

## **Physicochimie des milieux dispersés : aspect structural**

A.M. Bellocq

*Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, avenue du Docteur Albert Schweitzer,  
33600 Pessac, France*

### **1. INTRODUCTION**

### **2. MISE EN SOLUTION D'UN TENSIOACTIF**

**2.1 Polymorphisme des solutions concentrées**

**2.2 Polymorphisme des solutions diluées**

### **3. LE FILM INTERFACIAL**

**3.1 Courbure spontanée et structure**

**3.2 Élasticité de courbure des films fluides**

### **4. PHASES DE MICELLES GÉANTES**

### **5. PHASES LAMELLAIRES DILUÉES**

### **6. PHASE ÉPONGE**

### **7. PHASE DE VÉSICULES**

### **RÉFÉRENCES**

## 1. INTRODUCTION

Les agents tensioactifs dont les représentants les plus connus sont les savons ou les phospholipides sont des molécules amphiphiles constituées de deux parties distinctes de nature opposée : une partie polaire hydrophile et une partie non polaire hydrophobe. A cause de cette dualité, les molécules amphiphiles s'autoassemblent réversiblement en structures diverses qui fournissent simultanément aux deux parties de la molécule un environnement favorable. Cette propriété est à l'origine du polymorphisme extrêmement riche des mélanges de tensio actifs dans l'eau ou dans les mélanges eau-huile<sup>(1)</sup>

## 2. MISE EN SOLUTION D'UN TENSEOACTIF

### 2.1 Polymorphisme des solutions concentrées

Historiquement le polymorphisme de l'agrégation des molécules amphiphiles a été mis en évidence dans les solutions concentrées<sup>(2)</sup>. Dans la plupart des cas les modes d'agrégation ont été caractérisés structuralement par diffusion des rayons X ou neutrons aux petits angles, méthodes décrites par ailleurs dans ce cours<sup>(3)</sup>. On constate immédiatement un fait remarquable : le polymorphisme dépend peu des détails des structures chimiques (fig. 1). Des molécules aussi différentes qu'un tensioactif ionique, non ionique, zwitterionique ou un copolymère tri bloc construisent en présence d'eau des structures conformes à un même schéma (fig. 2)<sup>(4)</sup>. A faible concentration les molécules de tensioactif s'agrègent sous forme de globules dispersés dans l'eau. Dans cette structure micellaire  $L_1$  désordonnée, les micelles sont le plus souvent sphériques mais peuvent être aussi cylindriques comme nous le verrons plus loin. A concentration en tensioactif plus élevée, les agrégats deviennent des cylindres infinis, organisés suivant un réseau bidimensionnel hexagonal dans la phase hexagonale  $H_\alpha$ , puis des lamelles infinies empilées périodiquement de façon alternée avec des couches d'eau dans la phase lamellaire  $L_\alpha$ . Certains systèmes présentent entre les phases micellaires  $L_1$  et hexagonale  $H_\alpha$  une phase intermédiaire dans laquelle des micelles sont ordonnées suivant un réseau cubique  $Q_m$ . Enfin des structures cubiques bicontinues  $Q_\alpha$  existent pour de nombreux systèmes entre les phases de cylindres et de lamelles infinies. Dans ces organisations tridimensionnelles, les molécules amphiphiles forment deux labyrinthes enchevêtrés l'un dans l'autre sans connexion entre eux et séparés par le milieu aqueux.

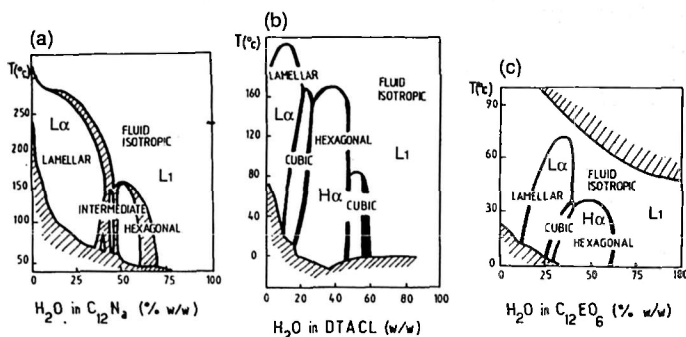


Figure 1 : Diagrammes de phase de tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques<sup>(4)</sup>.

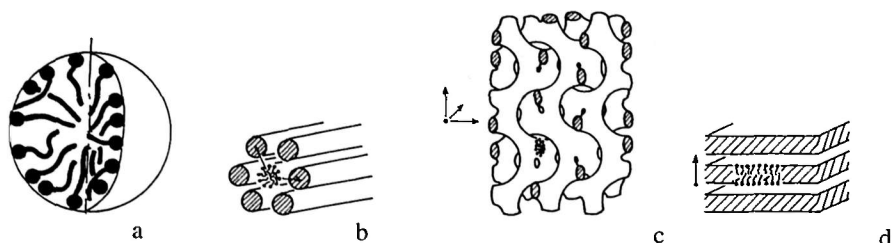


Figure 2 : Structures a) micellaire, b) hexagonale, c) cubique et d) lamellaire<sup>(4)</sup>.

La séquence universelle observée pour une concentration croissante en tensioactif correspond à une diminution de la courbure du film ; l'agrégat présent dans les phases évoluant d'une sphère vers un cylindre puis vers un plan.

## 2.2 Polymorphisme des solutions diluées

Plus récemment, un riche polymorphisme a été également mis en évidence dans les solutions diluées de tensioactif où la séquence des phases classiquement observée est constituée outre la phase isotrope de micelles de trois phases de membranes fluides dont une phase de vésicules, une phase lamellaire  $L_{\alpha}$  et une phase éponge (fig.3)<sup>(5-7)</sup>. Ces phases diffèrent par l'organisation des bicouches à grande échelle (fig.4). Dans la phase de vésicules (phase  $L_4$ ), les bicouches se referment sur elles-mêmes en encapsulant une partie du solvant. Dans la phase lamellaire ( $L_{\alpha}$ ) les bicouches infinies planes s'empilent périodiquement et déterminent un ordre smectique à grande échelle. Enfin dans la phase éponge (phase  $L_3$ ), une bicouche infinie se connecte aléatoirement dans l'espace ; ce faisant, elle subdivise le solvant en deux sous-volumes identiques, enchevêtrés mais déconnectés formant ainsi une structure bicontinue isotrope.

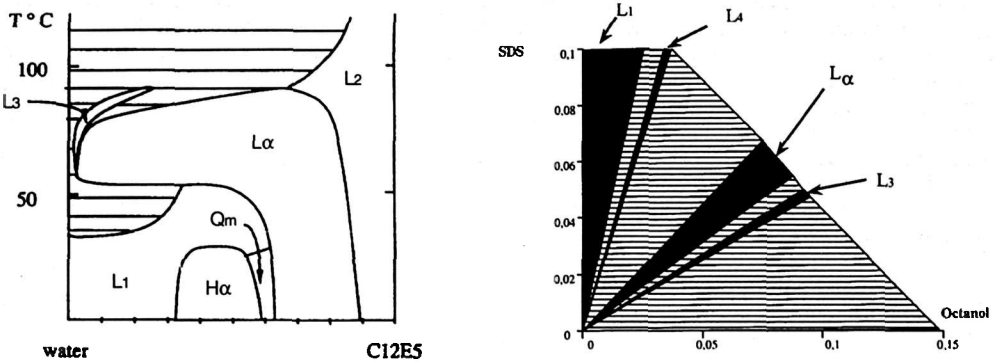


Figure 3 : Diagrammes de phase de mélanges eau- $C_{12}E_5$ <sup>(6)</sup>, et eau, NaCl 20 g/l SDS-octanol<sup>(7)</sup>.

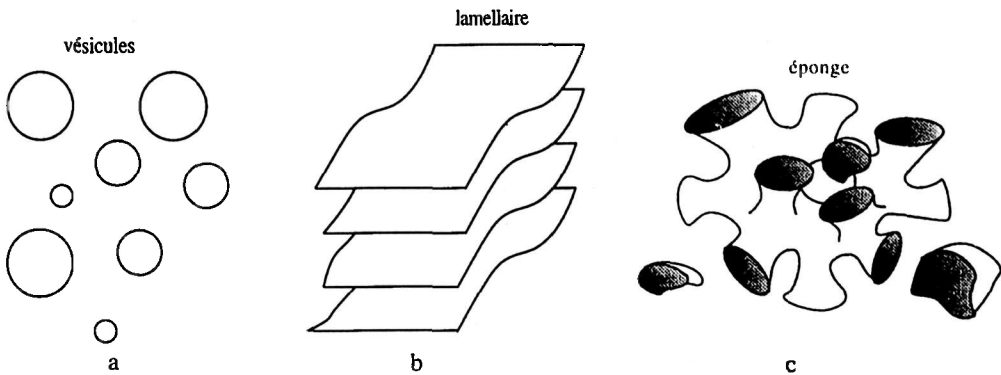


Figure 4 : Organisation des bicouches dans les phases a)  $L_4$ , b)  $L_{\alpha}$  et c)  $L_3$ .

La séquence de phases :  $L_1$  (micelles sphériques puis cylindriques) -  $L_4$  (vésicules) -  $L_{\alpha}$  (lamellaire) -  $L_3$  (éponge) est observée en augmentant la température de certains mélanges binaires tensioactif non ionique/eau (fig. 3). Le même comportement est aussi observé dans les mélanges quasi-ternaires amphiphile ionique -eau salée -alcool et dans les mélanges quaternaires eau-huile-tensioactif-alcool<sup>(8)</sup>. Dans ces systèmes la composition du film interfacial, c'est à dire le rapport R des concentrations d'alcool et de tensioactif est le paramètre de contrôle des transitions.

## 3. LE FILM INTERFACIAL

Dans toutes les structures que nous venons de décrire l'entité structurale est le film interfacial et non pas la molécule de tensioactif ; les structures se distinguent les unes des autres par la courbure interfaciale et

la connexion des films. Ceci nous conduit à introduire les notions de courbure spontanée  $C_0$  et d'énergie élastique du film interfacial.

### 3.1 Courbure spontanée et structure

En l'absence de contraintes extérieures, la courbure de l'interface et plus spécifiquement la géométrie des agrégats dilués dépend de la géométrie du tensioactif que l'on caractérise quantitativement par le paramètre d'empilement  $p = v/a_0 l_c$  <sup>(9)</sup> où  $a_0$  est la surface de la tête polaire du tensioactif et  $v$  et  $l_c$  le volume et la longueur maximale de la chaîne aliphatique. Ainsi, le rayon de courbure spontanée est défini par la structure chimique du tensioactif via les paramètres moléculaires  $v$  et  $l_c$  mais aussi par les interactions locales entre molécules voisines qui fixent la valeur optimale de  $a_0$ . Cette valeur résulte en effet de la compétition entre l'attraction hydrophobe entre les chaînes et les interactions répulsives d'origine stérique ou électrostatique entre les têtes polaires. Pour les faibles valeurs du paramètre  $p$  (tête polaire volumineuse et volume hydrophobe faible) les agrégats formés sont sphériques ; en augmentant la valeur de  $p$  on obtient successivement des micelles cylindriques, des vésicules et des bicouches planes (phase lamellaire).

De nombreux facteurs physiques et physico-chimiques peuvent modifier les interactions entre les têtes polaires et les chaînes aliphatiques et par conséquent induire des variations des paramètres  $a_0$  et  $l_c$  et de la courbure spontanée. Il en est ainsi de l'addition d'un cotensioactif, de la variation de la force ionique lorsque le tensioactif est chargé ou encore de celle de la température. L'ajout de sel à un tensioactif ionique, en écrantant les interactions électrostatiques entre les têtes polaires réduit la valeur de  $a_0$  et provoque la transformation continue des micelles sphériques en micelles cylindriques. Les rôles des cotensioactifs et de la température sont plus complexes car ils influencent à la fois  $a_0$  et  $l_c$ . L'addition d'un alcool à un tensioactif diminue sa courbure spontanée et permet en jouant sur les proportions du mélange tensioactif-alcool de décrire une grande variété de phases. Enfin, d'une manière générale, une augmentation de la température tend à allonger des micelles non ioniques et à l'effet inverse dans le cas des micelles chargées. Les diagrammes de phase de la figure 3 illustrent l'effet de la température et du rapport  $R(\text{alcool}/\text{SDS})$  dans les systèmes non ioniques et ioniques. Dans les deux systèmes, la diminution de  $C_0$  génère la séquence de forme attendue quand  $p$  diminue. Toutefois ces considérations géométriques ne sont pas suffisantes pour décrire le comportement de phase observé. Pour expliquer l'existence de plusieurs phases de bicouches il est nécessaire de prendre en compte l'élasticité de courbure des agrégats.

### 3.2 Élasticité de courbure des films fluides

La rigidité de courbure d'un objet unidimensionnel est définie par l'expression :

$$dE_{el} = \frac{1}{2} K C^2 dl \quad (1)$$

qui exprime l'énergie nécessaire pour imposer une courbure  $C$  à un élément de longueur  $dl$ . Le module de rigidité de courbure  $K$  a la dimension d'une énergie, multipliée par une longueur. A température finie, une longueur caractéristique s'introduit naturellement, la longueur de persistance  $l_p$ .

$$l_p = \frac{K}{k_B T} \quad (2)$$

Elle sépare les échelles courtes sur lesquelles l'objet est rectiligne des échelles longues sur lesquelles il peut être décrit par une marche au hasard.

Dans le cas d'un agrégat bidimensionnel l'expression générale de l'élasticité de courbure s'écrit ( Helfrich 1973) :

$$dE_{el} = \left[ \frac{1}{2} K (C_1 + C_2 - C_0)^2 + \bar{K} C_1 C_2 \right] dA \quad (3)$$

où  $dE_{el}$  est l'énergie qu'il faut fournir pour imposer à un élément d'aire  $dA$  du film une déformation caractérisée par les courbures principales  $C_1$  et  $C_2$ . Cette relation fait intervenir trois paramètres : la courbure spontanée  $C_0$ , et les modules élastiques de courbure  $K$  et  $\bar{K}$  respectivement associés à la courbure moyenne ( $H=C_1+C_2$ ) et gaussienne ( $G=C_1 C_2$ ). Dans le cas d'une membrane symétrique formée de deux monocouches identiques et opposées,  $C_0=0$ .  $K$  et  $\bar{K}$ , qui ont tous deux la dimension d'une énergie jouent

des rôles différents.  $K$  est l'énergie qu'il faut fournir pour déformer la surface autour de sa position d'équilibre et  $\bar{K}$  celle mise en jeu lors d'un changement de topologie, comme par exemple la déformation en selle de cheval, d'une surface initialement plane (fig. 5).

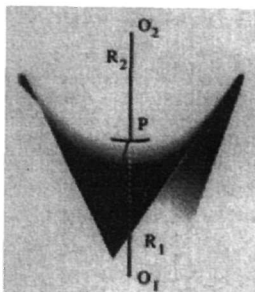


Figure 5 : Déformation en selle de cheval ;  $C_1 = -C_2$ .

La contribution de la courbure gaussienne n'affecte pas les déformations d'ondulation, car d'après le théorème de Gauss-Bonnet l'intégrale de la courbure gaussienne sur une surface sans bords est un invariant topologique :

$$\int_A C_1 C_2 dA = 4\pi(N_e - N_p) \quad (4)$$

où  $N_e$  est le nombre d'éléments de surface déconnectés (fermés sur eux-mêmes) et  $N_p$  est le nombre de poignées. Plus généralement l'intégrale de  $C_1 C_2$  est une mesure de la complexité topologique de la surface sans bord et le signe de  $\bar{K}$  détermine la préférence entre la formation de poignées c'est à dire de passages connectant les surfaces et la structure en surfaces fermées déconnectées. Les valeurs très négatives de  $\bar{K}$  favorisent des structures non connectées ( $N_e \gg N_p$ ) à courbure gaussienne positive comme les vésicules alors que les valeurs positives de  $\bar{K}$  favorisent les structures multiconnectées (avec de nombreux passages) à courbure gaussienne négative, comme la phase éponge.

Outre cette notion d'élasticité il faut introduire l'effet des fluctuations thermiques qui résulte de la compétition entre l'élasticité et l'énergie thermique caractérisée quantitativement par une énergie de l'ordre  $k_B T$ . Les constantes élastiques ayant les dimensions d'une énergie, les valeurs des rapports  $K/k_B T$  et  $\bar{K}/k_B T$  permettent d'estimer l'amplitude des effets des fluctuations et de définir deux régimes limites :

- un régime "rigide" où  $K$  et  $\bar{K}$  sont très grands devant  $k_B T$  et pour lequel les fluctuations sont négligeables. Dans ce cas les structures obtenues sont dominées par la compétition entre les contraintes géométriques et l'élasticité.

- un régime "flexible" où  $K$  et  $\bar{K}$  sont de l'ordre de  $k_B T$ . Dans ce cas la membrane va se déformer autour de sa position d'équilibre et les fluctuations thermiques ne peuvent plus être négligées.

Un des effets des fluctuations thermiques est de modifier la rigidité effective de la membrane. A grands vecteurs d'onde la membrane est quasiment plate et son module de rigidité est proche de celui d'une membrane idéale non ondulée  $K_0$ . Au contraire, à petits vecteurs d'onde, le module de courbure  $K(q)$  est diminué du fait des ondulations existant à plus petite échelle : il est plus facile de plier une membrane ondulée qu'une membrane plate. La renormalisation de  $K$  et  $\bar{K}$  par les fluctuations thermiques a été calculée par plusieurs auteurs à l'aide d'une théorie de perturbation <sup>(10)</sup>.

$$K(q) = K_0 - \beta \frac{k_B T}{4\pi} \ln \frac{q_{max}}{q} \quad (5)$$

$$\bar{K}(q) = \bar{K}_0 + \beta \frac{k_B T}{4\pi} \ln \frac{q_{max}}{q} \quad (6)$$

où  $\beta$  et  $\bar{\beta}$  sont des constantes de l'ordre de l'unité. Une des conséquences de la renormalisation est qu'au delà d'une certaine longueur appelée longueur de persistance  $\xi_K$  la membrane perd son ordre orientationnel. Cette longueur peut être estimée à partir de l'équation (5) comme la longueur pour laquelle  $K$  tend vers zéro. Initialement introduite par de Gennes et Taupin <sup>(11)</sup>  $\xi_K$  est une fonction exponentielle de  $K_0/k_B T$  :

$$\xi_K = a \exp \frac{4\pi K_0}{k_B T} \quad (7)$$

où  $a$  est une longueur moléculaire. A une échelle de longueur  $\xi < \xi_K$  la membrane peut être considérée comme plate, au contraire pour  $\xi > \xi_K$  la membrane est dans un état froissé. De même, il est possible de définir une longueur de persistance  $\xi_{\bar{K}}$  qui annule  $\bar{K}(q)$ .

Pour étudier les instabilités topologiques des membranes et établir un diagramme de phases théorique il est utile d'écrire l'équation (3) sous une forme symétrique <sup>(12)</sup> :

$$E_{cl} = \frac{1}{2} (K_+ C_+^2 + K_- C_-^2) \quad (8)$$

où  $C_+ = C_1 + C_2$ ,  $C_- = C_1 - C_2$ ,  $K_+ = K + \frac{1}{2} \bar{K}$  et  $K_- = \frac{1}{2} \bar{K}$

Lorsque  $K_+$ ,  $K_- > 0$  l'état de la membrane plane est stable. Pour  $K_+ < 0$ , cet état est destabilisé vers une phase de vésicules où  $C_1 = C_2$  (vésicules stabilisées énergétiquement) et pour  $K_- < 0$  vers un état de membranes connectées où  $C_1 = -C_2$ . Le signe des constantes élastiques  $K_+$  et  $K_-$  gouverne donc ces instabilités d'origine élastique. Lorsque l'entropie de configuration des membranes peut être négligée (concentration de membranes élevée), ces lignes d'instabilité topologique correspondent aux lignes de transition thermodynamique entre ces phases. Comme nous l'avons vu les fluctuations thermiques renormalisent les constantes élastiques (eq. 5 et 6). Aux deux rigidités renormalisées on peut associer deux longueurs de persistance  $\xi_+$  et  $\xi_-$  définies par  $K_+(\xi_+) = 0$  et  $K_-(\xi_-) = 0$ .

$$\xi_{\pm} = a \exp \frac{4\pi K_{\pm}}{\alpha_{\pm} k_B T} \quad (9)$$

Ces longueurs sont elles-mêmes reliées à  $\xi_K$  et  $\xi_{\bar{K}}$  par les relations

$$\xi_K = \xi_+^{4/9} \xi_-^{5/9}, \quad \xi_{\bar{K}} = \xi_- \quad (10)$$

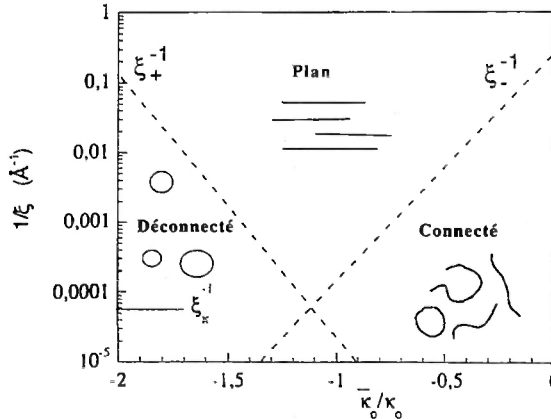


Figure 6 : Diagramme de phase théorique <sup>(12)</sup>. La variation en ordonnée est équivalente à la fraction volumique  $\phi$  de membranes.

En conséquence, une phase lamellaire devient instable par dilution lorsque sa période smectique  $d$  est plus grande que l'une des deux longueurs de persistance  $\xi_{\pm}$ . A ce point une instabilité se fait au profit d'une phase de vésicules (stabilisées entropiquement) si  $\xi_+ < \xi_-$  ou vers une phase éponge dans le cas contraire. La dilution d'une phase lamellaire peut donc conduire selon la valeur des constantes élastiques  $\bar{K}$  et  $K$  à une transition vers une phase éponge ou de vésicules. D'autre part à concentration de membranes fixée, il est possible de traverser les trois phases en variant  $\bar{K}_0/K_0$  (fig 6). Ces deux types de scénario sont observés expérimentalement (fig. 3).

En conclusion l'utilisation de l'énergie élastique d'Helfrich et le calcul de la contribution des fluctuations de courbure permet une description unifiée des phases de membranes à l'équilibre et en particulier de la succession des phases. Toutefois ce modèle ne lie pas les modules  $K$  et  $\bar{K}$  à la structure chimique du tensioactif. Ceux-ci peuvent cependant être calculés à partir des paramètres des monocouches qui la constituent ( $K_{\text{mono}}$ ,  $\bar{K}_{\text{mono}}$ ,  $C_0$ ) si on suppose qu'il n'y a pas de couplage entre les 2 monocouches.

$$K=2K_{\text{mono}} \quad ; \quad \bar{K}=2\bar{K}_{\text{mono}} - 2\delta C_0 K_{\text{mono}} \quad (11)$$

où  $\delta$  est l'épaisseur de la monocouche<sup>(5)</sup>. Cette dépendance de  $\bar{K}$  avec la courbure spontanée explique la succession de phases  $L_4 - L_\alpha - L_3$  obtenue par exemple dans les mélanges eau salée/alcool/SDS en augmentant la quantité d'alcool : l'alcool en diminuant  $C_0$  augmente  $\bar{K}$ . Par ailleurs des modèles microscopiques montrent que  $K$  est reliée à l'aire par tête polaire du tensioactif  $a$  et à l'épaisseur de la bicouche  $\delta$  par la relation  $K\alpha\delta^n / a^p$  où  $n$  et  $p$  sont des coefficients numériques ( $n \approx 2-3$ ,  $p \approx 5$ )<sup>(13)</sup>.

#### 4. PHASES DE MICELLES GÉANTES

Les micelles géantes résultent de l'autoassociation spontanée de molécules de tensioactifs sous forme d'agrégats localement cylindriques et flexibles. Leurs propriétés physiques sont liées d'une part à la flexibilité de ces structures unidimensionnelles et d'autre part au caractère réversible des structures<sup>(14-17)</sup>. Ces micelles présentent des analogies évidentes avec les polymères mais ce sont des "polymères vivants" qui ont la possibilité de se couper et de se recombinaison. A la différence des polymères dont la taille est fixée par les conditions de la synthèse, celle des micelles géantes n'est pas fixée a priori mais s'adapte aux conditions thermodynamiques. La distribution des longueurs micellaires est une distribution d'équilibre contrôlée par la compétition entre l'entropie d'une part qui tend à multiplier le nombre d'agrégats et l'excès d'énergie  $\Delta E_{\text{bouts}}$  nécessaire pour créer les extrémités hémisphériques des micelles qui favorise la croissance des agrégats. Un calcul de thermodynamique statistique montre que la taille moyenne  $\langle L \rangle$  des micelles augmente avec la concentration en tensioactif  $\phi$  et avec l'énergie  $\Delta E_{\text{bouts}}$  :

$$\langle L \rangle \sim \sqrt{\phi \frac{2\Delta E_{\text{bouts}}}{k_B T}} \quad (12)$$

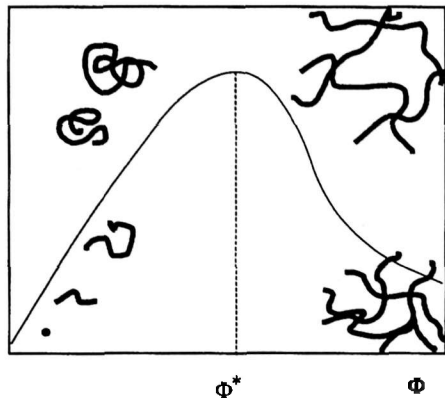


Figure 7 : Evolution d'une longueur caractéristique de micelles géantes avec la concentration en tensioactif<sup>(18)</sup>.

La figure 7 représente schématiquement l'évolution d'une longueur caractéristique d'une solution de micelles géantes avec la concentration  $\phi$ . Cette évolution peut être mesurée expérimentalement par diffusion d'un rayonnement<sup>(3)</sup>. En solution diluée, la longueur caractéristique du système est le rayon de la micelle sphérique, puis au fur et à mesure que  $\phi$  croît, les micelles s'allongent sous forme de bâtonnets. Lorsque ceux-ci ont atteint la longueur de persistance  $l_p$ (eq 2) ils se replient sur eux-mêmes sous l'effet des fluctuations thermiques pour former des pelotes statistiques possédant les propriétés des polymères. Au-delà d'une concentration de recouvrement  $\phi^*$  (quelques %), les micelles s'enchevêtrent, la viscosité de la solution augmente fortement et le système passe dans le régime des solutions semi diluées. On définit alors une nouvelle longueur caractéristique, la longueur  $\xi$  entre enchevêtrement. Celle-ci diminue avec  $\phi$  alors

que la longueur moyenne de la micelle continue à croître jusqu'à atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$  dans les cas où l'énergie  $\Delta E_{\text{bouts}}$  est élevée ( $\sim 20 \text{ k}_B T$ ).

Du fait de leur flexibilité, les micelles géantes et les polymères présentent en solution une remarquable analogie de structure, mais ces deux types de colloïdes présentent aussi des différences liées à la nature autoassociée des micelles. Celles-ci peuvent comme nous l'avons dit, se couper et se recombinaison mais aussi dans certains cas former des branchements. Ces degrés de liberté supplémentaires par rapport aux polymères ont peu d'effet sur les propriétés statiques mais par contre modifient considérablement les propriétés dynamiques et la rhéologie en particulier <sup>(18)</sup>.

## 5. PHASES LAMELLAIRES DILUÉES

La phase lamellaire usuellement rencontrée à des concentrations élevées existe parfois sur une gamme étendue de concentration en tensioactif et notamment à dilution élevée <sup>(5-8)</sup>. La période de l'empilement smectique peut dès lors être continuellement variée depuis 5 nm valeur typique en régime concentré jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. La stabilité de ces phases lamellaires extrêmement diluées pose le problème de la nature de l'interaction répulsive et à longue portée entre les bicouches d'amphiphiles. Dans le cas de tensioactif ionique dissous dans l'eau, il s'agit de l'interaction électrostatique non amoindrie, elle est responsable d'une pression s'exerçant sur les plans chargés et qui décroît comme l'inverse du carré de la distance qui les sépare. Dans les systèmes où le solvant aqueux est fortement salé et dans ceux contenant des tensioactifs non ioniques un mécanisme non spécifique est opérant il s'agit de l'interaction d'ondulation. Du fait de la présence des membranes adjacentes une bicouche donnée ne peut explorer toutes les configurations qui lui seraient accessibles si elle était isolée. Cette réduction d'entropie est d'autant plus importante que la distance  $d$  entre les couches est petite et que la membrane est flexible. De la même manière qu'un gaz parfait confiné dans un volume  $V$  fini exerce une pression effective sur les parois qui le délimitent, une membrane confinée exerce une pression effective sur les murs qui la confinent. Cette pression décroît comme l'inverse du cube de la distance  $d$ . Dans ce mécanisme élaboré par Helfrich en 1978, les interactions entre membranes, d'origine purement entropique et de très longue portée sont contrôlées par leur flexibilité, elles sont d'autant plus fortes que la constante élastique de courbure moyenne  $K$  est faible. Différentes techniques expérimentales parmi lesquelles la diffusion de rayonnement ont permis de mesurer cette interaction d'ondulation et d'en montrer l'importance sur la stabilité des phases lamellaires diluées <sup>(19)</sup>.

## 6. PHASE ÉPONGE

La phase éponge (phase  $L_3$ ) est une phase isotrope de membranes caractérisée par une topologie complexe : la membrane est partout courbée en forme de selle de cheval afin d'être multiconnectée à travers l'échantillon. Isotrope au repos, elle devient biréfringente sous l'effet d'un cisaillement et diffuse d'autant plus la lumière qu'elle contient plus de solvant <sup>(16)</sup>. Son domaine d'existence qui s'étend entre quelques dixièmes et une vingtaine de pour-cent de tensioactif est très étroit et est limité par des droites définies par un rapport  $R$  (alcool/tensioactif) constant dans le cas des systèmes quaternaires. Ces caractéristiques indiquent que la stabilité de la phase éponge est très sensible à la composition de la membrane (rapport  $R$ ) mais qu'il est possible de faire varier la distance entre les membranes de quelques dizaines à quelques milliers d'angströms <sup>(20)</sup>. La phase éponge peut être obtenue à partir de la phase lamellaire de deux manières différentes : soit par dilution, soit par changement de la température ou par augmentation de la concentration en alcool (fig3). Dans le premier mécanisme, le module de courbure  $K$  est impliqué et la phase  $L_3$  diluée est stabilisée par des effets entropiques, tandis que dans le second le module  $\bar{K}$  intervient dans la mesure où  $L_\alpha$  et  $L_3$  correspondent à des topologies différentes des bicouches. L'ajout d'alcool à la phase lamellaire ou l'élévation de la température dans les systèmes non ioniques, en diminuant  $C_0$  et en augmentant  $\bar{K}$  favorise la formation de la phase éponge  $L_3$ .

Une des conséquences de la forme de l'hamiltonien d'Helfrich est la notion de lois d'échelle introduite par Porte en 1989 <sup>(5)</sup>. En absence de renormalisation l'énergie élastique est invariante par une dilatation. Une homothétie de rapport  $\lambda$  change  $C_1$  et  $C_2$  en  $C_1/\lambda$  et  $C_2/\lambda$  et  $dA$  en  $\lambda^2 dA$  si bien que  $dE_e$  reste invariante. Ces configurations duales ayant la même énergie élastique ont le même poids statistique. Ainsi toute la physique statistique des phases éponge présente également la propriété d'invariance d'échelle. Cela permet de déduire que certaines propriétés obéissent aux lois d'échelle :

énergie libre  
taille

$F \sim \phi^3$   
 $\xi \sim \phi^{-1}$

pression osmotique  
intensité diffusée à  $q=0$

$$\pi \sim \phi^3$$

$$I(0) \sim \phi^{-1}$$

où  $\phi$  est la fraction volumique de membrane.

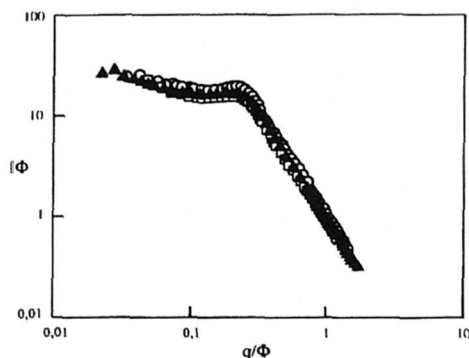


Figure 8 : Spectres de diffusion des neutrons d'échantillons L3 en unités réduites :  $I(q) \phi$  en fonction de  $q/\phi$ (5).

La dilution agit comme un simple gonflement. Cette prédiction est vérifiée expérimentalement. Le profil de diffusion de neutrons reste invariant si on le représente en coordonnées réduites appropriées (5). La superposition des spectres permet de vérifier les lois  $\xi \sim \phi^{-1}$  et  $I(0) \sim \phi^{-1}$  (fig 8). Ce comportement en loi d'échelle n'est vrai que lorsque les fluctuations de la membrane sur des échelles inférieures à  $\xi$  sont négligeables. L'existence de ces fluctuations thermiques a pour conséquence de renormaliser les rigidités effectives et de modifier les relations entre  $\xi$  et  $\phi$ . L'énergie élastique s'exprime alors sous la forme

$$F = k_B T (A + B \ln \phi) \phi^3 \quad (13)$$

où A et B sont des coefficients qui dépendent de K et  $\bar{K}$ . Ces déviations logarithmiques ont été mises en évidence expérimentalement, mais elles sont quantitativement faibles (5).

Le comportement des phases éponges à très grandes dilutions dépend du système. En effet lorsque l'on suit une ligne de dilution la phase éponge de certains systèmes se sépare avec une dispersion diluée de micelles alors que pour d'autres il est possible d'aller continûment d'une phase L3 concentrée vers une phase de vésicules ou de micelles diluées sans observer de séparation de phase. Toutefois pour ces derniers systèmes, l'intensité diffusée à angle nul  $I(0)$  passe par un fort maximum le long d'une ligne appelée MTL (ligne de maxima de turbidité) suggérant un comportement critique, le long de cette ligne. Deux scénarios ont été envisagés pour expliquer ces résultats expérimentaux. Le premier est basé sur des considérations de symétrie de la structure éponge (6). A concentration modérée la membrane divise l'espace en deux volumes statistiquement équivalents : ceci reflète la symétrie locale intrinsèque de la membrane. A forte dilution la symétrie globale peut être brisée spontanément. Au-delà de cette concentration critique la membrane se déconnecte progressivement et évolue continûment vers une phase de petits agrégats (vésicules ou micelles) loin de la transition. Cette brisure de symétrie permet le passage de la phase éponge symétrique S vers une phase asymétrique A via une transition de premier ou de second ordre. Le second scénario développé par Huse et Liebler (21) considère que le comportement critique est lié à la déchirure de la membrane. La transition entre la phase éponge symétrique et la phase éponge portant des bords libres (SFE) est déterminée par la prolifération de trous activés thermiquement dans la membrane. Le point critique correspond à l'état pour lequel la longueur moyenne des bords des trous diverge.

Le comportement des phases éponge à haute dilution reste un sujet controversé. Bien que la brisure de symétrie ait été caractérisée dans certains systèmes (6) la formation de défauts de type trous existe et peut devenir dominante dans d'autres cas (22).

## 7. PHASES DE VÉSICULES

Pendant longtemps on a pensé que seuls les lipides possédant deux chaînes alkyles forment des vésicules uni ou multilamellaires et que les tensioactifs monocaténaux génèrent des petites micelles compactes. Aujourd'hui on connaît au moins quatre classes de systèmes formant des phases de vésicules thermodynamiquement stables.

– les systèmes ternaires de deux tensioactifs de charges opposées dans l'eau (appelées vésicules catanioniques) (23).  
 – les systèmes quaternaires de tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques - alcool - eau dopés avec un tensioactif chargé (24,25).  
 – les systèmes pseudoternaires tensioactif ionique-alcool-eau salée (7)  
 – les systèmes binaires de certains tensioactifs dans l'eau comme le ganglioside GM3(26), le C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> (27). Les figures 3 et 9 montrent les diagrammes de phase de quelques systèmes présentant une phase de vésicules L<sub>4</sub>. Dans le système eau salée-SDS-alcool, le domaine d'existence de L<sub>4</sub> est très étroit mais il s'étend entre pratiquement 0 et 10% de SDS. Dans le système neutre eau-triton-octanol l'augmentation de la teneur en alcool génère la séquence de phases L<sub>1</sub> → L<sub>α</sub> → L<sub>3</sub>. Lorsqu'on ajoute en faible quantité un tensioactif chargé à ce mélange l'allure du diagramme subit de profondes modifications. La phase L<sub>3</sub> a disparu et le diagramme ne présente plus que deux phases : une très fluide à faible  $\phi$  et une très

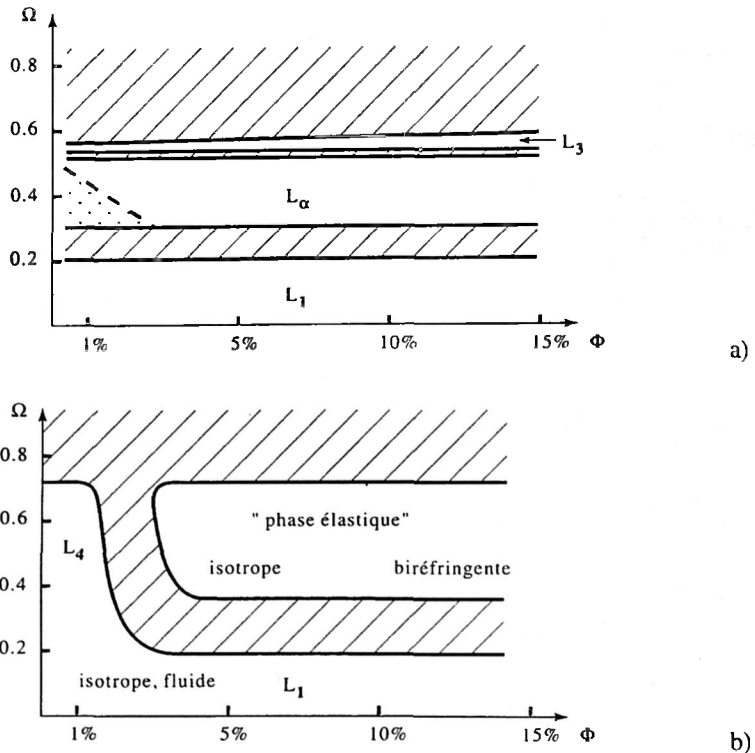


Figure 9 : Diagrammes de phase a- du système neutre eau-triton octanol. b- du système chargé -eau-triton-octanol-chlorure de cétylpyridinium (25).

viscoélastique à  $\phi > 4\%$  qui devient progressivement biréfringente au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente. La phase fluide notée L<sub>4</sub> à faible  $\phi$  et à rapport  $\Omega$  octanol/triton élevé est une phase diluée de vésicules de petite taille ( $R \sim 100 \text{ \AA}$ ) qui évolue vers une phase de micelles quand  $\Omega$  diminue. La phase viscoélastique est une phase d'ions smectiques en empilement compact dont la courbure diminue quand la teneur en tensioactif augmente.

Les méthodes de diffusion de rayonnement associées à la conductimétrie, qui donne une mesure de la fraction de volume de solvant encapsulé dans la vésicule, ont permis de caractériser les agrégats présents dans L<sub>4</sub> et de suivre leur taille en fonction de la quantité de tensioactif, de la force ionique etc. Les vésicules obtenues par addition de charges électriques présentent un état de courbure extrême avec un rayon de courbure comparable en ordre de grandeur à l'épaisseur de la bicouche ( $R < 100 \text{ \AA}$ ). Ces microvésicules occupent un domaine de stabilité très restreint dans le diagramme de phase. Leur taille diminue avec le taux de charge et augmente avec la quantité d'alcool (25). Dans le système SDS-alcool-eau salée le rayon moyen des vésicules est plus grand ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) et la distribution de taille plus large que dans le cas précédent (7). A

faible concentration en tensioactif  $\phi$  les vésicules sont unilamellaires, lorsque  $\phi \geq 3\%$ , la fraction de volume encapsulé approche la limite d'empilement compact et le système commence à former des vésicules multicouches. Ces oignons qui sont visibles sur les clichés de microscopie électronique ne sont constitués que d'un petit nombre de bicouches ( $n \sim 4-10$ ). Lorsque ces objets apparaissent la phase devient extrêmement visqueuse. La formation de vésicules est associée à des valeurs négatives de  $K_+$ . Celles-ci sont le plus souvent obtenues en utilisant des membranes composites (mélanges de tensioactifs, ajout d'alcool, etc). Le rôle de l'alcool s'explique par la dépendance de  $K$  avec  $C_0$ . Par ailleurs, Safran et al. (28) puis Ligoure et Porte (29) ont montré théoriquement qu'une interaction spécifique entre les tensio-actifs de la bicouche mixte et les effets électrostatiques liés à l'insertion de charges dans une bicouche neutre peuvent déclencher une instabilité de courbure de la membrane plane vers une phase de vésicules.

## RÉFÉRENCES

- (1) *Micelles, membranes, microemulsions and monolayers*. Ed. W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, Springer-Verlag (1994).
- (2) P. Ekwall, *Adv. Liq. Cryst.* **1** (1975) 1.
- (3) F. Nallet dans "*de l'intensité à la structure en physicochimie des milieux dispersés*", ce volume.
- (4) J. Charvolin, J.F. Sadoc dans (1) p.219.
- (5) G. Porte, *Physica A* **176** (1991) 168; *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) 8649; "*La juste argile*". ed M. Daoud, C. Williams. Les éditions de Physique (1995) p. 153.
- (6) D. Roux, C. Coulon, M. Cates. *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 4174.
- (7) P. Hervé, D. Roux, A.M. Bellocq, N. Nallet; T. Gulik *J. Phys. II*, **3** (1993) 1255.
- (8) A.M. Bellocq, D. Roux dans "*Microemulsions : structure and dynamics*" ed par S. Friberg et P. Bothorel, CRC Press, Boca Raton, 1986.
- (9) J. Israelachvili, D. Mitchell, B. Ninham, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I* **72** (1976) 1525.
- (10) D. Sornette et N. Ostrowsky dans (1) p. 251.
- (11) P.G. de Gennes et C. Taupin. *J. Phys. Chem.* **86** (1992) 2294.
- (12) D. Morse. *Phys. Rev. E* **50** (1994) R 2423.
- (13) I. Szleifer, D. Kramer, A. Ben-Shaul, D. Roux, W. Gelbart., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2253.
- (14) G. Porte, J. Appell, Y. Poggi. *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3105.
- (15) M.E. Cates, S.J. Candau. *J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990) 6869.
- (16) Rehage, H. Hoffman, *Mol. Phys.* **14**(1991) 939.
- (17) L.J. Magid, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1988) 4064.
- (18) D. Roux, S. Candau dans "*Images de la Recherche : les systèmes moléculaires organisés*". Ed. CNRS-Editions (1994) p 29.
- (19) D. Roux, C.R. Safinya, F. Nallet dans (1) p. 303
- (20) E. Freyssingéas, D. Roux, F. Nallet, *J. Phys. II France*, **7**(1997) 913.
- (21) D. Huse et S. Liebler. *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 437.
- (22) M. Filali, G. Porte, J. Appell et P. Pfeuty. *J. Phys. II. France* **4** (1994) 349.
- (23) E. Kaler, B.E. Rodriguez, A.K. Murthy, J. Zasadginski *Science*, **245** (1989) 1371.
- (24) H. Hoffmann, C. Thuning, U. Munkert, W.H. Meyer. *J. Colloid Interf. Sci.* **163** (1994) 217.
- (25) J. Oberdisse, C. Couve, J. Appell, J.F. Berret, C. Ligoure G. Porte. *Langmuir*, **12** (1996) 1212.
- (26) L. Cantu, M. Corti, M. Musolini, P. Salina. *Europhys Lett.* **13** (1990) 561.
- (27) U. Olsson, K. Nakamura, H. Kunieda, R. Strey. *Langmuir* **12** (1996) 3045.
- (28) S. Safran, P. Pincus, D. Andelman, F.C. Mac Intosh. *Phys. Rev. A*, **43** (1991) 1071.
- (29) G. Porte et C. Ligoure. *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 4290.