sup> L'accès à la valeur du volume diffusant et de la distance échantillon-détecteur dans l'expression de  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  est difficile expérimentalement. L'appareil est donc étalonné avec une référence dont le rapport de Rayleigh est connu. Il est difficile de mesurer avec précision le rapport de Rayleigh d'un liquide (la mesure de l'intensité diffusée est très sensible aux conditions expérimentales) : des mesures sur certains liquides purs (toluène, benzène, cyclohexane) ont été effectuées à différentes longueurs d'onde et sont répertoriées dans la littérature.

$$\Delta R_{exp}(Q) = \frac{I_{M_2}(Q) - I_{M_1}(Q)}{I_{M_{toluène}}} R_{toluène} \left( \frac{n_1}{n_{toluène}} \right)^2 \quad (15)$$

avec  $I_{M_1}(Q)$  l'intensité diffusée par la saumure et  $I_{M_{toluène}}$  l'intensité diffusée par le toluène à  $2\theta = 90^\circ$  et  $n_1 = 1.33$  l'indice de réfraction de la saumure.  $\Delta R_{exp}(Q)$  est ensuite relié à l'équation ( 13 ) afin de déterminer les paramètres de la fonction  $VP(Q)$ .

### 2.3.2.1.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

#### 2.3.2.1.2.1. Principe

L'intensité diffusée par les agrégats dispersés, définie par  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)$  la section efficace différentielle de diffusion par unité de volume, s'écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \phi_A \Delta\rho_e^2 V P(Q) \quad (16)$$

avec  $\phi_A$  la fraction volumique des agrégats dispersés dans le volume sondé,  $V$  le volume des agrégats dispersés,  $\Delta\rho_e$  la différence de densité de longueur de diffusion électronique entre les agrégats dispersés et le solvant.

L'équation ( 16 ) n'est valable que dans le cas d'un système monodisperse. Dans le cas d'un système polydisperse, l'intensité diffusée s'écrit :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \phi_A \Delta\rho_e^2 V \int_0^\infty P(Q, R) f(R) dR \quad (17)$$

avec  $f(R)$  la fonction de distribution en taille.

#### Domaine de Debye :

Sur la *Figure 27*, on observe le domaine de Debye. Dans le domaine de  $Q$  intermédiaire ( $QR_g \approx 1$ ), on devient sensible au facteur de forme des agrégats. Selon la loi de puissance en  $Q$  observée, on peut définir la forme des agrégats [118,120]. L'intensité diffusée par les agrégats dispersés peut donc être proportionnelle à :

- $Q^{-1}$  : agrégats à une dimension (ex : cylindrique)
- $Q^{-2}$  : agrégats à deux dimensions (ex : disque, lamelles, objets plans)
- $Q^{-D_f}$  : agrégats de dimension fractale  $D_f$

### 2.3.2.1.2.2. Méthode

Les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été effectuées sur la ligne de lumière SWING (Small and Wide angle X-ray scattering) de SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France) qui utilise le rayonnement synchrotron. Les données ont été collectées à 20°C pour deux configurations différentes (*Tableau 5*) choisies de manière à couvrir une gamme de  $Q$  allant de  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  à  $10.7 \text{ nm}^{-1}$ .

*Tableau 5 : Configurations utilisées*

	<b>Conf 1</b>	<b>Conf 2</b>
<b>Faisceau incident <math>\lambda_0</math> [Å]</b>	0.78	1.24
<b>Distance échantillon / détecteur [m]</b>	0.55	6

La calibration de la distance échantillon/détecteur est effectuée avec le béménate d'argent ( $\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$ ). On peut calculer  $I_{X,exp}$ , l'intensité absolue diffusée par les agrégats en solution :

$$I_{X,exp}(Q) = \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{exp} = \frac{I_{X,2}(Q) - I_{X,1}(Q)}{I_{X,ref}(Q)} \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{ref} \quad (18)$$

avec  $I_{X,2}(Q)$  et  $I_{X,1}(Q)$  les intensités diffusées par la solution tensioactive et la saumure respectivement. La saumure est choisie comme référence<sup>8</sup>,  $I_{X,ref}(Q)$ , pour le calcul de l'intensité absolue et  $(d\Sigma/d\Omega)_{ref} = 1.63 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  est connu (valeur pour la saumure prise identique à celle de l'eau).  $I_{X,exp}(Q)$  est ensuite relié à l'équation (17). Une procédure standard pour le traitement des données a été appliquée, impliquant une intégration azimutale de l'image du détecteur 2D.

Les densités de longueur de diffusion électroniques des molécules impliquées (*Tableau 6*) sont calculées par :

$$\rho_e = \frac{r_e}{V_m} \sum_i N_i Z_i \quad (19)$$

<sup>8</sup> Pour les expériences SAXS, la saumure peut être choisie comme référence car du fait de leurs faibles  $\lambda_0$ , les rayons X ne sont pas sensibles aux poussières présentes dans l'échantillon pouvant perturber la mesure. Par ailleurs, même si le pouvoir diffusant de l'eau (saumure) est très faible, le flux de photons à SOLEIL est suffisamment important pour pouvoir réaliser la mesure.

avec  $r_e = 2.81 \times 10^{-13}$  cm le rayon de l'électron,  $V_m$  le volume moléculaire,  $Z_i$  le numéro atomique du  $i^{\text{ème}}$  atome et  $N_i$  le nombre d'atome  $i$ .

Tableau 6 : Densités de longueur de diffusion électroniques

	Formule	$\rho_e$ ( $\times 10^{10}$ ) [ $\text{cm}^{-2}$ ]
Solvant	H <sub>2</sub> O	9.42
AOT	C <sub>20</sub> H <sub>37</sub> O <sub>7</sub> SNa	10.4
AOT tête polaire	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NaO <sub>7</sub> S	16.2
AOT chaîne hydrophobe	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	7.63

### 2.3.2.1.3. Résultats obtenus pour le MALS et pour le SAXS

#### Choix des concentrations en AOT dans la saumure

Pour ces mesures, nous avons procédé de la façon suivante : analyse de « Sol\_1 »<sup>9</sup> pour le MALS et analyse d'une solution plus concentrée pour le SAXS comme détaillé ci-dessous :

- MALS : analyse de la solution « Sol\_1 ». Cette concentration est suffisante pour mesurer une réponse propre à la solution tensioactive dans un rapport signal/bruit satisfaisant.
- SAXS : analyse d'une solution d'AOT à 10 g/L dans la saumure. Le contraste entre la bicouche des vésicules et la saumure étant très faible, il a fallu augmenter considérablement la concentration en AOT par rapport à « Sol\_1 » afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Les mesures aux rayons X ont également été effectuées sur une solution d'AOT à 5 g/L dans la saumure. Le profil d'intensité est le même que pour la solution à 10 g/L mais la courbe est plus bruitée. On a donc supposé que la structure de la bicouche était inchangée quel que soit la concentration en AOT.

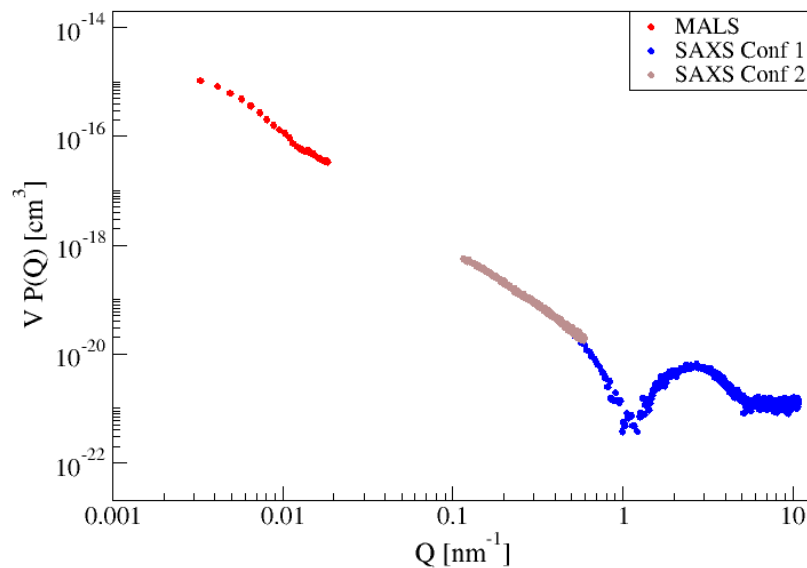
#### Présentation des données du MALS et du SAXS sur un même graphe

On remarque que  $\Delta R(Q)$  défini en ( 13 ) et  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)$  défini en ( 16 ) sont proportionnels à  $VP(Q)$  avec  $V$  le volume des agrégats dispersés et  $P(Q)$  le facteur de forme. Pour s'affranchir des différences de concentrations et de contrastes entre les deux techniques, on a tracé l'évolution de  $VP(Q)$  en fonction de  $Q$ , à savoir :

<sup>9</sup> Pour rappel, « Sol\_1 » est une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans une saumure de 15 g/L de NaCl.

- pour le MALS : évolution de  $[\Delta R(Q) / (K\phi_A d^2 Na)]$  en fonction de  $Q$ . La valeur de  $(\frac{\partial n}{\partial c})$  a été calculée à partir des mesures d'indice de réfraction de solutions d'AOT à différentes concentrations sur un réfractomètre d'Abbe Anton Paar à la longueur d'onde de 589 nm. On a supposé que l'incrément alors mesuré est le même que pour la longueur d'onde du MALS ( $\lambda_0=658$  nm).
- pour le SAXS : évolution de  $[\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) / (\phi_A \Delta\rho_e^2)]$  en fonction de  $Q$ .

Les données expérimentales présentées sur la *Figure 28* ont été ajustées en utilisant le logiciel SASfit.



*Figure 28 : Données expérimentales obtenues avec le MALS (•) et le SAXS [Conf 1 (•) et Conf 2 (•)]*

### Expression du facteur de forme d'une vésicule pour la lumière et pour les rayons

#### X

#### Diffusion de la lumière<sup>10</sup> : $P_{lum}(Q)$

La théorie de la diffusion de la lumière étant complexe, des théories simplifiées ont émergé et ne sont valables que pour des dimensions de particules bien définies : les principales théories (Mie, Rayleigh et Rayleigh-Gans-Debye) sont détaillées en Annexe 4 [121].

<sup>10</sup> Le facteur de forme décrit en diffusion de la lumière est valable à la fois pour le MALS et la DLS.

Dans la littérature, les vésicules unilamellaires sont le plus couramment décrites en utilisant l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) [122–127]. Cette approximation suppose que la phase ainsi que l'amplitude de l'onde incidente ne sont pas modifiées à l'intérieur de la vésicule. La théorie RGD n'est valable que si les indices de réfraction de la bicouche  $n_2$  et du solvant  $n_1$  sont proches  $\left(\left|\frac{n_2}{n_1} - 1\right| \ll 1\right)$  et que la taille des vésicules est inférieure à  $\lambda_0$  [122,123].

L'expression du facteur de forme  $P_{lum/RGD}(Q)$  d'une vésicule sphérique de rayons externe  $R_e$  et interne  $R_i$  s'écrit [125,126] :

$$P_{lum/RGD}(Q) = 9 \left( \frac{\sin(QR_e) - \sin(QR_i) - QR_e \cos(QR_e) + QR_i \cos(QR_i)}{Q^3(R_e^3 - R_i^3)} \right)^2 \quad (20)$$

Dans le cas de vésicules unilamellaires dont le diamètre est inférieur au micron et dont la bicouche est inférieure à  $0.01 \mu\text{m}$ , l'équation ( 20 ) se simplifie en utilisant l'approximation de couche mince [122] :

$$P_{lum\_approx}(Q) = \left( \frac{\sin(QR_e)}{QR_e} \right)^2 \quad (21)$$

#### Diffusion des rayons X: $P_X(Q)$

Pour les rayons X, le facteur de forme  $P_X(Q)$  des vésicules s'écrit de la même façon que pour la lumière dans l'approximation RGD ( 20 ) [128–130] :  $P_{lum/RGD}(Q) = P_X(Q)$ . Les courbes expérimentales des deux techniques peuvent donc être ajustées avec le même modèle.

L'expression ( 20 ) ne rend pas compte de la possibilité qu'ont les rayons X de distinguer les différences de densités de longueur de diffusion électroniques au sein de la bicouche. Afin de déterminer les caractéristiques de la bicouche, il faut décomposer  $P_X(Q)$  suivant le profil de contraste indiqué sur la *Figure 29* (4 termes apparaissent alors, définis par les interfaces suivantes : solvant / têtes hydrophiles externes ; têtes hydrophiles externes / cœur hydrophobe ; cœur hydrophobe / têtes hydrophiles internes ; têtes hydrophiles internes / solvant).

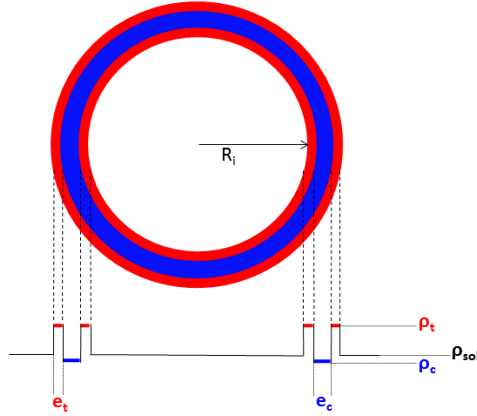


Figure 29 : Paramètres de la bicouche des vésicules :  $e_t$  et  $e_c$  épaisseurs des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe de la bicouche ;  $\rho_{sol}$ ,  $\rho_t$  et  $\rho_c$  densités de longueur de diffusion électroniques du solvant, des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe

L'expression finale de l'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I_X(Q) = (B(Q, R_i, \rho_{sol} - \rho_t) + B(Q, R_i + e_t, \rho_t - \rho_c) + B(Q, R_i + e_t + e_c, \rho_c - \rho_t) + B(Q, R_i + 2e_t + e_c, \rho_t - \rho_{sol}))^2 \quad (22)$$

avec

$$B(Q, R, \Delta\rho) = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\rho \frac{\sin QR - QR \cos QR}{(QR)^3} \quad (23)$$

### Courbes d'ajustement des données expérimentales

La courbe orange (—) présentée sur la *Figure 30* correspond au modèle de l'équation ( 22 ) avec les paramètres permettant le meilleur ajustement des données expérimentales [ $VP(Q) = [I_X(Q) / (\phi_A \Delta\rho_e^2)]$  avec  $I_X(Q)$  de l'équation ( 22 )]. Les différents paramètres du modèle sont expliqués par la suite. La fonction  $VP(Q)$  est en réalité  $V \int_0^\infty P(Q, R) f(R) dR$  avec  $f(R)$  la fonction de distribution en taille de l'équation ( 17 ) pour la courbe d'ajustement orange (—). Sur l'ensemble des graphes présentés par la suite, on gardera la notation  $VP(Q)$  par souci de simplification.



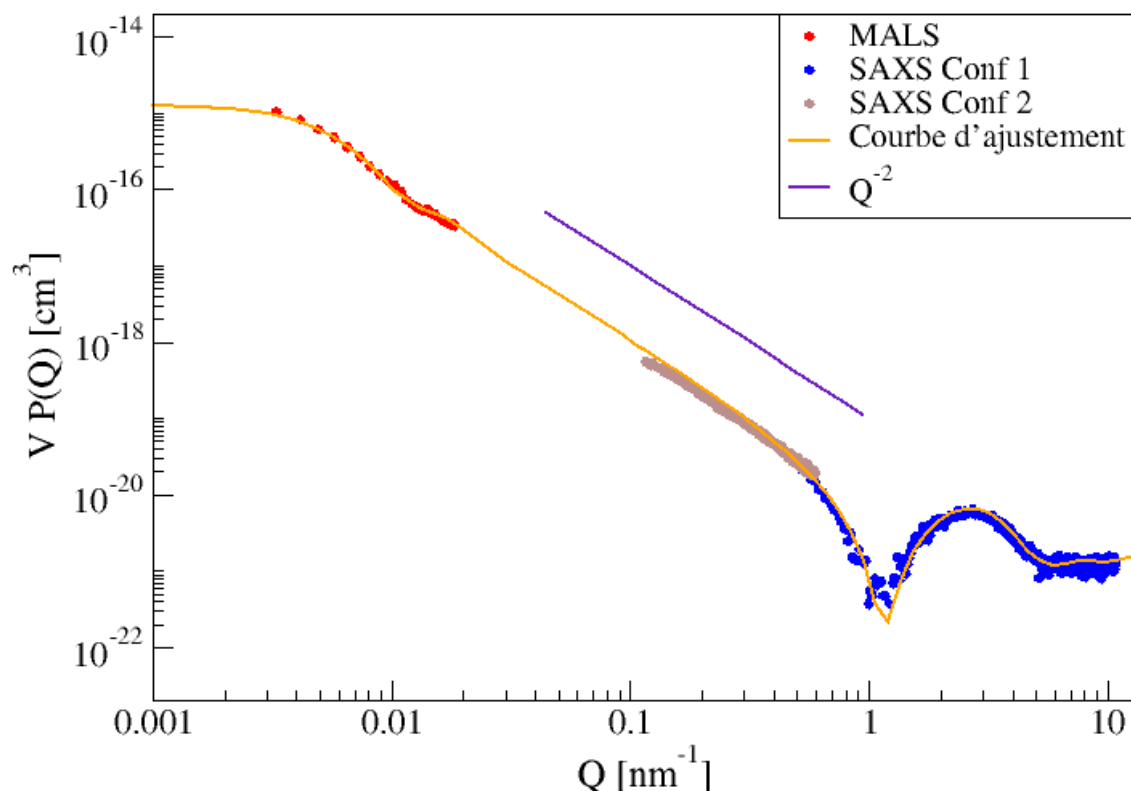


Figure 30 : Modèle présentant le meilleur ajustement des données expérimentales : évolution de  $VP(Q)$  en fonction de  $Q$

Valeurs de  $Q$  élevées [SAXS Conf 1 (•)] : caractérisation de la bicouche des vésicules

On observe une oscillation bien marquée débutant vers  $1 \text{ nm}^{-1}$  caractéristique du facteur de forme de la bicouche composant les vésicules. Habituellement une deuxième oscillation plus faible débutant vers  $3 \text{ nm}^{-1}$  est également observée dans le cas des vésicules mais elle n'apparaît pas ici du fait de sa faible amplitude devant le bruit de mesure aux valeurs de  $Q$  concernées. L'analyse de l'oscillation vers  $1 \text{ nm}^{-1}$  donne des informations sur la structure interne et la composition de la bicouche.

Au niveau de l'oscillation, l'intensité est maximale vers  $Q \approx 2.5 \text{ nm}^{-1}$ . Ce maximum est l'expression de la superposition des signaux réémis par chacune des extrémités de la bicouche (interne et externe) et donne donc l'épaisseur de la bicouche des vésicules :  $2\pi/Q \approx 2.5 \text{ nm}$  (pour rappel,  $2\pi/Q$  représente taille de la « boîte d'analyse » de l'échantillon dans l'espace direct sur la Figure 26). Les principales caractéristiques de la bicouche sont présentées sur la Figure 31.

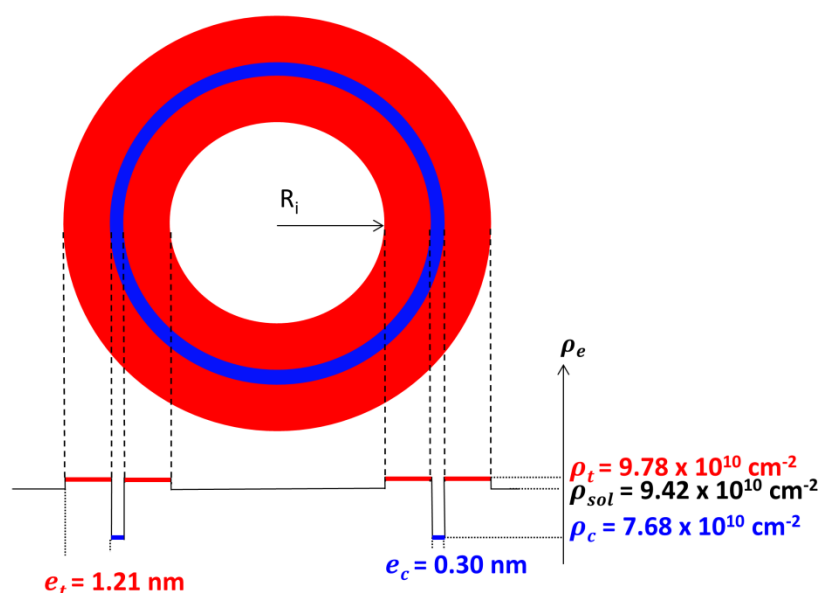


Figure 31 : Principales caractéristiques de la bicouche obtenues avec l'équation ( 22 )

Le modèle correspondant propose une bicouche fine de 2.72 nm d'épaisseur ( $e_t=1.2$  nm et  $e_c=0.29$  nm). Cette épaisseur assez faible et a été comparée avec des valeurs reportées dans la littérature correspondant à des bicouches d'AOT en solution ou adsorbées sur des surfaces solides (Tableau 7). Les épaisseurs de bicouche répertoriées dans la littérature en solution salée sont également inférieures à deux fois la longueur de l'AOT étendu ( $\sim 3.2$  nm). La comparaison avec les mesures effectuées par Helsing et *al.* [45] (Tableau 7) montre que l'ajout de sel diminue considérablement l'épaisseur de la bicouche d'AOT formée.

Tableau 7 : Epaisseurs de bicouches d'AOT répertoriées dans la littérature

	Bicouche en solution		Bicouche adsorbée à l'interface solide/liquide	
<b>Référence</b>	Grillo et <i>al.</i> [109]	Fontell [97] Nallet et <i>al.</i> [110]	Helsing et <i>al.</i> [45]	Helsing et <i>al.</i> [45]
<b>Bicouche AOT</b>	Vésicules 7.5 g/L AOT / 9.9 g/L NaCl 3.75 g/L AOT / 2.45 g/L NaCl	Phase lamellaire	AOT / saphir	AOT + NaCl (0.3 g/L) / saphir
<b>Epaisseur [nm]</b>	1.97	$\sim 2$	$3.3 \pm 0.2$	$2.3 \pm 0.2$

Cette diminution de la taille de la bicouche peut être attribuée à la force ionique élevée de la solution. En effet, les répulsions électrostatiques entre les têtes hydrophiles s'en trouvent réduites du fait de l'écrantage des charges. Ce rapprochement des têtes hydrophiles autorise alors un arrangement beaucoup plus compact des chaînes hydrophobes au cœur de la bicouche.

Par ailleurs, on constate une hydratation importante des têtes hydrophiles<sup>11</sup>, la fraction volumique d'eau dans les têtes hydrophiles étant de  $\phi_t=0.95$ , et un cœur hydrophobe comprenant très peu d'eau ( $\phi_c=0.03$ ). En comparaison, Wang et *al.* [47] ont trouvé des valeurs similaires d'hydratation des parties hydrophiles et hydrophobes lors de la formation d'une bicouche de  $\text{Ca}(\text{AOT})_2$  sur la silice :  $\phi_t=0.85$  et  $\phi_c=0.1$ . Cela peut être relié à la présence d'un groupement hydrophile important : présence de deux groupements carbonyles fortement polaires en plus d'une tête polaire sulfonate dans l'AOT et d'un groupement hydrophobe plutôt restreint.

#### Valeurs intermédiaires de $Q$ [SAXS Conf 2 (•)] : forme des agrégats

On observe une décroissance en  $Q^{-2}$  aux valeurs de  $Q$  intermédiaires, dans le domaine de Debye. Cette décroissance en  $Q^{-2}$  est caractéristique d'agrégats localement bidimensionnels et donc d'agrégats vésiculaires unilamellaires.

#### Faibles valeurs de $Q$ [MALS (•)] : distribution en taille des vésicules

La *Figure 32* présente un agrandissement aux faibles valeurs de  $Q$  de la *Figure 30* ainsi que les courbes d'ajustement des données expérimentales testées avec des distributions log-normale différentes (monomodales ou bimodales) pour  $f(R)$  de l'équation ( 17 ). La distribution log-normale monomodale est donnée par :

$$f(R_i, \bar{R}_i, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}R_i\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{R_i}{\bar{R}_i}\right)\right) \quad (24)$$

avec  $\bar{R}_i$  la moyenne géométrique du rayon des vésicules et  $\sigma$  la déviation standard géométrique. La distribution log-normale bimodale est la somme de deux  $f(R_i, \bar{R}_i, \sigma)$ .

---

<sup>11</sup> On peut décomposer les densités de longueur de diffusion électroniques expérimentales  $\rho_{exp}$  selon :  $\rho_{exp} = \phi_{eau}\rho_{eau} + (1 - \phi_{eau})\rho_{AOT}$  avec  $\rho_{eau}$  et  $\rho_{AOT}$  les densités de longueur de diffusion électroniques de l'eau et de l'AOT respectivement ;  $\phi_{eau}$  la fraction volumique d'eau.

Une distribution log-normale est la plus adaptée car elle permet de rendre compte de la présence de quelques grosses vésicules parmi d'autres de tailles inférieures (ce qui n'est pas le cas avec une distribution gaussienne symétrique).

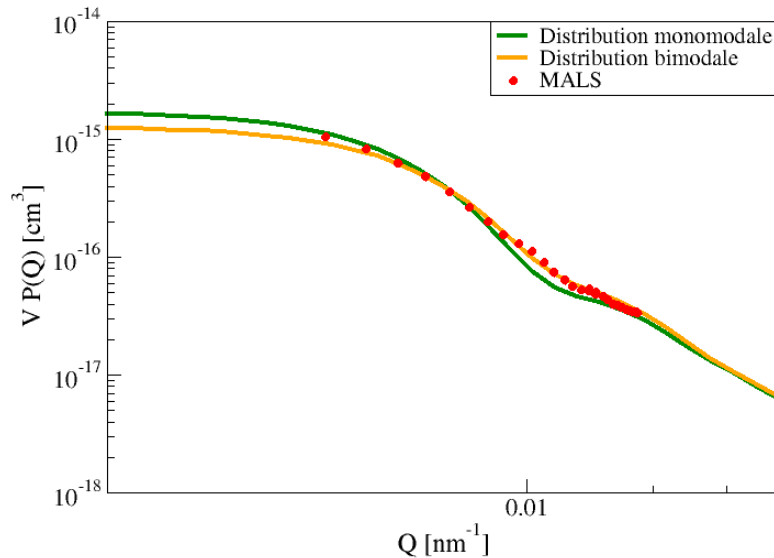


Figure 32 : Analyse des données expérimentales aux faibles valeurs de  $Q$

#### Distribution monomodale

La courbe verte (—) propose une distribution de type  $f(R_i, \bar{R}_i = 217 \text{ nm}, \sigma = 0.3)$  : ce modèle présente une bonne corrélation avec les données expérimentales sur toute la gamme de  $Q$  traitée ; mais on remarque vers  $Q=1.3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  une deuxième petite oscillation sur les données du MALS (•) qui n'est pas bien ajustée.

#### Distribution bimodale

Afin d'améliorer le modèle, nous avons supposé que cette deuxième oscillation provenait de l'existence d'une deuxième classe de vésicules. Nous avons alors choisi une distribution correspondant à la somme de deux distributions log-normale (courbe orange (—) de la Figure 32) de type  $f(R_i, \bar{R}_1 = 220 \text{ nm}, \sigma_1 = 0.26, \bar{R}_2 = 80 \text{ nm}, \sigma_2 = 0.35)$  et la courbe d'ajustement correspondante est celle présentée sur la Figure 30. La concentration d'AOT critique nécessaire afin d'être sensible au facteur de structure pour une taille de vésicule correspondant à  $\bar{R}_1$  a été calculée à 3%. Ainsi, l'hypothèse qu'il n'y a pas d'interactions entre vésicules ( $S(Q) \approx 1$ ) est donc valide.

Ce modèle présente alors deux populations de vésicules de rayon moyen  $\bar{R}_1$  et  $\bar{R}_2$  (Figure 33). On note que les grosses vésicules  $\bar{R}_1$  contribuent de manière bien plus

significative à la forme de la courbe (premier plateau de Guinier). L'amplitude du deuxième plateau (vésicules  $\bar{R}_2$ ) est considérablement diminuée.

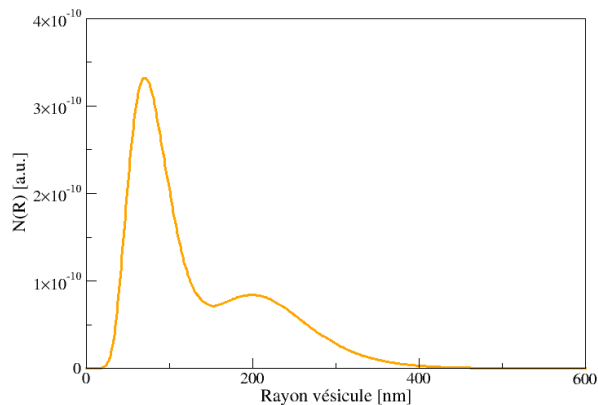


Figure 33 : Distribution bi-log-normale associée au modèle de la Figure 30 pour  $\bar{R}_1=220$  nm et  $\bar{R}_2=80$  nm

Aux petites valeurs de  $Q$ , il s'agit du domaine de Guinier. Afin de déterminer le rayon de giration des vésicules (d'après l'équation ( 14 )), on trace  $\ln[\Delta R(Q)]$  en fonction de  $Q^2$  : la pente de la droite obtenue est équivalente à  $\frac{R_g^2}{3}$ . On trouve alors un rayon de giration de 302 nm.

Une caractérisation complémentaire en DLS a ensuite été effectuée afin de vérifier la présence ou non de plus petites vésicules que celles trouvées précédemment ainsi que la présence ou non de micelles. En effet, l'avantage d'une méthode temporelle est qu'elle permet d'extraire dans l'intensité diffusée une classe de plus faible contribution (discrimination possible entre les différentes tailles mesurées sous réserve d'être capable de les mesurer). Au contraire, en MALS, la présence de grosses vésicules « masque » l'intensité diffusée par les plus petites vésicules (les petites tailles sont cachées derrière les grosses).

## 2.3.2.2. La Diffusion dynamique de la Lumière (DLS)

### 2.3.2.2.1. Principe

#### Dispersion de $N$ particules monodisperses en solution

La mesure effectuée en DLS est « le reflet » du mouvement aléatoire des particules en solution, appelé mouvement Brownien. En 1905, Albert Einstein fut le premier à donner une description quantitative de ce phénomène. Il a montré que le mouvement aléatoire de

particules sans interactions entre elles, dispersées dans un solvant est décrit par le phénomène de diffusion. L'équation de Stokes-Einstein ( 25 ) permet de remonter au rayon hydrodynamique  $R_h$  d'une particule à partir de son coefficient de diffusion  $D$  :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (25)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $\eta$  la viscosité dynamique du solvant et  $T$  la température.

La DLS repose sur l'analyse des fluctuations autour d'une valeur moyenne de l'intensité diffusée par les particules au cours du temps. Au titre d'une illustration, considérons le cas simple de la diffusion engendrée par deux particules identiques,  $j_1$  et  $j_2$ , en suspension dans un fluide (Figure 34).

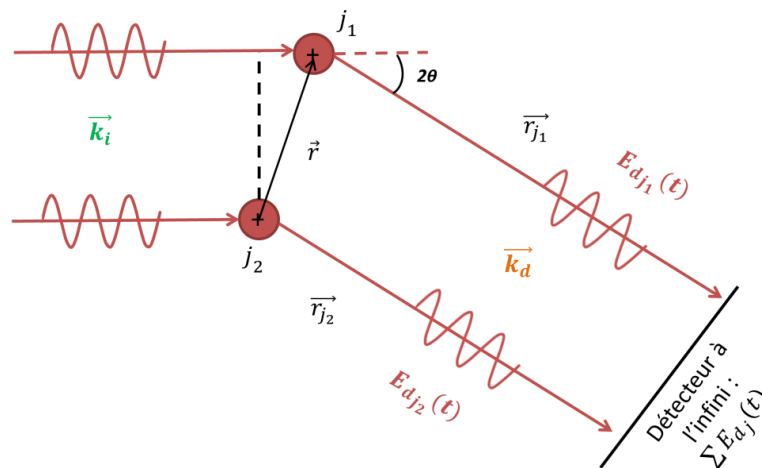


Figure 34 : Déphasage entre les ondes diffusées par les particules  $j_1$  et  $j_2$

Les deux ondes diffusées élastiquement ( $\lambda_0$  identique) par les deux particules ne parcourent pas le même chemin jusqu'au détecteur : cet écart en distance parcourue conduit à un déphasage  $\Delta\varphi$  défini en ( 26 ) entre les deux ondes.

$$\Delta\varphi = \vec{r} \cdot \vec{Q} \quad (26)$$

avec  $\vec{Q}$  le vecteur de diffusion défini en ( 9 ). Il en résulte des interférences entre les ondes diffusées. Le champ électrique total diffusé  $E_d(t)$  fluctue au cours du temps du fait de l'agitation Brownienne des  $N$  particules et s'écrit :

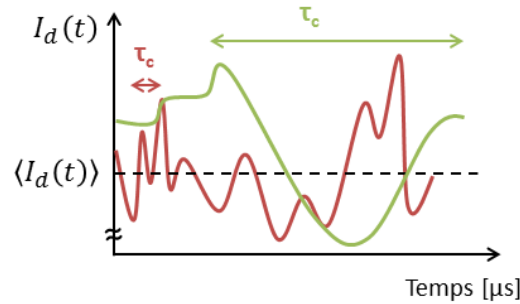
$$E_d(t) = E_S \sum_{j=j_1}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (27)$$

avec  $r_j(t)$  la position de la particule  $j$  par rapport au détecteur et  $E_S$  l'amplitude du champ diffusé.

Expérimentalement, les détecteurs (photo détecteurs) ne mesurent pas directement un champ électrique mais une intensité. L'intensité diffusée totale  $I_d(t)$  est proportionnelle au carré du module du champ électrique :

$$I_d(t) \propto |E_d(t)|^2 = |E_S|^2 \sum_{j_1, j_2}^N e^{i\vec{Q} \cdot [\vec{r}_{j_1}(t) - \vec{r}_{j_2}(t)]} \quad (28)$$

Les fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par les particules sont exprimées dans le terme  $[\vec{r}_{j_1}(t) - \vec{r}_{j_2}(t)]$  qui représente le déphasage entre paires de particules (*Figure 34*). Il s'agit de variations rapides ( $\sim \mu s$ ) caractérisées par des temps de relaxations  $\tau_c$ . Comme le montre la *Figure 35*, l'intensité diffusée par les petites particules (**courbe rouge**) fluctue rapidement ( $\tau_c$  petit) et celle des grosses particules, moins mobiles (**courbe verte**), fluctue lentement ( $\tau_c$  grand).



*Figure 35 : Fluctuations de l'intensité diffusée au cours du temps pour des petites particules (courbe rouge) et des grosses particules (courbe verte)*

La fonction d'autocorrélation accessible de l'intensité diffusée  $G_2(Q, \tau)$  est donnée par:

$$G_2(Q, \tau) = \langle I_d(0)I_d(\tau) \rangle \quad (29)$$

La fonction  $G_2(Q, \tau)$  est reliée à la fonction d'autocorrélation normalisée du champ électrique  $g_1(Q, \tau)$  grâce au théorème de Siegert ( 30 ) :

$$G_2(Q, \tau) = \alpha + \beta g_1^2(Q, \tau) \quad (30)$$

avec  $\alpha$  la ligne de base et  $\beta$  le facteur de corrélation (qui dépend de la performance du détecteur, de la qualité de l'alignement optique et des propriétés de diffusion du système analysé). Dans le cas de particules monodisperses en solution, la relaxation de  $g_1(Q, \tau)$  s'écrit :

$$g_1(Q, \tau) = \exp(-DQ^2\tau) \quad (31)$$

On pose alors  $DQ^2 = 1/\tau_c$  avec  $\tau_c$ , le temps caractéristique de relaxation.

Une description détaillée des équations menant à l'expression de  $g_1(Q, \tau)$  est donnée en Annexe 5. Une description plus détaillée de la technique est donnée dans la littérature [121,131].

### **Dispersion de particules polydisperses en solution**

Dans le cas d'un système polydisperse de particules,  $g_1(Q, \tau)$  peut s'écrire comme une somme de fonctions exponentielles décroissantes (chaque classe  $i$  de particules a sa propre contribution exponentielle d'amplitude  $A_i$ ) :

$$g_1(Q, \tau) = \sum_i A_i \exp(-D_i Q^2 \tau) \quad (32)$$

avec  $A_i$ , l'amplitude de l'intensité diffusée par la classe  $i$  de particules. En supposant l'existence de particules sphériques soumises au seul mouvement Brownien, on peut calculer leur rayon hydrodynamique à partir de l'équation ( 25 ).

#### **2.3.2.2.2. Méthode**

##### **Montage**

Le montage expérimental utilisé provient de la société Cordouan Technologies [132] : l'échantillon placé dans une cuve en quartz est illuminé par un faisceau laser ( $\lambda_0=656$  nm). Le chronogramme d'une expérience de DLS est synthétiquement présenté sur la *Figure 36*.

L'intensité de la lumière diffusée par les particules en solution au cours du temps est collectée à un angle fixé ( $90^\circ$ ) par un détecteur de type avalanche photodiode (APD) (*Figure 36b*). L'angle de diffusion est choisi à  $90^\circ$  car il correspond à la « boîte d'analyse » la plus



petite ( $2\pi/Q$ ). Dans cette configuration, l'expérience est moins sensible aux interactions entre particules (s'il y en a). Une expérience de dilution nous confirmera cette hypothèse. Le corrélateur (Figure 36c) construit la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $G_2(Q, \tau)$  à partir des données collectées par le photodétecteur (Figure 36b).

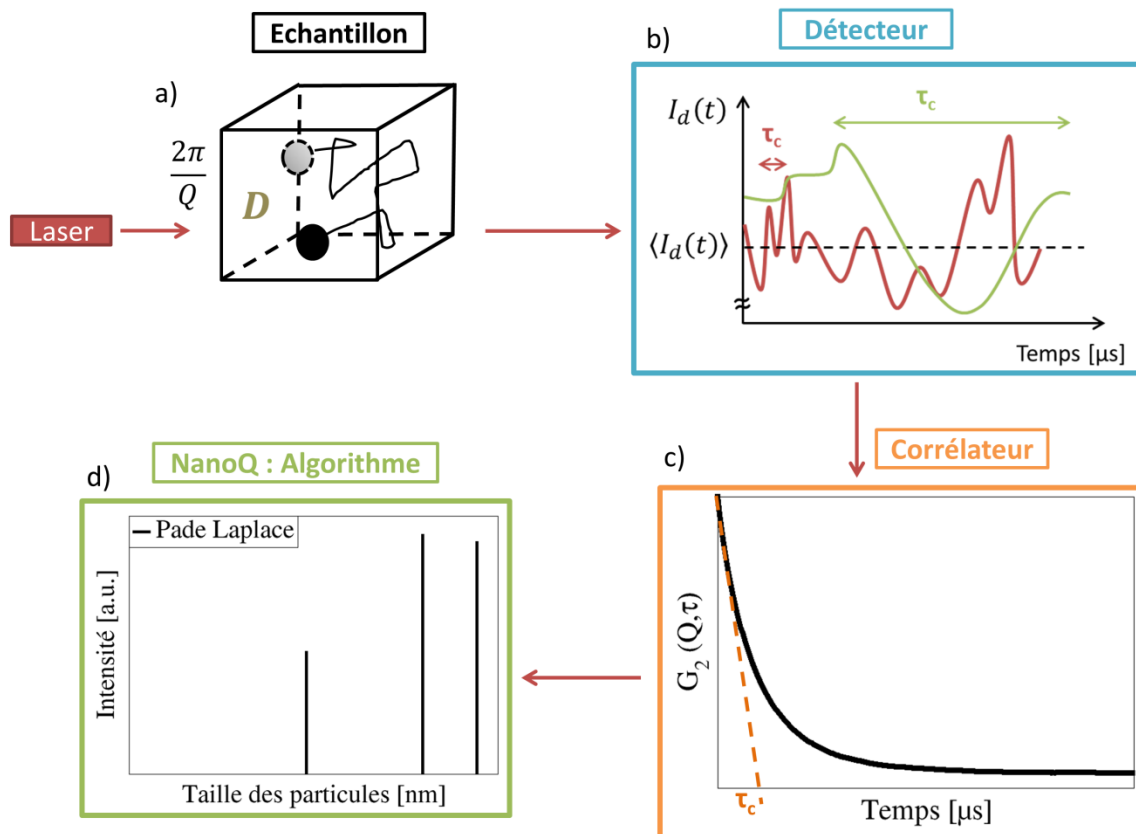


Figure 36 : Chronogramme d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière

### Inversion des données expérimentales

Les coefficients de diffusion  $D_i$  de l'équation ( 32 ) permettant la détermination de la taille des particules sont extraits par le logiciel NanoQ (Figure 36d) par un ajustement de la fonction d'autocorrélation  $G_2(Q, \tau)$  au moyen d'un modèle mathématique (monomodal ou polymodal).

#### Modèle Cumulant : échantillons monomodaux

La méthode des cumulants suppose une distribution gaussienne autour d'une taille moyenne (Figure 37a). L'analyse des courbes de « résidus » correspondant à la différence entre la courbe expérimentale et la courbe de relaxation (courbe d'ajustement), permet de valider ou non la distribution obtenue. Les résidus (Figure 37b) ont une évolution pseudo-

périodique amortie et ne sont pas statistiquement distribués autour d'une valeur moyenne. Un modèle monomodal n'est donc pas pertinent pour traiter les systèmes AOT/saumure étudiés.

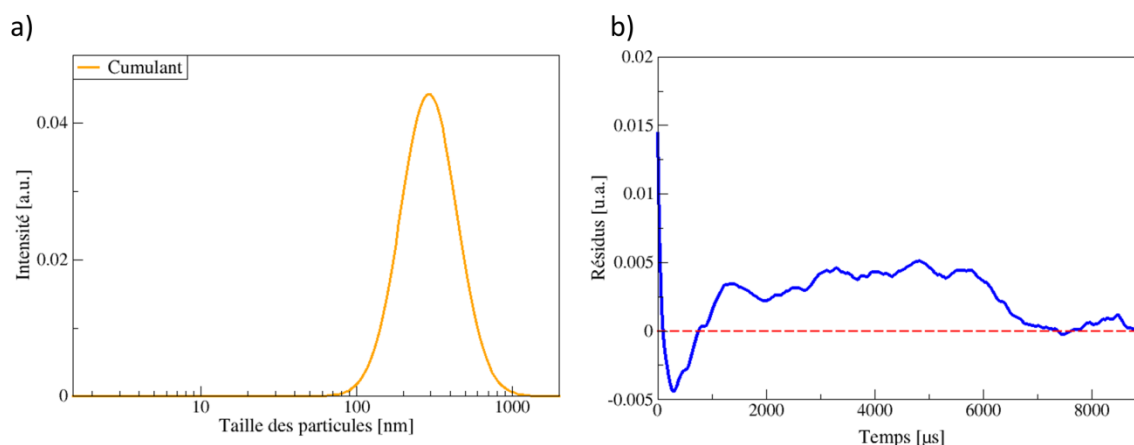


Figure 37 : Modèle des cumulants pour une solution d'AOT dans la saumure a) Distribution en intensité en fonction de la taille des particules b) Courbe des « résidus » correspondante

#### Modèle Pade-Laplace : échantillons polymodaux

La méthode de Pade-Laplace repose sur l'hypothèse d'un nombre discret de classes de particules. Cet algorithme est le plus général car il ne nécessite pas d'hypothèses sur la nature de la distribution des particules. Néanmoins, on conservera l'appellation « distribution » pour les valeurs discrètes obtenues par ce modèle (par abus de langage, dès lors que la distribution n'est pas monomodale).

#### **2.3.2.2.3. Etude de l'agrégation de l'AOT en présence de sel**

##### Existe-t-il un équilibre micelles/vésicules en solution ?

Avec le montage expérimental utilisé à IFPEN, il est difficile de caractériser de manière précise des micelles en solution dès lors qu'il existe quelques gros agrégats en solution. Nous avons alors dans un premier temps décidé de vérifier que l'on avait bien que des vésicules en solution et pas de micelles, afin de pouvoir confirmer par la suite que les petits agrégats trouvés correspondent bien à une taille de vésicules et non pas à une moyenne entre des micelles et des vésicules (correspondant à l'analyse d'une fonction d'autocorrélation présentant un rapport signal/bruit dégradé).

Pour cela, deux échantillons ont été analysés chez Cordouan Technologies au moyen de l'instrument de DLS VascoKin (DLS doté d'un laser plus puissant et d'une nouvelle génération de corrélateur). Le premier échantillon est une solution d'AOT à 10CMC (10

g/L) dans l'eau mQ : Sheu et *al.* [104] ont démontré la présence de micelles à cette concentration. Le deuxième échantillon est une solution d'AOT à 1.3CVC (0.117 g/L) dans la saumure.

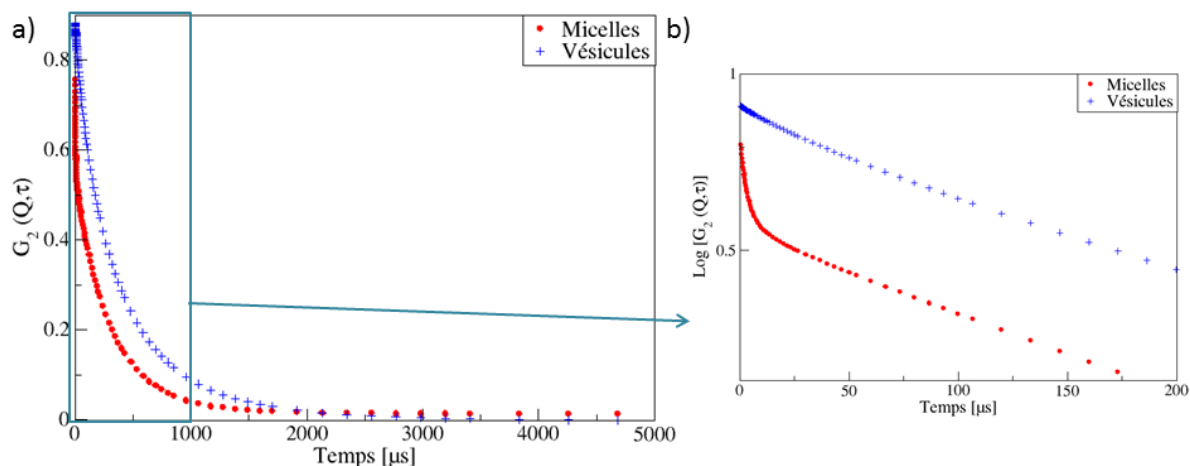


Figure 38 : Comparaison des fonctions d'autocorrélation obtenues pour des solutions d'AOT en solution aqueuse (en rouge) ou dans la saumure (en bleu)

La Figure 38 présente les fonctions d'autocorrélation obtenues lors de l'analyse de la solution d'AOT contenant des micelles (en rouge) et des vésicules (en bleu). La courbe de la solution micellaire décroît beaucoup plus rapidement (entre 0 et 50  $\mu\text{s}$  : Figure 38b) que celle de la solution contenant des vésicules. Nous pouvons donc en conclure que l'AOT forme majoritairement des vésicules en présence de 15 g/L de NaCl. Les mesures présentées par la suite sont effectuées avec le montage expérimental présent à IFPEN qui est suffisant pour la qualification de vésicules.

### Critères d'analyse des résultats et validation de la distribution en taille des vésicules

Les Figure 39a et Figure 39b présentent respectivement les courbes des résidus et les Figure 39c et Figure 39d les distributions en taille des vésicules en solution obtenus avec l'algorithme de Pade Laplace pour une même solution d'AOT dans la saumure dans le cas de « mauvais » et « bons » résidus.

Dans le cas de la Figure 39b, les résidus sont distribués de façon aléatoire autour d'une valeur moyenne (sans forme d'onde). Toutes les intensités absolues obtenues (Figure 39d) sont supérieures à 5 fois l'enveloppe crête-crête de la courbe des résidus  $I_{b-c}$  (intensité

du bruit résiduel crête-crête). Dans le premier cas (Figure 39c), l'algorithme de Pade Laplace n'a pas convergé vers une solution optimale car la courbe des résidus (Figure 39a) fait apparaître une forme d'onde pseudopériodique amortie d'intensité 0.01 qui est du même ordre de grandeur que l'intensité de la plus petite classe des vésicules obtenue dans le cas d'une convergence (Figure 39d).

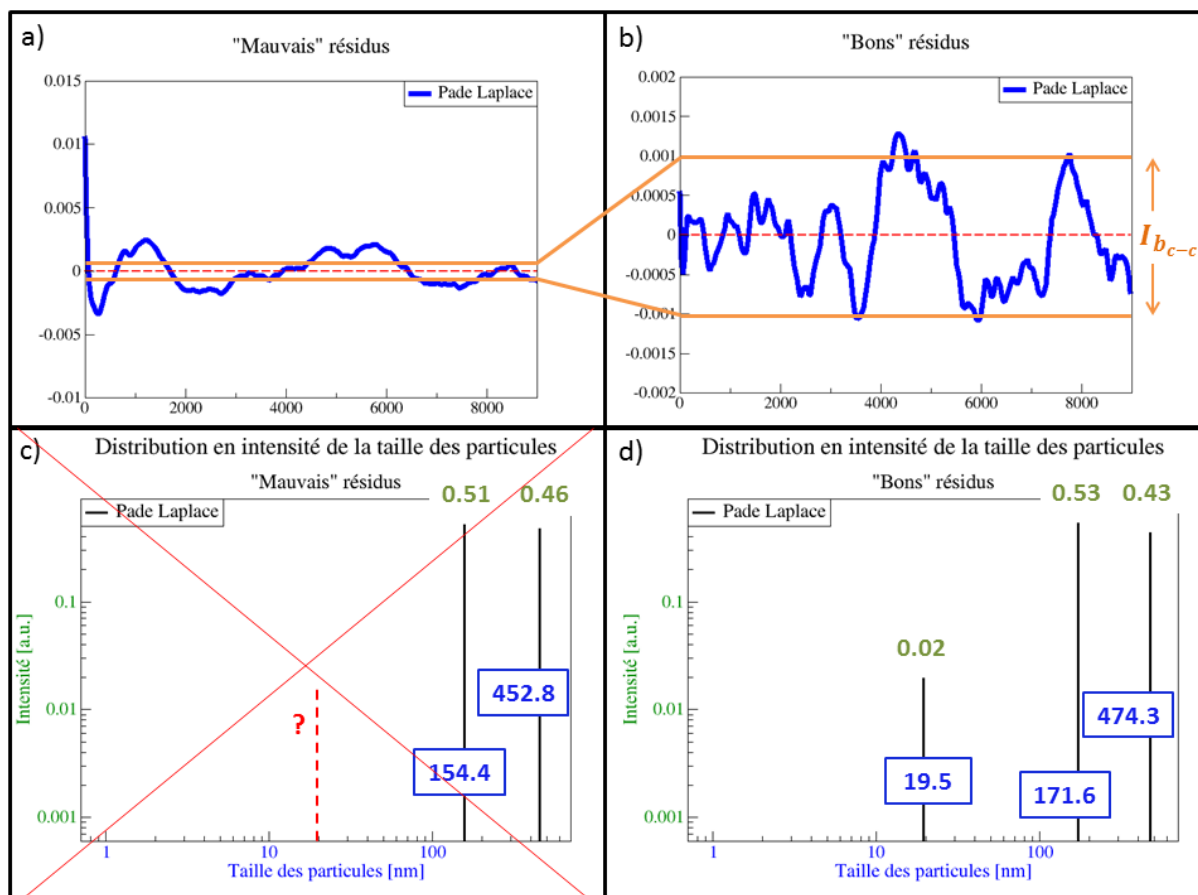


Figure 39 : Analyse des courbes de résidus obtenues pour une même solution a) « mauvais » résidus b) « bons » résidus c) distribution en taille obtenue avec de « mauvais » résidus d) distribution en taille obtenue avec de « bons » résidus

### Caractérisation de la taille et de la polydispersité des vésicules d'AOT formés en présence de 15 g/L de NaCl

#### Distribution en intensité de la taille des vésicules

Nous avons donc pu rendre compte de la taille et de la polydispersité des vésicules d'AOT formés en présence de sel en suivant la méthodologie présentée précédemment. La répétabilité sur l'estimation de la taille des particules en utilisant la méthode de Pade-Laplace

est de l'ordre de 10% (calculé pour le cas d'une dispersion monodisperse de billes de latex très contrastées).

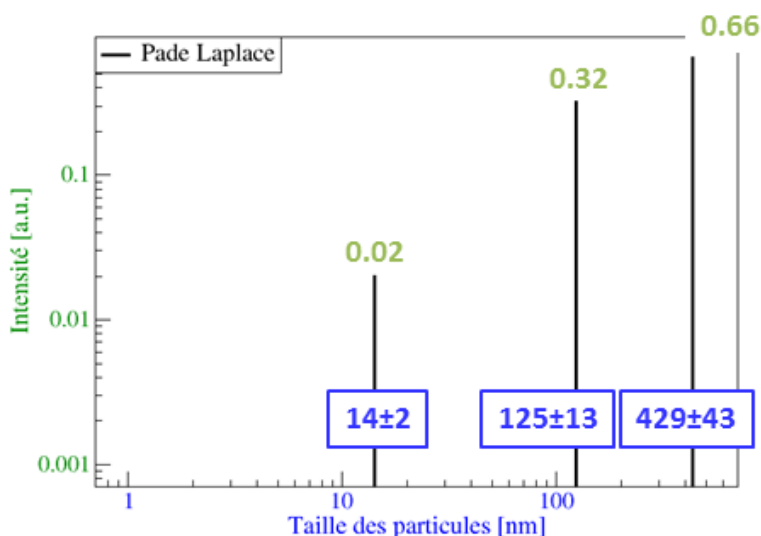


Figure 40 : Distribution en intensité de la taille des vésicules dans « Sol\_1 »

La Figure 40 présente la distribution en intensité obtenue lors de l'analyse de la solution « Sol\_1 ». On met en évidence l'existence d'une solution polydisperse de vésicules d'AOT et l'inversion de Pade Laplace donne trois tailles de vésicules de diamètres respectifs : 14 nm, 125 nm et 429 nm. En comparaison, le modèle choisi permettant d'ajuster les données du MALS/SAXS (Figure 30) propose deux populations de diamètres respectifs 160 et 440 nm. Les deux tailles correspondant aux vésicules de grandes tailles trouvées avec ces deux méthodes (DLS et MALS/SAXS) sont en accord.

⇒ Ainsi, la DLS a permis de mettre en évidence une 3<sup>ème</sup> population de vésicules beaucoup plus petite.

#### Distribution en nombre de la taille des vésicules

La Figure 41 propose des distributions en nombre de la taille des vésicules obtenues pour des sphères pleines et homogènes (théorie de Mie) et creuses (théorie RGD) respectivement obtenues à partir du matériel commercial et du calcul avec l'approximation RGD (formule ( 21) ). Les conversions en nombre par les deux théories donnent la même tendance : il y a moins de 1% de grosses vésicules dans la solution. Les différences au niveau des grosses vésicules (125 nm et 429 nm) observées sont pertinentes : il est cohérent de trouver moins de grosses vésicules avec la théorie de Mie car une vésicule produit moins de diffusion qu'une sphère solide homogène (pour un même contraste donné).

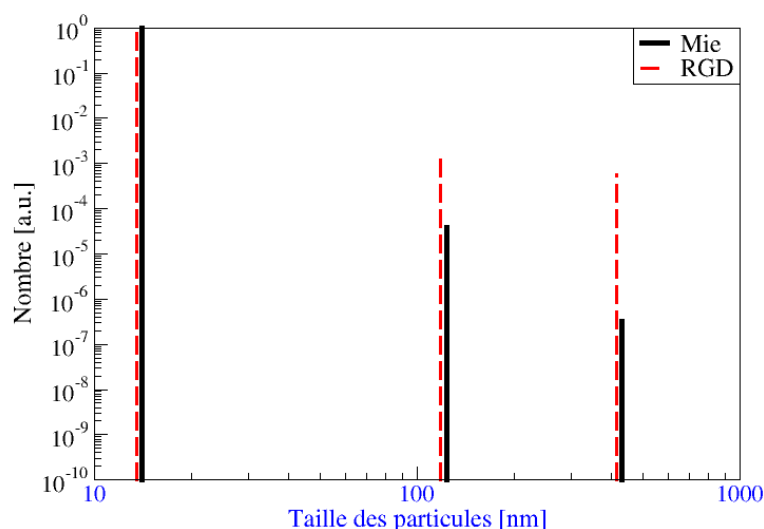


Figure 41 : Distribution en nombre de la taille des vésicules formées dans la solution «Sol\_1» à partir de la théorie de Mie (trait plein noir) ou de la théorie RGD (trait en pointillés rouge)

Il en résulte que les petites vésicules (diamètre moyen  $\approx 14$  nm) sont majoritaires en solution ( $> 99\%$ ) et qu'il existe quelques grosses vésicules en solution (moins de 1%) de tailles supérieures à la centaine de nanomètres. Il est important de noter qu'il est possible de mesurer des petites tailles en DLS dans le cas d'une solution polydisperse si et seulement si leur nombre est important, leur intensité diffusée restant très faible.

### Etude de l'influence de la concentration sur la taille des vésicules

Nous avons ensuite étudié l'effet de la concentration en AOT à saumure fixée. La Figure 42 présente les résultats obtenus pour une solution d'AOT à 1.3CVC et une solution d'AOT à 0.8CVC dans la saumure. En comparant les trois concentrations étudiées (0.8CVC, 1.3CVC et 2.7CVC = « Sol\_1 ») on obtient globalement la même distribution en taille et en nombre de vésicules. Ce sont toujours les petites vésicules qui sont majoritaires en solution et les grosses vésicules restent négligeables.

L'intensité diffusée par les vésicules varie avec la concentration en AOT : 62 KHz pour 0.8CVC, 230 KHz pour 1.3CVC et 1117 KHz pour 2.7CVC. On mesure bien une intensité diffusée croissante mais non linéairement corrélée à la concentration en tensioactifs. On suppose alors que ce n'est pas la taille des vésicules qui varie avec la concentration mais leur nombre en solution sur la plage de concentration étudiée entre 0 et 2.7CVC. De plus, la

solution à 0.8CVC est la première à partir de laquelle une intensité diffusée suffisante est mesurée (fonction d'autocorrélation présentant un rapport signal/bruit exploitable).

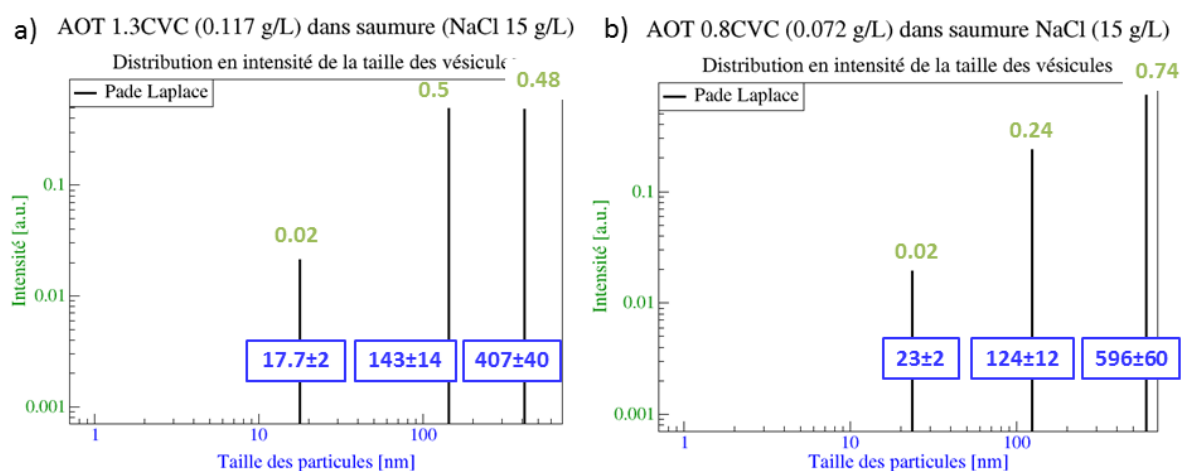


Figure 42 : Analyse de la distribution en intensité de la taille des vésicules pour une solution d'AOT dans la saumure a) AOT=1.3CVC b) AOT=0.8CVC

Remarque : nous en déduisons que la CVC mesurée par DLS (~0.8CVC) est inférieure à celle mesurée avec la méthode de la lame de Wilhelmy.

## 2.4. Synthèse

En conclusion de ce chapitre, l'AOT forme majoritairement des petites vésicules unilamellaires dans la saumure dont les principales caractéristiques sont résumées dans le *Tableau 8* ci-dessous.

*Tableau 8 : Caractéristiques des vésicules d'AOT formées dans la saumure ( $d_v$  diamètre des vésicules,  $e_t$  et  $e_c$  épaisseurs des têtes hydrophiles et du cœur hydrophobe de la bicouche,  $\phi_t$  et  $\phi_c$  fractions volumiques d'eau dans les têtes hydrophiles et dans le cœur hydrophobe)*

	$d_v$ [nm]	$e_t$ [nm]	$e_c$ [nm]	$\phi_t$	$\phi_c$
<b>Valeur</b>	14	1.21	0.3	0.95	0.03

Les solutions d'AOT utilisées dans la suite de ce travail sont donc constituées majoritairement de SUV de ~ 14 nm de diamètre et de quelques grosses vésicules (> 100 nm). L'épaisseur de la bicouche des vésicules est faible (~2.7 nm) et la bicouche présente des têtes polaires fortement hydratées.