

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

par

Roland JOANNIC

**EFFETS DE COURBURE OBSERVÉS EN GREFFANT DU POLYMÈRE
SUR DES MEMBRANES DE TENSIOACTIFS.**

Soutenue le 21 novembre 1997 devant la commission d'examen :

Mme M. ADAM
Mr L. AUVRAY
Mr D. BOUVARD
Mr B. DELOCHE
Mr R. LIPOWSKY
Mr J. MEUNIER
Mr D. ROUX
Mme C. TAUPIN

Table des matières

1	Introduction	5
2	Formation spontanée de vésicules, rôle du polymère	11
2.1	Stabilité relative des phases de bicouches.	12
2.2	Effet des fluctuations de concentration	22
2.3	Cas des polymères greffés.	29
2.4	Propriétés hors d'équilibre.	34
2.5	Conclusion.	35
3	Préparation et caractérisation des vésicules	37
3.1	Description des constituants.	39
3.2	Préparation et aspect des échantillons	41
3.3	Outils d'analyse des données de diffusion de neutrons.	44
3.4	La diffusion de la lumière par les vésicules.	53
4	Effets de courbure induits par greffage de polymère	61
4.1	Propriétés d'équilibre du système initial.	64
4.2	Premières observations	67
4.3	Etude des équilibres vésicules-micelles et vésicules-sphérulites.	73
4.3.1	L'équilibre vésicules/micelles.	73
4.3.2	Transition vésicules/sphérulites.	85
4.3.3	Diagramme de phase.	88
4.4	Structure de la membrane de tensioactifs décorée par le polymère.	90
4.5	Structure des vésicules.	100
4.6	Traitement thermique et croissance des vésicules.	105
4.7	Structure de la phase éponge décorée de polymère.	118
4.8	Discussion et conclusion.	121
5	Dynamique d'ondulation des membranes	125
5.1	Facteur de structure dynamique des membranes ondulantes.	126
5.2	Dynamique des vésicules.	131
5.3	Dynamique de la phase éponge décorée de polymère	141
5.4	Conclusion	145
6	Conclusion générale.	149
	Bibliographie.	153

Chapitre 1

Introduction

Après que Bingham et ses collaborateurs [1] ont découvert qu'une dispersion aqueuse de phospholipides peut former des structures fermées et relativement imperméables aux passages d'ions [2], les vésicules lipidiques, ou liposomes, ont été beaucoup utilisées comme systèmes modèles d'étude des membranes biologiques, et comme vecteurs de médicaments potentiels. De nombreuses expériences ont été réalisées sur ces systèmes en y incorporant des constituants autres que les phospholipides, ce qui permet de contrôler l'état d'agrégation des lipides, la forme des membranes, leurs interactions, perméabilité et propriétés biologiques. Citons quelques observations importantes :

- L'ajout d'une quantité suffisante de détergent sur un liposome peut détruire celui-ci et solubiliser les lipides dans des micelles mixtes. Le détergent induit ainsi une transition de phase entre la structure en bicouches et la structure micellaire. Cette propriété est notamment utilisée lors d'une «reconstitution de membrane» [3].
- Certaines protéines transmembranaires entretiennent une asymétrie de composition en phospholipides entre les monocouches internes et externes d'une cellule. Cette ségrégation permet de contrôler les changements de forme de la membrane qui conditionnent l'expulsion d'une vésicule fille [4]. Ce phénomène ressemble à celui de l'endocytose.
- La perméabilité d'une membrane à l'eau ou aux ions est contrôlée par sa propre composition. Par exemple, les membranes fluides de DPPC¹ auxquelles on ajoute du cholestérol sont beaucoup plus imperméables que les membranes de DPPC pures [5].
- On a pu dans de nombreux cas augmenter la spécificité des interactions entre liposomes

1. Dipalmitoylphosphatidylcholine

et cellules biologiques. Une approche fructueuse a consisté à greffer ou à insérer à la périphérie des liposomes des ligands (par exemple certaines protéines) reconnus par les récepteurs présents à la surface des cellules cibles [6]. Cette reconnaissance est une des étapes de l'adhésion cellulaire.

Le comportement in-vivo des liposomes fait intervenir un ensemble de mécanismes de régulations très complexes [7] qui sont encore loin d'être complètement compris. Certaines de leurs propriétés physiques commencent toutefois à être mesurées et modélisées. Il en est ainsi des interactions entre membranes qui peuvent être directement mesurées par des machines de force ou par la méthode du stress osmotique [8]. Il en est de même des déformations de membranes que l'on a pu très bien décrire par leur énergie élastique de courbure. Cette description, introduite dès le début des années 1970 par Canham [9] puis Helfrich [10], a été appliquée avec succès à l'étude des formes adoptées par un seul liposome ou par le globule rouge [11, 12, 13, 14], à l'étude des ondulations thermiques autour de ces formes moyennes [15, 16] et à une description unifiée de la stabilité des phases de bicouches de tensioactifs en solution (vésicules, phase lamellaire ou phase éponge) [17]. L'énergie élastique de courbure rend compte des comportements généraux de nombreux systèmes de tensioactifs avec un petit nombre de paramètres phénoménologiques : les rigidités de courbure des membranes et des films interfaciaux.

Des questions particulières se posent quand les membranes ou les films étudiés ne sont pas purs, c'est-à-dire formés d'un seul constituant, lipide ou molécule tensioactive, mais contiennent d'autres objets : petites molécules amphiphiles, protéines, diverses hétérogénéités colloïdales ou polymériques... objets qu'une habitude récente a baptisés du nom d'«inclusions». Il est clair qu'une description de ces membranes mixtes en terme d'énergie de courbure s'applique à suffisamment grande échelle, typiquement 10 *nm*. Il s'agit alors de comprendre l'influence des inclusions sur les propriétés de courbure et d'ondulation, et d'étudier en détail la structure locale et la manière de coexister des différents objets membranaires.

Parmi toutes les inclusions intéressantes à étudier (protéines, charges ...), les polymères apparaissent comme des systèmes modèles pour de nombreuses raisons :

- On peut contrôler leur architecture et leur composition de telles façons qu'ils interagissent fortement avec les membranes.
- Ils ressemblent à certains systèmes biologiques, comme par exemple à la couche de po-

lysaccharides qui entoure certaines cellules ou au réseau de filaments qui se trouve à l'intérieur de celles-ci, à proximité de la membrane.

- Les polymères sont de grandes molécules qui obéissent à des lois statistiques précises. On s'attend donc à de grands effets sur de grandes distances, associés à des comportements universels que l'on sait maintenant bien décrire. De ce fait, les observations peuvent souvent être confrontées à des modèles théoriques existants.
- Les polymères sont enfin des molécules que l'on peut fabriquer en grande quantité avec une grande diversité de formulation chimique.

Les systèmes mixtes polymères/membrane peuvent être étudiés dans des situations multiples. On a pu observer des chaînes d'homopolymères confinées dans des phases lamellaires [18, 19] ou dans des microémulsions [20]. On peut aussi adsorber [20, 21] ou greffer les chaînes à la surface de membranes lipidiques ou de films interfaciaux de tensioactifs. L'ancrage se fait en jouant sur la structure chimique du polymère. Dans l'eau, le polymère greffé (hydrophile) porte une petite fraction de groupes hydrophobes qui viennent spontanément s'ancrer dans la membrane. Lorsqu'il y a plus de deux groupes par chaînes, des interconnexions entre différentes membranes peuvent être réalisées [22]. Au contraire, si la chaîne porte un simple groupe hydrophobe à son bout, le polymère empêche la membrane de se coller avec une autre membrane ou macromolécule. Cette idée est bien connue dans le domaine des particules colloïdales solides [23, 24] et a été appliquée avec succès à la stabilisation stérique de liposomes. Dans ces derniers, des polymères greffés, composés d'une chaîne relativement courte de polyéthylèneglycol (PEG), sont attachés de façon covalente à une molécule de phospholipide. Les liposomes ainsi formés, utilisés pour le transport de médicaments dans le sang (galénique), ont des propriétés thérapeutiques bien supérieures aux liposomes conventionnels [25].

Beaucoup d'informations ont ainsi été réunies sur les interactions répulsives ou attractives entre une membrane et une chaîne de polymère, et sur la façon dont le polymère change les interactions entre ces membranes. La modification de leurs propriétés élastiques est cependant plus difficile à mettre en évidence, bien qu'une abondante littérature théorique prévoit des évolutions notables des modules de rigidité [26, 27, 28]. Les liposomes stabilisés stériquement sont des systèmes qui permettent d'étudier ce problème puisqu'ils permettent de fixer une grande quantité de polymère à l'interface, contrairement par exemple à la simple adsorption

d'homopolymère. Ainsi, Decher et col. [29] ont déjà observé par microscopie optique l'effet de greffer des polymères amphiphiles à l'extérieur de vésicules géantes. La morphologie de ces vésicules est clairement changée par la présence du polymère puisqu'une transition entre une forme tubulaire et une forme en «collier de perles» est observée : les polymères induisent une courbure de la membrane sur laquelle ils sont greffés.

Nous nous sommes pour notre part intéressés à un système modèle où les effets du polymère greffé sur les propriétés géométriques et mécaniques de la membrane peuvent être observés en détail. Le polymère que nous avons principalement greffé est un polymère biséquencé, composé d'une partie hydrophile de PEG (100 monomères) et d'un petit groupe hydrophobe de 18 carbones (groupe stéarate) qui vient s'ancrer dans la membrane.

Au lieu d'utiliser une membrane de phospholipides à doubles chaînes, qui constituent les vésicules habituellement étudiées, nous avons choisi d'utiliser des systèmes de tensioactifs synthétiques à chaîne unique, qui peuvent dans certains cas s'assembler spontanément en bicouches. Ces systèmes sont intéressants pour diverses raisons. Ce sont tout d'abord des systèmes peu dégradables chimiquement, dont on peut éventuellement contrôler la charge électrique. De plus, les membranes formées peuvent être très flexibles, bien plus flexibles que les membranes de phospholipides, parce que les molécules sont plus petites et forment des films plus minces. On s'attend donc à ce que ces membranes soient plus facilement déformées par la présence du polymère. Un système très étudié récemment, en particulier par E. Kaler et ses collaborateurs [30, 31] est celui d'un mélange de tensioactifs de charges électriques opposées, anioniques et cationique qui donne lieu à la formation de vésicules très déformables dont la charge électrique peut être contrôlée. Pour notre part, nous avons préféré partir d'un autre type de système qui donne lieu lui aussi à la formation de vésicules et que l'on peut fabriquer simplement en mélangeant des molécules tensioactives, par exemple du SDS : sodium dodécyle sulphate, et de molécules cotensioactives, souvent des alcools longs comme l'octanol. Notre choix s'est porté en particulier sur le système SDS/octanol/eau salée qui présentait le double avantage d'avoir été très étudié (en l'absence de polymère) par Hervé, Roux, Nallet, Bellocq et Auguste à Bordeaux [32] et d'avoir des constituants disponibles sous forme deutériée. Ceci nous a permis d'appliquer les techniques puissantes de variations des contrastes en diffusion neutronique pour étudier les structures en jeu, en particulier les vésicules, mais aussi les micelles, les phases lamellaires, les phases éponges et l'interaction du polymères avec elles.

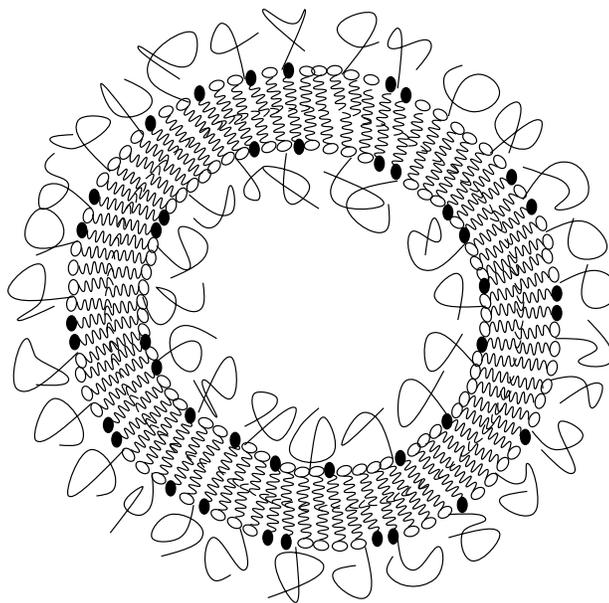


FIG. 1.1 – *Représentation schématique d'une vésicule stabilisée stériquement. La partie hydrophobe du polymère n'est pas représentée.*

Nous montrerons que beaucoup des questions posées sur les systèmes mixtes en général, telles que la formation de membranes, les effets de courbure et d'ondulations associés aux effets de mélange peuvent être étudiés avec ce système en particulier. Nous verrons notamment que sous certaines conditions, le polymère peut aussi bien décorer les membranes de tensioactifs que participer à la formation de micelles mixtes. D'une façon générale nous observons que le polymère a une grande influence sur la courbure adoptée par le système. Il peut en particulier stabiliser une phase de grandes vésicules de taille bien calibrée dont le rayon, que l'on peut contrôler, est compris entre 15 et 150 nm (Fig.1.1). La petite dispersion en taille des vésicules obtenues nous a permis de plus de pouvoir effectuer la première étude quantitative des fluctuations de forme de vésicules par diffusion dynamique de la lumière. Ces fluctuations de forme sont dues aux ondulations des membranes interfaciales de tensioactifs et peuvent dépendre de la géométrie des structures. Il était donc intéressant de comparer le comportement dynamique de vésicules recouvertes de polymères avec celui de phases éponges recouvertes du même polymère, ce que nous avons fait.

Ce mémoire est organisé en 4 chapitres :

- Dans le chapitre 2 sont décrits les effets de courbure attendus pour les membranes mixtes

en insistant sur le cas particulier des polymères greffés sur des bicouches.

- Nous présentons dans le chapitre 3 les systèmes étudiés, les méthodes utilisées pour les préparer, les techniques d’observation (microscopie optique, diffusion statique et dynamique de la lumière, diffusion de neutrons aux petits angles) et leurs outils d’analyse. En particulier, les spectres expérimentaux obtenus par diffusion des neutrons seront comparés aux spectres théoriques calculés dans ce chapitre.
- L’essentiel des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la structure des mélanges polymère/tensioactifs est présenté dans le chapitre 4. Après une description qualitative des principaux phénomènes observés, nous montrons comment nous avons établi le diagramme de phase du système, étudié la transition et la coexistence entre vésicules et micelles et isolé une phase de vésicules pures que nous étudions en détail. Je commencerai par décrire la structure locale de la membrane décorée par le polymère pour étudier ensuite la taille et les interactions entre ces vésicules. Nous comparons ensuite les phénomènes observés sur les vésicules avec ceux que nous avons obtenus en greffant du polymère sur la phase éponge.
- Nous présentons dans le chapitre 5 les observations que nous avons obtenues par diffusion dynamique de la lumière sur les ondulations thermiques de vésicules et de phase éponge. Ces mesures nous ont permis d’obtenir des informations précises sur les rigidités des membranes décorées.

Ces travaux ont également fait l’objet de deux publications correspondant aux références [34] et [35].

Chapitre 2

Formation spontanée de vésicules. Le rôle possible des polymères greffés.

Les bicouches de tensioactifs sont des objets essentiellement bidimensionnels puisque leur épaisseur ($\simeq 4 \text{ nm}$ pour une membrane de phospholipides) est très petite devant leur extension latérale. Jusqu'au milieu des années 1980, la seule structure stable connue pour ces membranes diluées était la phase lamellaire (L_α), faite d'un empilement régulier de bicouches parallèles, dont la périodicité augmente avec la dilution. De toutes les phases de membranes, la phase lamellaire est en effet la plus courante et elle occupe une position centrale dans les diagrammes de phase. Mais il existe d'autres phases. L'utilisation de mélanges particuliers de tensioactifs ou le choix de certaines conditions de salinité, d'acidité ou de température sur des systèmes purs de tensioactifs ont permis de découvrir deux autres familles de structures stables, de membranes courbées : la phase dite éponge (L_3) bicontinue et isotrope [33] et la phase de vésicules, notée L_4 [32].

Alors que la transition entre membranes et micelles modifie la structure des agrégats à une échelle très locale et peut donc être facilement comprise à partir de la géométrie des tensioactifs employés, ce qui est à la base du modèle d'Israelachvili [36, 37], la transition entre lamelles et vésicules, ou phase éponge, fait intervenir des échelles de longueur, comprises entre 10 nm et $1 \mu\text{m}$, beaucoup plus grandes que l'épaisseur des bicouches. Elle implique donc des déformations petites à l'échelle microscopique et de petites variations de l'énergie libre qui ont été plus difficiles à identifier. Nous décrivons dans ce chapitre les principaux éléments permettant de comprendre la formation de ces phases.

L'énergie de formation d'une vésicule à partir d'une lamelle fait d'abord intervenir la rigidité

de la membrane de tensioactifs ou de lipides. L'énergie de courbure mise en jeu peut être petite (de l'ordre de quelques $k_B T$) si la membrane est très flexible mais elle reste positive si la rigidité est positive. Cela signifie que les structures vésiculaires sont a priori moins stables que les structures lamellaires. Pour comprendre la formation spontanée de vésicules, il faut en fait tenir compte des fluctuations possibles du système et des effets énergétiques ou entropiques associés.

Les fluctuations à considérer sont de deux types et ont été proposées à tour de rôle afin d'interpréter l'existence de vésicules thermodynamiquement stables, existence qui est restée longtemps un sujet de controverses. On a d'abord remarqué que les vésicules ont une plus grande entropie de translation et présentent de plus fortes ondulations de membranes que les lamelles, ce qui abaisse leur énergie libre comme nous le montrerons dans la section 2.1. Les vésicules sont aussi des objets dans lesquels les contraintes des monocouches internes et externes des membranes sont différentes à cause de leurs courbures opposées. Nous verrons dans la section 2.2 que ces effets de contrainte sont amplifiés si les compositions des monocouches sont susceptibles d'être différentes, ce qui stabilise les vésicules. Dans le cas particulier de polymères greffés sur les bicouches, on peut calculer cet effet et prédire l'évolution de l'énergie libre avec la courbure qui sera discutée dans la section 2.3.

Nous souhaitons également évoquer dans ce chapitre l'aspect cinétique de la formation de membranes. Certaines propriétés des systèmes de vésicules (taille, polydispersité ...) peuvent en effet présenter de très longs temps d'équilibration. Cette cinétique est favorisée par leur topologie particulière, celle de structures fermées et déconnectées, comportant un milieu intérieur séparé de l'extérieur par une membrane qui ralentit les échanges de matériaux. Les mécanismes d'équilibration des solutions de vésicules (fission/fusion) qui commencent à être modélisés sont fortement conditionnés par les interactions existantes entre elles. Ces phénomènes sont évoqués dans la section 2.4 de ce chapitre.

2.1 Stabilité relative des phases de bicouches.

La stabilité relative des phases lamellaires, éponge et de vésicules qui ont la même structure microscopique en bicouche, peut être comprise à partir du modèle élastique de Helfrich [10] qui permet de calculer l'énergie de déformation d'une membrane initialement plane. Pour des

systèmes relativement flexibles et fluctuants, la contribution des termes entropiques ne peut toutefois pas être négligée et les différentes modélisations qui ont été proposées pour ces systèmes ont tour à tour insisté sur l'une de ces contributions énergétiques ou entropiques. Par exemple, la phase éponge a été alternativement décrite comme une phase de membranes aléatoirement connectées ou comme une surface minimale [33]. Le calcul des termes énergétiques et entropiques est maintenant bien établi pour les vésicules et permet de rendre compte de l'ensemble des phases observées.

Energies de déformation. La description mécanique de Helfrich permet d'écrire l'énergie de déformation d'un film initialement plan en utilisant un nombre minimal de paramètres. La membrane est supposée contenir un nombre fixe de molécules. Son aire S_0 est donc une grandeur d'équilibre, qui minimise l'énergie interfaciale membrane/eau : le système est sans tension de surface. Une déformation générale d'une membrane peut alors se décomposer en trois types de déformations élémentaires, déformations de cisaillement, déformations de compression, déformations de courbure auxquels correspondent trois énergies élastiques H_{cis} , H_{comp} et H_{courb} discutées ci dessous :

- *Énergie de cisaillement.* Les membranes des phases considérées sont en général fluides au dessus de la température dite de fusion des chaînes de tensioactifs ou de lipides. Par conséquent l'énergie élastique de cisaillement est généralement considérée comme nulle¹.

$$H_{cis} = 0.$$

- *Énergie de compression.* L'énergie élastique de compression (ou d'expansion) à fournir à la membrane pour changer son aire de S_0 à S est quadratique dans la variation relative d'aire et s'écrit :

$$H_{comp} = \frac{1}{2S_0} \chi (S - S_0)^2$$

où χ est le module de compression. Dans les systèmes étudiés, la valeur de χ est en général très élevée ($100mN/m$ [39]), et on peut considérer qu'en l'absence de contraintes mécaniques extérieures l'aire de la membrane doit rester constante. Nous ignorerons donc ce terme dans la suite.

1. Une récente étude expérimentale indique cependant que des films de savon suspendus ont un module de cisaillement non nul (voir Ref.[38]).

– *Énergie de courbure.* Une déformation de courbure d'une membrane considérée comme une surface bidimensionnelle est définie par la donnée des courbures principales en un point C_1 et C_2 ou, de façon équivalente, par les courbures moyennes $C = (C_1 + C_2)/2$ et gaussiennes $K = C_1 C_2$, qui présentent l'intérêt d'être indépendantes du système de coordonnées choisi pour décrire la surface. Ces quantités sont définies et illustrées sur la figure 2.1. En se limitant aux petites déformations, on exprime dans l'approximation dite «harmonique» l'énergie de courbure par unité d'aire comme un développement à l'ordre deux en puissance de C_1 et C_2 . Pour des raisons d'invariance par changement de coordonnées cette énergie par unité d'aire s'écrit finalement sous la forme introduite par Helfrich :

$$h_{\text{courb}} = H_{\text{courb}}/S_0 = 2\kappa(C - C_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (2.1)$$

κ et $\bar{\kappa}$ sont les modules de courbure moyenne et gaussienne, κ mesure la rigidité de la membrane et est en principe positif. Le signe de $\bar{\kappa}$ dépend du système, $\bar{\kappa}$ négatif favorise les structures à courbure gaussienne positive comme les vésicules, $\bar{\kappa}$ positif favorise les structures en selle de cheval à courbure gaussienne négative. κ et $\bar{\kappa}$ ont la dimension d'une énergie. Le paramètre C_0 est la courbure spontanée éventuelle de la membrane qui tient compte d'une possible dissymétrie entre l'intérieur et l'extérieur. C_0 est la courbure qui minimise l'énergie élastique du système en l'absence de contraintes extérieures. Il est parfois utile de réécrire l'équation 2.1 sous une forme symétrique (à une constante additive indépendante des déformations près) :

$$h_{\text{courb}} = \frac{1}{2} \left(\kappa_+ (C_+ - \tilde{C}_0)^2 + \kappa_- C_-^2 \right) \quad (2.2)$$

en introduisant les nouveaux paramètres $C_+ = C_1 + C_2 = 2C$, $C_- = C_1 - C_2$, $\kappa_+ = \kappa + (1/2)\bar{\kappa}$, $\kappa_- = -(1/2)\bar{\kappa}$ et $\tilde{C}_0 = \frac{2\kappa}{\kappa_+} C_0$.

Pour une bicouche composée de deux monocouches intérieures et extérieures identiques, $\tilde{C}_0 = C_0 = 0$ par symétrie et l'équation 2.2 permet de prévoir les limites de stabilité d'un film plan puisque, si $\kappa_+ < 0$, une instabilité apparaît pour des déformations sphériques. Si $\kappa_- < 0$, l'instabilité favorise l'apparition de courbures en «selle de cheval».

La formulation des hamiltoniens 2.1 et 2.2 est en apparence locale mais l'intégrale sur la courbure gaussienne est seulement liée à la topologie du système par le théorème de Gauss-

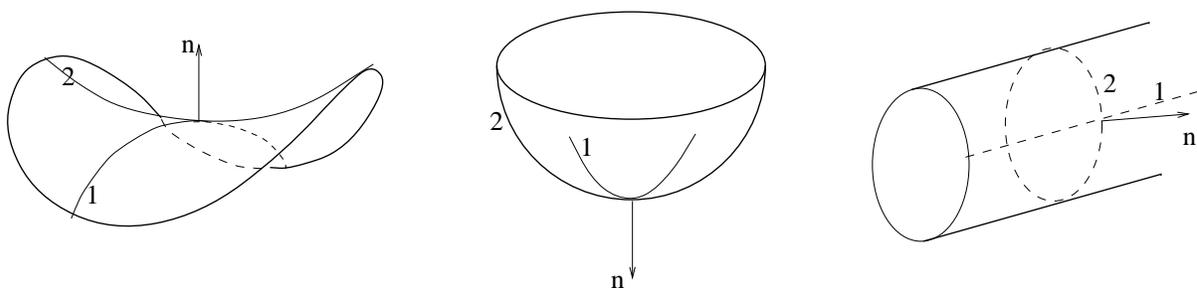


FIG. 2.1 – Quelques exemples de membranes courbées : en selle de cheval, de façon sphérique ou cylindrique. Les courbures principales C_1 et C_2 sont de signes opposés pour la selle de cheval, égales pour la sphère et $C_1 = 0$ pour le cylindre.

Bonnet :

$$\int K dA = 4\pi(n_m - n_p)$$

où n_m est le nombre de membranes déconnectées sur lesquelles on effectue l'intégration et n_p le nombre de passages (ou poignées) à travers ces surfaces. $\bar{\kappa}$ agit donc comme un potentiel chimique pour la formation de passages alors que κ seul détermine l'énergie des déformations de la membrane qui préservent sa topologie.

En fonction des différents paramètres introduits, l'énergie totale de courbure nécessaire pour former une vésicule sphérique à partir d'un film symétrique plan s'écrit :

$$H_{courb} = 8\pi \left(\kappa + \frac{\bar{\kappa}}{2} \right) = 8\pi\kappa^+ \quad (2.3)$$

Cette énergie est indépendante de la taille de la vésicule. Du fait de cette invariance d'échelle, les caractéristiques d'équilibre des phases de vésicules (taille, polydispersité ...) sont très sensibles aux termes non-harmoniques de l'énergie de courbure (impliquant des termes d'énergie de courbure à l'ordre 3 ou 4) [37, 36], ainsi qu'aux contributions entropiques [40, 42] que nous allons maintenant évaluer.

Contributions entropiques. La description précédente est une description purement mécanique ou thermodynamique qui ne tient pas compte des fluctuations possibles du système. En fait une membrane se déforme et ondule autour de sa position d'énergie minimale du fait des fluctuations thermiques [41, 15]. Par ailleurs des objets individuels comme les vésicules sont libres de se translater. On peut montrer que la prise en compte de ces degrés de libertés d'ondulation et de translation contribuent par trois termes différents $F_n^{(1)}$, $F_n^{(2)}$ et $F_n^{(3)}$ à l'énergie libre totale de

formation d'une vésicule formée de n molécules : $F_n = H_{courb} + F_n^{(1)} + F_n^{(2)} + F_n^{(3)}$ Nous détaillons ci-dessous ces différents termes :

Fluctuations de courbure aux petites échelles. Le fait d'imposer une courbure à une échelle ξ donnée modifie le spectre des ondulations, c'est-à-dire l'amplitude quadratique moyenne des ondulations, aux échelles inférieures. On s'en rend compte dans le cas particulier d'une vésicule sphérique. En décrivant les déformations de la membrane par un développement en harmoniques sphériques, on obtient l'énergie de courbure (Eq. 2.1) d'une vésicule dans l'approximation harmonique sous la forme suivante [43]:

$$H = \frac{1}{2} \kappa a^2 \sum_{l,m} q_l^2 \left(q_l^2 - \frac{2}{R^2} \right) |h_{lm}|^2$$

Nous avons introduit la notation

$$q_l^2 = \frac{l(l+1)}{R^2} \quad (2.4)$$

h_{lm} est l'amplitude du mode de déformation associé à l'harmonique sphérique indexée par les entiers l et m (l est positif ou nul, m est compris entre $-l$ et l), R est le rayon moyen de la vésicule, a est une longueur microscopique comparable à l'épaisseur de la membrane. Avec la définition donnée, q_l est le vecteur d'onde de la déformation. L'énergie de courbure est quadratique dans la déformation et l'amplitude quadratique moyenne de chaque mode est fixée par le théorème d'équipartition de l'énergie $\langle |h_{lm}|^2 \rangle = k_B T / (\kappa a^2 q_l^2 (q_l^2 - 2/R^2))$. A vecteur d'onde identique, l'amplitude des ondulations est donc plus grande pour une vésicule que pour une membrane plane de même aire, à cause du terme en $q^2(q^2 - 2/R^2)$. On peut montrer que la contribution énergétique et entropique de ces ondulations (calculées en perturbation de la température) s'écrit sous la forme [44]:

$$F_n^{(1)} = -\frac{4}{3} \ln(n) k_B T$$

où n est le nombre de molécules composant la vésicule. Plus généralement, l'énergie libre d'un objet s'obtient en remplaçant, dans l'expression de son énergie interne, les rigidités κ et $\bar{\kappa}$ par des rigidités effectives qui sont les rigidités renormalisées par les fluctuations thermiques. Elles dépendent de l'échelle caractéristique ξ de l'objet par les relations :

$$\begin{aligned} \kappa(\xi) &= \kappa + \alpha_\kappa \frac{k_B T}{4\pi} \ln(\xi/a) \\ \bar{\kappa}(\xi) &= \bar{\kappa} + \alpha_{\bar{\kappa}} \frac{k_B T}{4\pi} \ln(\xi/a) \end{aligned} \quad (2.5)$$

avec $\alpha_\kappa = -3$ et $\alpha_{\bar{\kappa}} = 10/3$ calculés par les techniques du groupe de renormalisation [45, 46]. La rigidité $\kappa(\xi)$ décroît donc avec ξ et s'annule pour une longueur caractéristique appelée longueur de persistance

$$\xi_\kappa = ae^{4\pi\kappa/3k_B T} \quad (2.6)$$

au delà de laquelle les orientations entre deux molécules distantes sur la surface plane deviennent décorréliées du fait de l'agitation thermique ; c'est d'ailleurs la première définition qui en a été donnée par de Gennes et Taupin dans la référence [49]. Par contre, la rigidité $\bar{\kappa}(\xi)$ augmente avec ξ : les différences de topologie apparaissent aux grandes échelles.

Fluctuations de courbure aux grandes échelles. La géométrie sphérique des vésicules a une autre conséquence. Les modes d'ondulation de longueur d'onde plus grande que la circonférence de la vésicule sont interdits. L'exclusion de ces modes contribue à l'énergie libre par un terme [47]

$$F_n^{(2)} = k_B T N_0 \ln(n) \quad (2.7)$$

où N_0 est le nombre de modes qui n'entrent pas dans l'expression de l'énergie élastique de l'objet formé. Pour une vésicule sphérique ces modes sont le mode d'expansion $l = 0$, puisque H_{courb} ne dépend pas de la taille, et les 3 modes de translation $l = 1$, donc N_0 est égal à 4.²

Entropie de translation. Les vésicules étant libres de se mouvoir dans la solution ont une plus grande entropie de translation que les phases lamellaires. En supposant que les vésicules n'interagissent pas entre elles, on calcule l'énergie libre de translation en sommant sur les contributions de chacune. Si on introduit ρ_n la distribution de taille des vésicules, définie comme le nombre de vésicules par unité de volume composées de n molécules de tensioactifs, l'énergie libre totale de translation des vésicules F_{trans} est donnée par une somme d'expressions de type gaz parfait [50] :

$$F_{trans} = \sum_n \rho_n \left(k_B T \left(\ln(\rho_n a^3) - 1 \right) + F_n^{(3)} \right) \quad (2.8)$$

avec $F_n^{(3)} = -\frac{3}{2}k_B T \ln(n)$ représentant le coût entropique pour confiner le centre d'inertie de la vésicule dans un volume donné [43, 47].

L'énergie libre totale des vésicules est donc

$$F = \sum_n \rho_n \left(k_B T \left(\ln(\rho_n a^3) - 1 \right) + F_n \right)$$

2. Les rotations sont exceptées [47].

avec $F_n = H_{courb} + F_n^{(1)} + F_n^{(2)} + F_n^{(3)} = H_{courb} + \alpha_v \ln(n)$ et $\alpha_v = \frac{7}{6}$.

Stabilité des vésicules : compétition entre effets entropiques et effets énergétiques.

La stabilité relative des phases de membrane résulte de la compétition entre les différents effets de courbure et de fluctuation discutés précédemment que l'on peut finalement classer selon la valeur des coefficients de rigidité du système.

Systèmes rigides. Lorsque la membrane est pratiquement indéformable, les contributions entropiques peuvent être négligées. Ce cas correspond à κ et $\bar{\kappa} \gg k_B T$ et $\bar{\kappa} \in [-2\kappa, 0]$. Les formes à l'équilibre de ces tensioactifs dilués ne peuvent être que micellaires ou lamellaires. C'est le cas par exemple des films lipidiques (artificiels ou naturels pour les membranes cellulaires) ou des mélanges de lipides et de détergents [3]. Il est toutefois possible, avec ce type de membranes, de former des vésicules hors d'équilibre, stables pendant plusieurs mois mais leurs méthodes de préparation nécessitent alors l'emploi d'une énergie mécanique extérieure telle que la sonication ou l'extrusion [51].

Systèmes flexibles. Si la membrane est très flexible, c'est-à-dire que κ et $\bar{\kappa}$ sont de l'ordre de $k_B T$, les rapports entre κ et $\bar{\kappa}$ fixent la topologie des surfaces d'équilibre. Discutons la possible instabilité d'une membrane plane (d'énergie nulle) à partir de l'équation 2.2 dont on rappelle l'expression : $h_{courb} = \frac{1}{2}(\kappa_+ C_+^2 + \kappa_- C_-^2)$

1. Si $\kappa_+ < 0$, l'énergie élastique d'une vésicule (Eq.2.3) est négative, celle-ci est donc plus stable que la structure lamellaire. L'énergie mécanique totale du système sera alors d'autant plus petite que le nombre de vésicules est grand, et les vésicules les plus petites possibles sont formées. Si leur taille est limitée par les termes non harmoniques (d'ordre 4) de l'énergie élastique [40], ces petites vésicules seront stables. On parle alors de vésicules stabilisées énergétiquement dont Oberdisse et col. ont donné un exemple [48] en ajoutant des tensioactifs ioniques à un système de membranes neutres dans de l'eau non salée.
2. Si $\kappa_- < 0$, l'énergie d'une surface minimale à courbure moyenne nulle ($C^+ = 0$) est négative. La phase éponge, qui comporte une multitude de passages ou poignées ressemble à une surface minimale ayant perdu son ordre à longues distances. Elle sera alors être plus stable que la phase lamellaire, comme le prévoient certains modèles [52, 53, 54].
3. Si $\kappa_+ > 0$ et $\kappa_- > 0$, la phase lamellaire est à la fois celle qui a la plus petite énergie élastique ($H_{courb} = 0$) mais aussi l'entropie la plus faible car, de toutes les phases de

membranes diluées, c'est la phase la plus ordonnée. Il y a donc compétition entre ces deux facteurs. La longueur de persistance ξ_κ marque la transition entre les échelles de taille où la minimisation de l'énergie est prépondérante (structure plane) et les échelles plus grandes où l'orientation de la membrane est régie par l'entropie (structure désordonnée). Morse [17] et indépendamment Golubovič [55] ont récemment précisé cette idée initiale de de Gennes et Taupin [49] en introduisant deux longueurs de persistance ξ_\pm déduites des rigidités renormalisées $\kappa_+(\xi_+) = 0$ et $\kappa_-(\xi_-) = 0$:

$$\xi_\pm = a \exp\left(\frac{4\pi\kappa_\pm}{\alpha_\pm\kappa_B T}\right) \quad (2.9)$$

avec $\alpha_+ = 4/3$ et $\alpha_- = 5/3$. Une phase lamellaire devient instable par dilution lorsque sa période smectique est plus grande que l'une des deux longueurs de persistance ξ_\pm . Si $\xi_+ < \xi_-$, l'instabilité se fait au profit de la formation de vésicules (cas 1 précédent : c'est $\kappa_+(\xi)$ qui devient négatif) ; on parle alors de vésicules stabilisées entropiquement. Dans le cas contraire, c'est une surface ressemblant à une surface minimale qui se forme (cas 2). Cette instabilité topologique se produit avant que la membrane ne devienne instable pour des déformations continues car ξ_κ est toujours supérieur au minimum de ξ_+ et de ξ_- . J'ai reproduit dans la Fig. 2.2 les limites de ces instabilités. Au centre du diagramme, ξ_+ , ξ_- et ξ_κ peuvent simultanément devenir nulles et il pourrait alors se former une phase de membranes aléatoirement connectées.

En conséquence, des vésicules thermodynamiquement stables peuvent se former dans des systèmes de tensioactifs pour lesquels $\bar{\kappa} < -2\kappa$ (vésicules stabilisées énergétiquement) ou plus couramment pour $-2\kappa < \bar{\kappa} < -\frac{10}{9}\kappa$, mais il faut alors diluer suffisamment le système. De telles vésicules sont stabilisées entropiquement. Pour ces deux modes de stabilisation, la distribution de taille ρ_n des vésicules peut être calculée en minimisant l'énergie totale du système (Eq. 2.8) on trouve [44, 43] :

$$\rho_n a^3 = n^{-\alpha_v} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (8\pi\kappa_+ - n\mu)\right) \quad (2.10)$$

$$\text{avec } \frac{\mu}{k_B T} = -C_1(-2\alpha_v) \exp\left(-\frac{1}{2 - \alpha_v} \frac{8\pi\kappa_+}{k_B T}\right) \phi^{-1/(2-\alpha_v)} \quad (2.11)$$

où ϕ est la fraction volumique totale de tensioactifs, μ le potentiel chimique, $C_1(-2\alpha_v)$ une constante ($C_1(-2 \times \frac{7}{6}) = 40.0$) et n est toujours le nombre de molécules constitutives d'une vésicule. Cette distribution de taille décroît exponentiellement avec la taille des vésicules mais

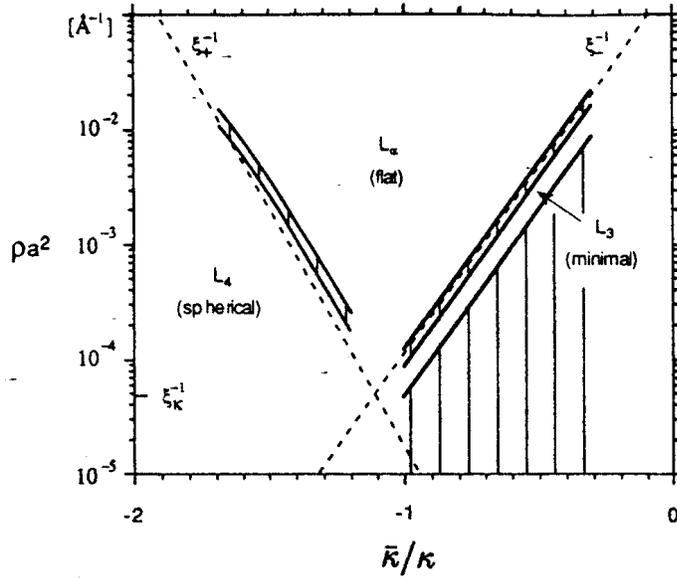


FIG. 2.2 – Diagramme de phase théorique tiré de la Ref.[17]. En abscisse est fixé le rapport $\bar{\kappa}/\kappa$, on suppose $\kappa = 2k_B T$. On considère une phase lamellaire que l'on dilue progressivement, on diminue ainsi l'inverse de sa période smectique ρa^2 fixée en ordonnée. Lorsque ρa^2 devient inférieure à l'inverse de l'une des longueurs de persistance ξ_+ ou ξ_- , la phase lamellaire est instable au profit de la formation de vésicules ou d'une phase éponge.

diverge aux petites tailles. Une limite aux petites tailles doit donc être introduite, dont l'origine se trouve de nouveau dans l'existence de termes non harmoniques de l'énergie élastique et dont nous n'avons pour l'instant pas tenu compte. Pour simplifier, on interdira des tailles $n < n_c$. La distribution de taille des vésicules est alors gouvernée par les deux paramètres $-1/\mu$ et n_c , $-1/\mu$ fixant la taille caractéristique des vésicules, le produit $-\mu n_c$ fixant la polydispersité de la façon suivante :

- Pour $-\mu n_c \ll 1$ (cas où les termes non harmoniques sont négligeables), la distribution de taille est très large (Fig.2.3).
- Pour $-\mu n_c \simeq 1$, les vésicules ont une taille beaucoup mieux calibrée (Fig.2.3), la distribution étant tronquée aux petites tailles correspondant à des valeurs petites de l'indice d'agrégation n .

La polydispersité des vésicules est donc liée aux termes non harmoniques de l'énergie de courbure. En particulier, de grosses vésicules monodisperses à l'équilibre ne peuvent être obtenues que si ces termes non harmoniques sont importants aux grandes tailles.

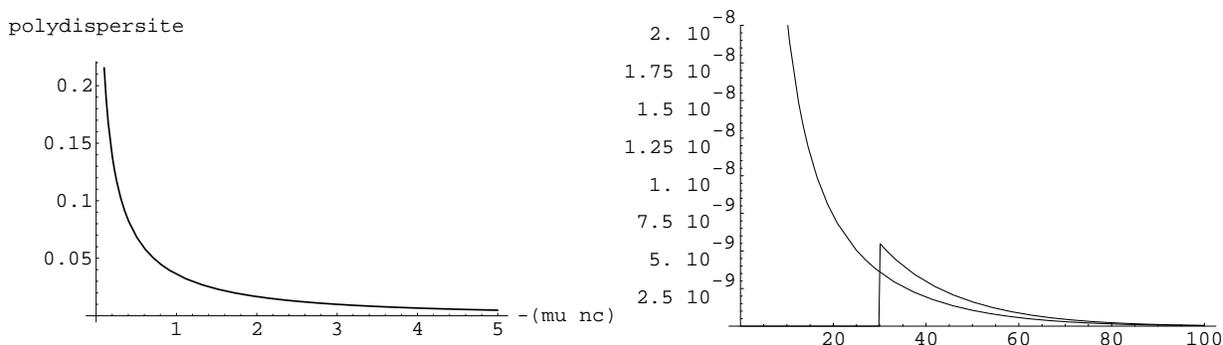


FIG. 2.3 – *A gauche : polydispersité ($\frac{\langle R^2 \rangle_R - \bar{R}^2}{\bar{R}^2}$) en fonction de $-n_c \mu$. A droite : allure des fonctions de distribution des vésicules en fonction de leurs rayons en nm, avec et sans coupure (30 nm) de la distribution aux petites tailles. La coupure, qui s'explique par les termes non harmoniques de l'énergie de courbure, permet d'obtenir une distribution beaucoup mieux calibrée puisque toutes les vésicules ont alors un rayon compris entre 30 et 60 nm.*

La taille caractéristique des vésicules dépend de façon cruciale de la rigidité κ^+ (dépendance en $\exp(30\kappa^+/k_B T)$ de la masse) et de la concentration en tensioactifs ϕ . Pour $\phi = 1\%$, $a = 5\text{\AA}$ et $\kappa^+ = 0.6k_B T$, le rayon caractéristique est $-1/\mu = 12\text{ nm}$. Il est de 244 nm pour $\kappa^+ = 0.8k_B T$ et seulement de $2.6 < \text{nm}$ pour $\kappa^+ = 0.5k_B T$. La taille des vésicules est donc extrêmement sensible à la composition du film de tensioactifs, ce qui explique que leurs zones de stabilité soient souvent très étroites.

En conclusion, l'utilisation de l'énergie élastique de Helfrich et le calcul de la contribution des fluctuations de courbure permet une description unifiée des phases de membranes à l'équilibre, en particulier la succession de ces phases. Il prévoit l'existence de vésicules thermodynamiquement stables dans des systèmes pour lesquels κ^+ est faible ($\kappa^+ < 0.8k_B T$).

Ce modèle présente cependant un certain nombre de limites qu'il convient de souligner. D'une part, il ne lie pas les paramètres de rigidité à la structure chimique du ou des tensioactifs employés et toutes les valeurs des paramètres κ et $\bar{\kappa}$ ne sont probablement pas accessibles avec un seul type de tensioactif. Il n'explore pas non plus la transition entre les phases de

membranes et les micelles (sphériques ou cylindriques). Enfin, les phases de bicouches sont souvent fabriquées en utilisant un mélange de tensioactifs et les diagrammes de phases obtenus font apparaître de nombreux équilibres entre une structure riche en un tensioactif, et une autre structure riche dans l'autre. La composition des membranes est donc un paramètre lui aussi fluctuant dont il faudra tenir compte. En mélangeant deux tensioactifs dans une proportion donnée, la structure obtenue ne sera pas obligatoirement celle prévue par la figure 2.2 pour les paramètres κ et $\bar{\kappa}$ donnés par cette composition, il pourra également se former un équilibre entre deux structures de compositions différentes. L'étude de ces phénomènes ne peut se faire qu'en explicitant la façon dont les paramètres élastiques d'une membrane ou des monocouches qui la constituent dépendent de la composition.

2.2 Effet des fluctuations de concentration sur la structure des membranes

Les modules de rigidité κ et $\bar{\kappa}$ et la courbure spontanée C_0 , jusqu'ici introduits comme des paramètres phénoménologiques, peuvent être en principe calculés à partir de la distribution locale des excès de pression tangentielle par rapport au volume, $p(z,C)$, qui s'exerce dans une membrane de courbure C , à une distance algébrique z du centre de la bicouche. Les relations, dues essentiellement à Helfrich, sont les suivantes [56] :

$$\begin{aligned}\kappa &= - \int z \left(\frac{\partial p(z,C)}{\partial C} \right)_{C=0} dz \\ \bar{\kappa} &= - \int z^2 p(z,0) dz \\ \kappa C_0 &= \frac{1}{2} \int z p(z,0) dz\end{aligned}\tag{2.12}$$

On connaît également la contrainte de tension interfaciale nulle :

$$0 = \int p(z,0) dz \quad (\text{Limite de Schulman})$$

Ces expressions supposent que l'origine des coordonnées est prise sur la surface dite «neutre» où les contraintes tangentielles s'annulent dans une déformation de courbure. Les expressions de $\bar{\kappa}$ et κC_0 d'une part, et de κ d'autre part ont des formes très différentes. Alors que $\bar{\kappa}$ et κC_0 se calculent à partir de la distribution de pression qui s'exerce dans la membrane plane, κ est lié à l'évolution de cette distribution avec la courbure et dépend fortement de la capacité du

système à relaxer les changements de pression induits par cette courbure, c'est-à-dire de la compressibilité locale de la couche [26]. Ainsi, pour un milieu fluide isotrope, $\kappa = 0$ [56] car le système relaxe le cisaillement sans variation d'énergie. Ce n'est évidemment pas le cas d'un milieu élastique solide pour lequel $\kappa \neq 0$ [57].

Bien que les équations 2.12 donnent une formulation exacte des rigidités, elles sont difficiles à utiliser directement car la distribution $p(z,C)$ est souvent difficile à déterminer. Dans certains cas des modèles moléculaires permettent d'évaluer numériquement $p(z,C)$ en calculant précisément l'entropie de configuration des chaînes aliphatiques et en modélisant les interactions entre têtes polaires [58, 59, 60]. Des théories plus phénoménologiques, bien adaptées à la description des bicouches décorées par du polymère greffé, nous permettent cependant d'interpréter l'évolution de ces paramètres en fonction de la structure des molécules employées.

Rôle de la courbure spontanée et de l'épaisseur sur $\bar{\kappa}$. Les paramètres élastiques d'une bicouche (κ et $\bar{\kappa}$) peuvent être calculés à partir des paramètres des monocouches qui la constituent (κ_{mono} , $\bar{\kappa}_{mono}$, C_0) si on suppose qu'il n'y a pas de couplage particulier entre les monocouches intérieures et extérieures. Ainsi les rigidités sont essentiellement additives à la redéfinition de la surface neutre près [61, 52],

$$\begin{aligned}\kappa &= 2\kappa_{mono} \\ \bar{\kappa} &= 2\bar{\kappa}_{mono} - 2DC_0\kappa_{mono}\end{aligned}\tag{2.13}$$

où D est en première approximation l'épaisseur de la membrane. En réalité, D n'est pas exactement l'épaisseur matérielle de la membrane mais la distance entre les surfaces neutres de chaque monocouche, qui lui est strictement inférieure [61]. Cette dépendance de $\bar{\kappa}$ avec la courbure spontanée explique que dans un mélange SDS/alcool/eau salée, la succession des phases obtenue en augmentant la quantité d'alcool est : vésicules \rightarrow phase lamellaire \rightarrow éponge, l'alcool diminuant la courbure spontanée du mélange et augmentant par ce biais la rigidité gaussienne. La formation de vésicules (associée à $\bar{\kappa}$ plutôt négatif) se fait donc dans des systèmes à forte courbure spontanée (C_0 de l'ordre de $1/D$), pour lesquels $\bar{\kappa}_{mono}$ est initialement petit. Cette propriété est en accord avec le modèle géométrique d'Israelachvili, Mitchell et Ninham pour lequel la stabilisation énergétique de vésicules de petite taille s'effectue entre une phase micellaire et une phase lamellaire [37, 36].

Motivées par cette prévision, quelques expériences ont rendu compte de la formation spontanée de vésicules dans des systèmes binaires d'un tensioactif de forte courbure spontanée et d'eau. Ces systèmes sont un mélange de DDAOH³ et d'eau [62], un mélange de DDAA⁴ et d'eau [63] ainsi qu'un mélange de ganglioside (GM3) et d'eau salée [64, 65]. Les exemples de formation de vésicules avec des mélanges de tensioactifs sont cependant plus nombreux car il est prévu que des phénomènes de fluctuation de concentration puissent notablement abaisser la rigidité κ du système, comme nous allons le présenter.

Rôle des fluctuations de concentration sur κ . La composition des membranes composites est susceptible de s'ajuster à la courbure, ce qui se traduit par un abaissement de la rigidité. Une description phénoménologique de ce phénomène, qui n'a jamais été observé directement mais qui permet d'interpréter le rôle du cotensioactif dans la formation des microémulsions, a été proposée par Safran et col.[66] qui ont généralisé le modèle d'instabilités de courbure dans le plan de la membrane précédemment développé par S. Leibler [67, 68]. Le modèle s'applique au cas général d'inclusions dans une membrane.

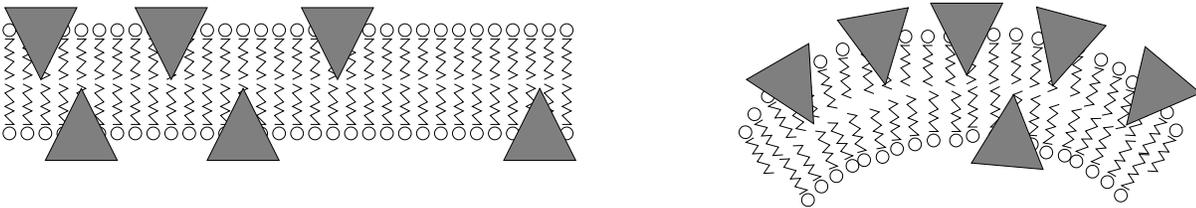


FIG. 2.4 – *Asymétrie de composition d'inclusions dans une membrane lorsque celle-ci est courbée: les inclusions se placent préférentiellement dans les régions où la courbure permet de diminuer leur énergie d'interaction avec la membrane.*

Le moyen le plus simple de rendre compte d'un couplage entre courbure et concentration locale d'inclusions est d'introduire un terme bilinéaire

$$h_{int} = -\Lambda\psi C \quad (2.14)$$

dans l'énergie libre par unité de surface d'une monocouche. Nous additionnerons ensuite les contributions de chaque monocouche en tenant compte de leur courbures et compositions

3. $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NOH$

4. Didodécylidiméthylammonium acétate

différentes. ψ est la concentration surfacique d'inclusions et C la courbure moyenne. Λ est un paramètre phénoménologique qui, selon son signe, traduit que les inclusions se placent préférentiellement dans les régions de forte courbure positive ou négative (Fig.2.4). Un terme de compressibilité des inclusions (écrit lui aussi par unité d'aire de monocouche) vient limiter les fluctuations de composition :

$$h_{mol} = -\mu\psi + \frac{1}{2}b\psi^2 \quad (2.15)$$

où b est la compressibilité des inclusions dans la monocouche et μ leur potentiel chimique.

L'énergie élastique de la bicouche reste donnée par l'équation 2.1. Afin d'évaluer la rigidité du mélange, nous calculons l'énergie de formation d'un cylindre, en laissant libre la différence de composition entre ses deux monocouches mais en maintenant constante leur concentration globale ψ . Soient ψ_1 et ψ_2 les concentrations de chaque côté de la membrane ou, de manière équivalente, $\psi_m = (\psi_1 + \psi_2)/2$ et $\phi = (\psi_1 - \psi_2)/2$ la concentration moyenne et l'asymétrie de composition. L'énergie de l'unité d'aire du système cylindre + inclusions s'écrit :

$$h = 2\kappa C^2 - 2\Lambda\phi C - 2\mu\psi_m + b(\psi_m^2 + \phi^2)$$

En minimisant par rapport à ϕ , on trouve $\phi = \frac{\Lambda}{b}C$. h peut donc s'écrire en utilisant une rigidité effective κ_{eff} sous la forme $h = 2\kappa_{eff}C^2$ avec :

$$\kappa_{eff} = \kappa - \frac{\Lambda^2}{2b} \quad (2.16)$$

En introduisant des molécules à forte courbure spontanée et facilement compressibles, il est donc possible de diminuer la rigidité effective de la membrane voire de la rendre négative ce qui engendrerait une instabilité appelée instabilité de courbure.

On peut raffiner la description précédente pour la rendre plus réaliste en incluant des couplages supplémentaires à des ordres plus élevés. L'énergie libre d'une monocouche (toujours définie par unité de surface) deviendrait ainsi:

$$h_{int} = -\Lambda\psi C + A\psi C^2 + B\psi^2 C \quad (2.17)$$

et la rigidité effective de la membrane est dans ce cas⁵ :

$$\kappa_{eff} = \kappa + 2A\psi - \frac{1}{2b}(\Lambda - B\psi)^2 \quad (2.18)$$

Le coefficient A traduit l'effet direct des inclusions sur la rigidité, les coefficients Λ et B ne décrivent rien d'autre que la façon dont la courbure spontanée de la monocouche dépend de la composition.

Exemple d'un mélange de tensioactifs et de co-tensioactifs. L'expression 2.18 ne permet pas de conclure en général sur le signe de $\kappa_+ = \kappa + (1/2)\bar{\kappa}$ mais les paramètres phénoménologiques jusqu'ici introduits peuvent cependant être calculés dans le cas simplifié d'un mélange de tensioactifs /co-tensioactifs de courbures spontanées différentes C_0^+ et C_0^- (avec par convention $C_0^+ \geq C_0^-$). La courbure spontanée du mélange est supposée donnée par la moyenne [66, 50] :

$$C_0 = \psi C_0^+ + (1 - \psi)C_0^- + \beta\psi(1 - \psi) \quad (2.19)$$

qui généralise l'expression de C_0 obtenue s'il n'y a pas d'interaction spécifique entre tensioactifs d'espèces différentes ($\beta = 0$ dans la référence [71]). L'énergie de chaque monocouche est la somme de son énergie de courbure h_{courb} et d'une énergie de mélange donnée par :

$$h_{mix} = \frac{k_B T}{\Sigma} (\psi \log(\psi) + (1 - \psi) \log(1 - \psi)) \quad (2.20)$$

où Σ est une aire caractéristique par tête polaire.

A l'aide des relations précédentes et en développant l'énergie de mélange autour de la concentration moyenne en cotensioactif dans la bicouche ψ_m , on identifie les paramètres phénoménologiques b , Λ , A et B introduits ci dessus :

$$\begin{aligned} b &= 8\beta\kappa_{mono}C_0 + 4\kappa_{mono}(C_0^+ - C_0^- - \beta(2\psi_m - 1))^2 + \frac{k_B T}{\Sigma\psi_m(1 - \psi_m)} \\ \Lambda &= 4\kappa_{mono} (C_0^+ - C_0^- - \beta(2\psi_m - 1)) \\ A &= 0 \\ B &= 4\beta\kappa_{mono} \end{aligned} \quad (2.21)$$

5. Cette formule est exprimée sous une forme équivalente dans les références [69, 70], les coefficients A , B , Λ et a étant exprimés en fonction des dérivées partielles de h_{int} et h_{mol} à potentiel chimique des tensioactifs constants. La fluctuation de composition étudiée ici est réalisée en échangeant des inclusions entre les monocouches internes et externes de la vésicule. De manière équivalente (au moins pour de petites fluctuations), on peut considérer que chacune de ces monocouches sont indépendamment en contact avec un réservoir thermodynamique, qui égalise leurs potentiels chimiques.

Pour des vésicules, le paramètre intéressant, introduit dans l'équation 2.3, est la rigidité «sphérique» κ^+ . En supposant $\beta = 0$ (pas d'interaction spécifique entre molécules de tensioactifs de nature différente), la valeur de κ^+ pour une bicouche de ce mélange est donnée par (Eq.2.18) :

$$\kappa_{eff}^+ = \frac{2\kappa_{mono}^+}{1 + \frac{\kappa_{mono}^+}{k_B T} (\tilde{C}_0^+ - \tilde{C}_0^-)^2 \Sigma \psi_m (1 - \psi_m)} \quad (2.22)$$

et reste donc toujours positive [70] mais majorée par $2k_B T / \left(\Sigma (\tilde{C}_0^+ - \tilde{C}_0^-)^2 \psi_m (1 - \psi_m) \right)$ qui est de l'ordre de quelques $k_B T$ pour des tensioactifs de courbures spontanées très différentes pour lesquels $\Sigma (\tilde{C}_0^+ - \tilde{C}_0^-)^2 \simeq 1$. Les fluctuations de composition dans les mélanges idéaux de tensioactifs permettent d'abaisser notablement l'énergie de formation d'une vésicule, en particulier lorsque $\Sigma (\tilde{C}_0^+ - \tilde{C}_0^-)^2$ est grand. L'obtention d'une rigidité effective négative avec ce type de mélanges est toutefois impossible, ce qui implique qu'il n'existerait pas de vésicules stabilisées énergétiquement par le mécanisme envisagé.

Ces considérations semblent s'appliquer aux systèmes qui nous intéressent, constitués de tensioactifs ioniques, d'alcool gras et d'eau salée. Le tensioactif est très hydrophile, le cotensioactif très hydrophobe et ont donc des fortes courbures spontanées de signe opposé. On s'attend dans ce cas à des rigidités effectives petites, les films mixtes tensioactifs ioniques - alcools seront très flexibles. Le système SDS/octanol/eau salée qui a servi de fil conducteur à cette étude présente en effet une phase de vésicules [32] qui pourrait être stabilisée entropiquement. Il faut pour cela que la rigidité κ_{eff}^+ soit comprise entre 0 et $1 k_B T$.

Très souvent, on observe près de la zone de stabilité des vésicules faites avec ces mélanges, une zone de coexistence entre des membranes et des micelles de compositions différentes. De telles observations ont par exemple été reportées dans les systèmes de vésicules catanioniques (faites de tensioactifs de charges opposées) [72, 73]. Ce voisinage entre phases de vésicules et de micelles n'est pas étonnant car les mécanismes d'équilibre membrane/micelle et ceux de fluctuations de composition entre les monocouches d'une vésicule sont en fait identiques : il s'agit dans les deux cas d'une séparation de phase permettant d'abaisser l'énergie de courbure des inclusions, limitée par leur compressibilité. La seule différence entre ces phénomènes est que les fluctuations de composition dans une vésicule dépendent des propriétés locales des énergies de courbures et de compression (faibles courbures et changements de composition), tandis que l'équilibre membranes/micelles concerne de plus fortes fluctuations. La transition

micelles/membranes a été étudiée par Andelman et col.[71] à partir du modèle élastique. La courbure spontanée maximale que l'on peut obtenir dans une bicouche avec un mélange de tensioactifs s'écrit :

$$\tilde{C}_0 \simeq \frac{1}{R_m \left(1 + \frac{\kappa_{mono}^+}{k_B T} (\tilde{C}_0^+ - \tilde{C}_0^-)^2 \Sigma / 4 \right)}$$

où R_m est le rayon de la micelle. Dans les mélanges, il n'est donc pas possible d'obtenir des monocouches d'aussi fortes courbures spontanées que dans les systèmes purs, d'où une limitation des effets sur $\bar{\kappa}$ par le biais de l'effet prédit par l'équation 2.13.

Safran et col. [66, 50, 74] ont étudié la possibilité que les fluctuations de composition soient déjà présentes pour une membrane de courbure nulle. Le mélange de tensioactifs est donc étudié au voisinage de sa démixtion ($\beta \neq 0$), c'est-à-dire formellement $b < 0$, à partir d'une certaine température critique T_c . Conformément à l'équation 2.18, la rigidité effective de la membrane devient négative pour $T \simeq T_c$, la membrane plane est instable au profit de la formation de vésicules. Un tel mécanisme de démixtion a été initialement proposé pour expliquer l'existence de vésicules dans les mélanges de tensioactifs ioniques de charges opposées qui présentent de larges zones de stabilité de vésicules (Kaler et col.[30, 31]). La démixtion pourrait s'effectuer dans ces systèmes entre un couple de tensioactifs de charges opposées, qui se comporte comme un seul tensioactif bicaténaire, et le tensioactif en excès [74]. Ristori et col. [75] ont donné un autre exemple de cette possible démixtion en mélangeant des tensioactifs carbonés et perfluorés, partiellement non miscibles et qui peuvent conduire à la formation de vésicules monodisperses. Enfin, des tensioactifs ioniques répartis en petites quantités sur une membrane neutre dans de l'eau pure peuvent stabiliser la formation de vésicules [76, 77, 78, 48], une telle observation n'étant compatible qu'avec une répartition différente entre les charges internes et externes.

Bien qu'elles n'aient jamais été mises en évidence directement, les fluctuations de concentration dans les systèmes mixtes permettent d'obtenir des membranes de faible rigidité, susceptibles de former des vésicules. L'une des façons possibles d'amplifier cet effet est de disposer d'inclusions qui créent localement une forte courbure spontanée et qui sont facilement compressibles. L'objectif de la section suivante est de comprendre comment ces deux conditions sont éventuellement remplies par les polymères greffés sur des membranes.

2.3 Cas des polymères greffés.

Une bicouche plane de tensioactifs sur laquelle sont uniformément greffées des chaînes de polymère possède les mêmes propriétés de symétrie qu'un simple film de tensioactifs. Cette membrane décorée peut donc de nouveau être globalement caractérisée par ses deux modules de rigidité κ et $\bar{\kappa}$ et par une courbure spontanée C_0 , nulle pour des raisons de symétrie. Certaines différences avec les bicouches simples peuvent cependant être notées. D'une part, la membrane est plus épaisse ($L \simeq 150\text{\AA}$) et les termes non harmoniques de l'énergie de courbure apparaissent donc pour de plus faibles courbures (à partir de $C \simeq 1/L$). D'autre part, la structure interne de la membrane est originale puisque la zone hydrophobe est relativement beaucoup moins étendue que dans les bicouches simples. On s'attend donc à ce que les rapports entre les modules de rigidité soient particuliers à ces systèmes. Enfin, les polymères sont de grosses molécules dont l'entropie de mélange est faible, d'où des effets de fluctuation de concentration et de ségrégation probablement plus importants que dans les bicouches ordinaires.

L'utilisation de systèmes polymériques présente également l'intérêt pour les physiciens que le calcul des rigidités est envisageable. La structure des couches de polymères greffés sur des surfaces solides planes a en effet été largement étudiée, tant du point de vue expérimental que théorique, dans les situations limites de faibles et forts taux de greffage. Ces situations sont paramétrées par la fraction d'aire occupée par une chaîne que nous définissons par $\pi R_g^2 \psi$, où R_g est le rayon de giration des chaînes libres et ψ le nombre de chaînes par unité de surface. Si $\pi R_g^2 \psi \ll 1$, les chaînes sont dites dans le régime «champignon», c'est-à-dire isolées les unes des autres. Si $\pi R_g^2 \psi \gg 1$, les chaînes sont fortement interpénétrées, ce qui définit le régime dit de «brosse». La structure de ces «brosses» sur une surface plane est maintenant bien connue [79, 80, 81, 82, 83] et l'influence de la courbure sur celle-ci commence à être étudiée théoriquement [84, 85, 86] et expérimentalement [87]. Dans ces deux régimes, l'ensemble des paramètres phénoménologiques que nous avons jusqu'ici introduits peuvent être calculés si on suppose que les chaînes de polymère sont de très grande taille par rapport à l'épaisseur de la membrane et que la bicouche n'est pas déformée sur des échelles de longueur inférieures à la distance entre points de greffages, qui est d'ordre $\psi^{-1/2}$. Le régime intermédiaire où $\pi R_g^2 \psi \simeq 1$ est traité à la fin de cette section. L'étude théorique est plus difficile mais correspond en fait à la plupart des situations expérimentales étudiées.

Régime «champignon». Hiergeist et Lipowsky [27, 28] ont étudié le comportement d'une chaîne de polymère gaussienne isolée, greffée à la surface d'une membrane faiblement et uniformément courbée en sphère ou en cylindre. La chaîne de polymère greffée, dont les configurations sont limitées par la membrane, exerce une pression osmotique autour de son point d'ancrage. On montre que le développement de l'énergie de confinement d'une chaîne pour une courbure sphérique ($C_1 = C_2 = C$) s'écrit [28] :

$$\Sigma_p h_{int}/k_B T = - \left(\sqrt{\frac{\pi}{z}} R_{po} \right) C + \left(\frac{\pi}{2z} R_{po}^2 \right) C^2 + O \left((R_{po} C)^3 \right)$$

z est la coordonnée du réseau sur lequel sont comptées les configurations du polymère ($z = 6$ pour un réseau cubique), Σ_p est l'aire par chaîne (Σ_p est de l'ordre de πR_{po}^2). Pour une déformation uniforme de la membrane, le calcul des coefficients Λ et A introduit dans l'équation 2.17 donne :

$$\begin{aligned} \Lambda &= \sqrt{\frac{\pi}{z}} R_{po} k_B T / \Sigma_p \\ A &= \frac{\pi}{2z} R_{po}^2 k_B T / \Sigma_p \end{aligned}$$

La compressibilité à courbure nulle d'une monocouche de polymère pouvant être modélisée par celle d'un gaz parfait, on en déduit : $b = k_B T / (\Sigma_p \psi)$ et $B = 0$. La rigidité effective est :

$$\kappa_{eff}^+ = 2\kappa_{mono}^+ + 2A\psi - \frac{\Lambda^2}{b} = 2\kappa_{mono}^+$$

On voit ici que l'augmentation de la rigidité due à la diminution d'entropie d'une chaîne gaussienne en régime «champignon» (terme $2A\psi$) est exactement contrebalancée par le terme de fluctuation de concentration (terme $\frac{\Lambda^2}{b}$). Pour des polymères non gaussiens, cette compensation exacte n'a peut-être pas lieu, mais l'ordre de grandeur des coefficients doit être le même : $2A\psi = 0.17k_B T$ pour $\pi R_g^2 \psi = 1$ et $z = 6$, ce qui est une valeur petite, comparée aux rigidités typiques des bicouches sans polymère (quelques $k_B T$). L'influence des polymères en régime champignon sur les coefficients de rigidité d'une membrane est donc pratiquement négligeable et l'on peut montrer que les effets d'épaisseur finie sur la rigidité, décrits par l'expression $\bar{\kappa}_{eff} = \bar{\kappa} - 2k_B T \sqrt{\frac{\pi}{6}} \psi D R_{po} / \Sigma_p$ sont également faibles.

Régime «brosse». Dans ce régime, où les chaînes sont supposées interpénétrées, nous exprimerons les taux de greffage par $\sigma = a'\psi$ où $a'^{1/2}$ est la longueur d'un monomère. La tran-

sition entre les régimes «champignon» et de «brosse» pour laquelle $\pi R_g^2 \psi = 1$ est de manière équivalente donnée par $\sigma^* = 1/(N\pi) = 0.32\%$ (obtenu en supposant $R_g = a'N^{1/2}$).

Compressibilité. L'énergie de compression d'une monocouche de polymère s'écrit comme la somme de l'énergie d'interaction entre chaînes [88] et de l'entropie de mélange des points d'ancrage⁶:

$$a' h_{comp}/k_B T = \frac{3}{40} (12\pi)^{2/3} N \sigma^{5/3} + \sigma \log(\sigma) \quad (2.23)$$

Pour un taux de greffage $\sigma = 1.5\%$, la compressibilité d'une monocouche de polymère est $b = k_B T / 12 (12\pi)^{2/3} N \sigma^{5/3} / a' = 0.085 k_B T / a' = 2.8 m N / m$ qui est donc négligeable devant la compressibilité de la bicouche de tensioactifs. Cette dernière n'est donc pratiquement pas étirée par la présence du polymère.

Terme de courbure. Milner et Witten [88] ont calculé par une méthode de champ moyen l'énergie de déformation d'une brosse⁷:

$$h_{int}/k_B T = -\frac{3}{8} N^2 \sigma^2 C / a'^{1/2} + \frac{219}{1120} \left(\frac{12}{\pi^2}\right)^{1/3} N^3 \sigma^{7/3} C^2 \quad (2.24)$$

L'énergie de déformation d'une brosse doit être une fonction décroissante de C car la courbure augmente l'espace libre par chaîne. L'expression donnée par l'équation 2.24 n'est qu'un développement limité de cette énergie, et n'est donc valable que pour des courbures telles que le terme quadratique est inférieur au terme linéaire. Lorsque l'on minimise h_{int} par rapport à C , on trouve: $C \simeq 0.90 / (a'^{1/2} N \sigma^{1/3})$ qui est de l'ordre de $1/15 nm$ pour $\sigma = 3\%$, $N = 100$ et $a'^{1/2} = 5 \text{Å}$. Le domaine de validité de l'équation 2.24 ne recouvre que de faibles courbures (termes non quadratiques rapidement non négligeables). L'expression 2.24 ne peut en particulier pas servir à calculer l'énergie de formation d'une micelle mixte polymère/tensioactif.

En permettant à la concentration des chaînes de fluctuer, la rigidité effective s'écrit [70]:

$$\kappa_{eff}^+ = \kappa^+ + k_B T \frac{3}{560} \left(\frac{12}{\pi^2}\right)^{1/3} N^3 \sigma^{7/3} \frac{73 - 32(\pi^2/12)^{1/3} N \sigma^{2/3}}{1 + (\pi^2/12)^{1/3} N \sigma^{2/3}} \quad (2.25)$$

J'ai représenté $\kappa_{eff}^+ - \kappa^+$ sur la figure 2.5 pour $N = 100$. A partir de $\sigma = 0.015$, $\kappa_{eff}^+ - \kappa^+ < -5.18 k_B T$ qui est une contribution très significative à la stabilité de vésicules: la tendance du

6. Il faudrait introduire en toute rigueur un coefficient numérique devant le terme $\sigma \log(\sigma)$ correspondant au rapport entre a' et l'aire de la tête polaire d'un tensioactif, supposée identique à l'aire occupée par la partie hydrophobe du polymère.

7. D'autres expressions ont été proposées. En particulier, Hiergeist et Lipowsky [28] ont calculé h_{int} en utilisant les lois d'échelle, ils obtiennent un résultat équivalent avec un exposant cependant un peu différent sur σ : la rigidité a une dépendance en $\sigma^{5/2}$ au lieu de $\sigma^{7/3}$.

polymère à courber la membrane est alors supérieure aux rigidités usuelles des bicouches de tensioactifs qui s’opposent à cette courbure. Une conclusion similaire a été obtenue par Birshtein et Zhulina [89] en utilisant les lois d’échelle, et par Dan et Safran lorsque les chaînes sont dans un fondu de polymère [90, 91].

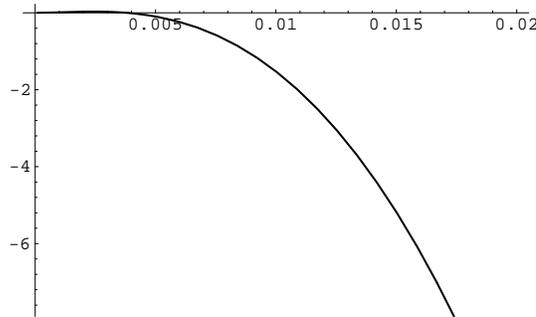


FIG. 2.5 – Contribution à la rigidité $\kappa_{eff}^+ / k_B T$ d’une bicouche de polymère en régime «brosse». Le taux de greffage σ est en abscisse, $N = 100$.

Régime intermédiaire. La plupart des expériences de polymères greffés sur des membranes se font dans des conditions où la densité de greffage $\psi\pi R_g^2$ est de l’ordre de 1 (c’est également le cas pour le système que nous avons étudié, sinon il se forme des micelles). Les régimes «champignon» et «brosse» sont des régimes asymptotiques où le taux de greffage est supposé beaucoup plus faible (respectivement beaucoup plus fort) que 1 et les approximations qui ont été faites pour traiter ces deux régimes (pas d’interaction entre les chaînes pour l’un, forte interpénétration des chaînes pour l’autre) ne sont pas vérifiées dans un domaine de greffage $\psi \in [1,6]$ (estimation donnée dans la référence [92]). Il n’existe pas actuellement de théorie analytique qui traite de ce régime intermédiaire. Une autre difficulté réside dans le fait que les polymères greffés dans les situations expérimentales ont en général une taille finie (100 monomères dans notre cas) qui n’est également pas prise en compte dans les théories précédentes.

Carignano et Szleifer [92, 93] ont récemment étudié la thermodynamique de petites chaînes de polymère dans le régime intermédiaire de concentration ($\psi \in [1,6]$). Le modèle qui a été

utilisé est de considérer une seule chaîne de polymère dans le champ moyen créé par les autres chaînes. Cette théorie ne permet pas d'obtenir une expression analytique des hamiltoniens h_{int} et h_{comp} mais a l'avantage de reproduire correctement la structure des profils de concentrations déterminée indépendamment par simulation numérique (dynamique moléculaire) ainsi que la pression de surface des chaînes entre elles [94, 92] (c'est d'ailleurs la seule variable autre que structurale qui ait été mesurée expérimentalement). Sur la figure 2.6, j'ai reproduit l'évolution de la densité de greffage des chaînes en fonction de la géométrie de la surface [93] (le potentiel chimique est fixé). Notons que cette fonction est convexe pour la sphère : $\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial^2 1/R}\right)_\mu > 0$: la forme plane est donc instable par rapport à la vésicule pour les taux de greffage considérés.

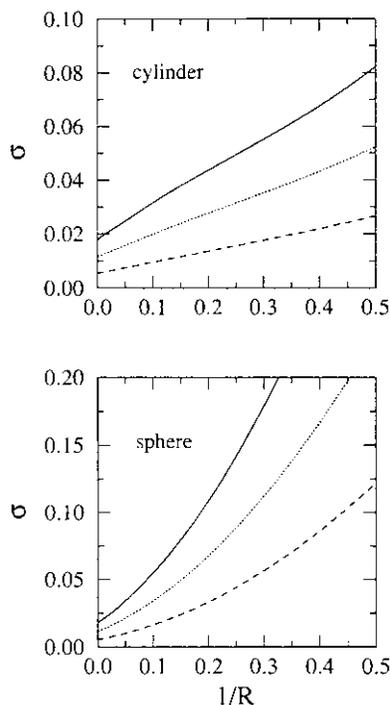


FIG. 2.6 – Densité de greffage σ extraite de la référence [93] en fonction de la courbure $1/R$ pour différentes valeurs du potentiel chimique : $(\mu - \mu_0)/k_B T = 6$ (tirets), 4 (pointillés), 2 (ligne pleine). R est rapporté à la longueur d'un monomère.

Dès que les chaînes s'interpénètrent, la forme plane est donc instable au profit d'une courbure sphérique (la rigidité de la bicouche de tensioactifs négligée) : il y a instabilité de courbure. La valeur précise de la courbure d'équilibre est cependant difficilement calculable car elle dépend de termes d'ordre 4 dans l'énergie.

2.4 Propriétés hors d'équilibre.

Les propriétés, et l'existence même, de vésicules thermodynamiquement stables apparaissent comme un sujet de controverses. Pour des raisons historiques tout d'abord : la plupart des systèmes de vésicules étudiés sont fabriqués à base de phospholipides, en utilisant des procédés assez violents d'extrusion, de sonication ou de traitements chimiques. Les vésicules ainsi obtenues peuvent être stables pendant plusieurs semaines, mais la solution retourne inmanquablement dans son état thermodynamiquement stable : celui d'une phase lamellaire. Des temps caractéristiques extrêmement longs apparaissent également pour les vésicules qui se forment «spontanément». Par exemple, les vésicules faites par des mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques [31, 30] nécessitent une méthode empirique de préparation, particulièrement longue [95, 31]. Les vésicules doivent être chauffées pendant un certain temps afin d'atteindre leur taille d'équilibre et des évolutions de taille sur plusieurs semaines sont mesurées. Il en est de même des vésicules stabilisées par du polymère greffé présentées dans cette étude où il existe des temps caractéristiques de fusion de plusieurs mois.

La structure fermée de ces systèmes est à l'origine de ces propriétés à longs temps caractéristiques. La formation de vésicules conduit en effet à la création d'autant de petits milieux déconnectés qui ne sont pas forcément en équilibre les uns avec les autres ; c'est d'ailleurs une propriété qu'ils partagent avec les organismes vivants. De telles propriétés ont également été observées sur l'organisation aux grandes échelles des phases lamellaires [96] ou deux types de structure de cette phase apparaissent selon la méthode de préparation : en oignons ou en structure plane.

L'étude de la fusion entre vésicules est difficile car celle-ci est conditionnée par plusieurs phénomènes qui interviennent simultanément. De plus, les différentes étapes du processus de formation d'une grosse vésicule à partir de deux petites situées à proximité l'une de l'autre sont mal connues. On ne sait pas par exemple s'il y a préalablement hémifusion des bicouches. Toutefois, et par analogie avec l'adhésion cellulaire, le rapprochement de deux vésicules est une étape préliminaire à leur fusion et peut être étudié. De nombreux travaux ont mesuré les interactions entre membranes de diverses natures chimiques. Par exemple, Israelachvili et col. ont montré en utilisant des machines de force que de fortes interactions répulsives à courtes portées existent dans les systèmes catanioniques, y compris en présence de sel. Il en

est de même dans le cas de membranes décorées par du polymère greffé [95, 97]. (Ces dernières expériences ont également été menées en utilisant la technique du stress osmotique [8]). Pour chacun de ces systèmes, il n'existe pas de minimum local dans l'énergie d'interaction entre membranes, contrairement aux systèmes de phospholipides. L'adhésion et l'agrégation entre vésicules catanioniques et entre vésicules décorées par du polymère sont donc impossibles, ce qui serait une des explications de leur stabilité.

Quelques modèles commencent à rendre compte des mécanismes d'équilibration dans les solutions de vésicules. Ainsi, Golubovitch et col. [98] ont récemment proposé que la fusion des vésicules soit gouvernée par le temps de diffusion pour entrer en contact les unes avec les autres. L'une des situations présentées par ces auteurs consiste à suivre l'évolution au cours du temps d'une solution initialement monodisperse de toutes petites vésicules. L'aire des vésicules augmente initialement linéairement avec le temps selon la relation : $A(t) = A(0) + \Phi_a \Gamma_0 t$, d'où une augmentation en \sqrt{t} du rayon.

2.5 Conclusion.

Pour résumer, l'obtention de vésicules thermodynamiquement stables est possible lorsque la rigidité κ^+ de la membrane est inférieure à $0.7k_B T$ (si $\kappa^+ > 0$, la stabilisation est alors entropique). De telles rigidités peuvent être obtenues avec des systèmes qui remplissent qualitativement les conditions suivantes :

- Une forte courbure spontanée de chaque monocouche qui permet de diminuer $\bar{\kappa}$. Cette courbure spontanée ne doit cependant pas être trop forte, pour ne pas favoriser l'apparition de micelles.
- L'utilisation de systèmes mixtes de tensioactifs de courbures spontanées très différentes et dont la composition peut facilement fluctuer (inclusions facilement compressibles). Les courbures opposées adoptées par les monocouches internes et externes d'une vésicule favorisent une composition différente de ces membranes.

Il est prévu que ces deux conditions soient vérifiées par des membranes décorées par du polymère greffé, le taux de greffage de celui-ci devant toutefois permettre aux chaînes de s'interpénétrer car ces dernières, dans le régime «champignon», n'affectent pas la rigidité des membranes de manière notable (fractions de $k_b T$). Ces systèmes posent toutefois des problèmes

d'équilibration puisque les interactions entre membranes sont rendues répulsives par la présence du polymère.

Chapitre 3

Préparation et caractérisation des vésicules chevelues.

Les polymères greffés sur des bicouches lipidiques commencent à être étudiés du fait de leurs possibles applications thérapeutiques [25]. Pourtant, l'influence du polymère sur les propriétés de rigidité et sur la forme de ces membranes est difficile à tester puisque celles-ci sont pratiquement indéformables sur des échelles de 100 *nm* qui sont justement les tailles des vésicules. C'est pourquoi nous avons étudié des membranes plus flexibles, formées spontanément à partir des divers systèmes de tensioactifs artificiels décrits dans la section 3.1. Pour ces tensioactifs dilués, de petites modifications des propriétés locales des bicouches, telles que des modifications de rigidité, peuvent entraîner une modification des structures sur de grandes échelles de longueur (plusieurs centaines de *nm*). Les effets des polymères greffés sur ces membranes sont alors observables macroscopiquement puisque la stabilisation de phases de micelles ou de vésicules est facilement détectable en raison de leurs propriétés de transparence et de viscosité.

Une simple inspection visuelle n'est pas suffisante pour déterminer les zones de coexistence entre les différentes structures rencontrées, vésicules et micelles ou vésicules et sphérulites car il n'existe pas de séparation de phase entre elles. Une étude plus précise des échantillons doit donc être effectuée en utilisant l'une des techniques de microscopie électronique, de chromatographie d'exclusion ou de diffusion, utilisées habituellement pour caractériser la structure de ces systèmes [6]. Si la microscopie est certainement la mieux adaptée à l'étude de systèmes mal définis et polydisperses, les techniques de diffusion (de la lumière et des neutrons) sont très puissantes lorsque les objets sont monodisperses et que l'on cherche à mesurer leurs grandeurs géométriques telles que taille des vésicules ou épaisseur des membranes.

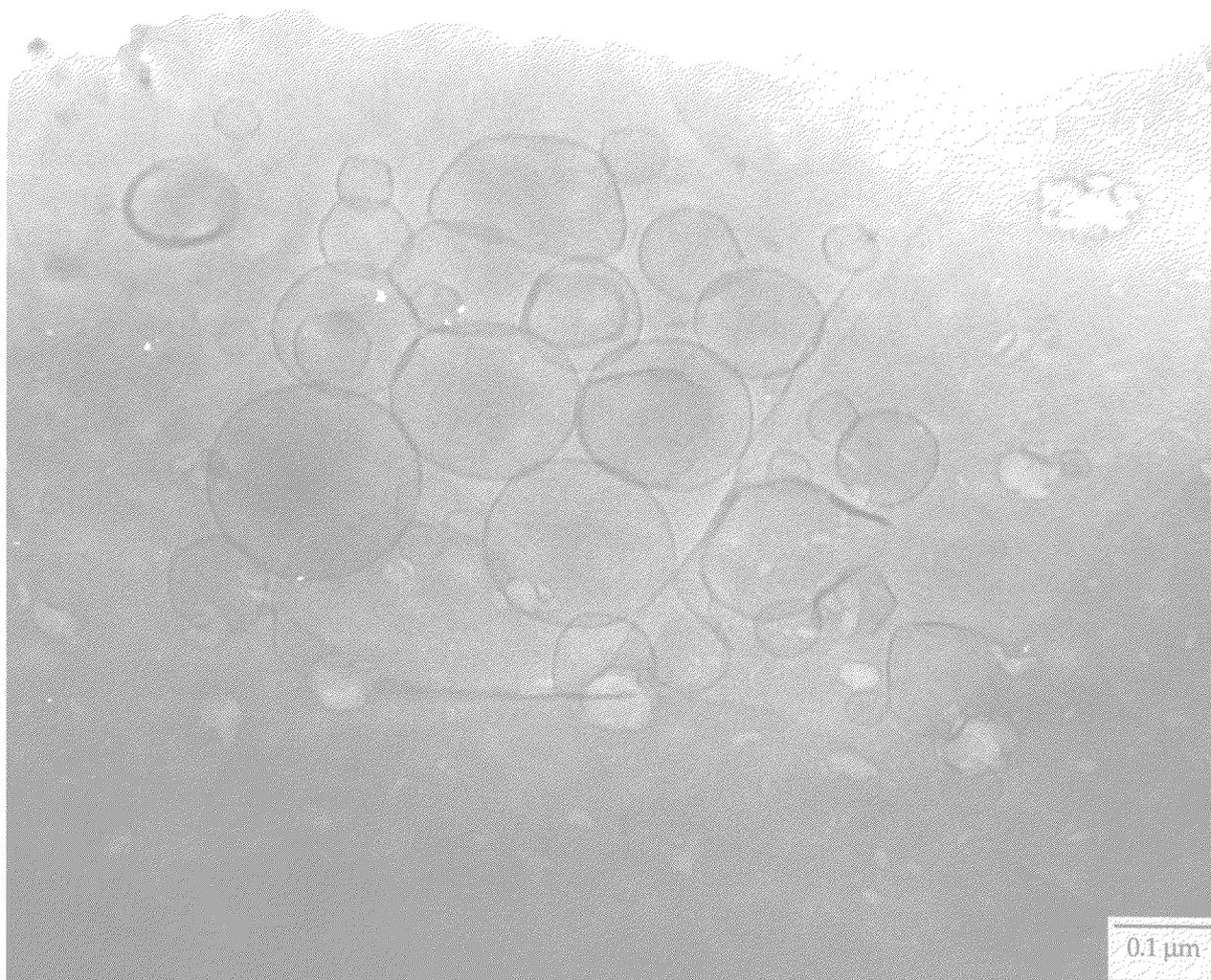


FIG. 3.1 – Vésicules observées par microscopie électronique dans le mélange SDS/dodécanol. $C_{sds} = 0.43\%$, $C_{dodecanol} = 1\%$, $C_{NaCl} = 1\%$ et $T = 40^\circ C$. Clichés obtenus par V. Ponsinet au département de physicochimie du Technion (Haïfa, Israël).

Nous avons initialement tenté de visualiser nos échantillons par cryo-électro-microscopie (Fig.3.1) avec l'aide de V. Ponsinet mais n'avons pas obtenu de résultats reproductibles satisfaisants. Cependant, comme l'un des effets du polymère sur les bicouches de tensioactifs étudiées est de stabiliser la formation de vésicules monodisperses, nous avons donc pu les étudier précisément par diffusion de la lumière et de neutrons. La diffusion de neutrons renseigne également sur la présence d'agrégats à de plus petites échelles tels que des micelles. En outre, disposant des constituants sous leur forme perdeutériée, il nous a été possible de mesurer sélectivement les spectres de tel ou tel composant.

Nous décrivons dans ce chapitre les différents systèmes étudiés, la manière d'obtenir les échantillons, les techniques utilisées, principalement la diffusion des neutrons et de la lumière, et les outils d'analyse développés pour interpréter les spectres de diffusion obtenus.

3.1 Description des constituants.

Les systèmes mixtes étudiés sont formés en ancrant par adsorption sélective un polymère amphiphile sur des bicouches de tensioactifs, obtenues dans l'eau salée à l'équilibre thermodynamique. Nous décrivons ci-dessous les différents constituants utilisés.

Les polymères amphiphiles utilisés. Les polymères amphiphiles employés sont en général constitués de deux blocs : un petit bloc hydrophobe qui vient en principe s'ancrer à l'intérieur de la bicouche de tensioactifs, tandis qu'un bloc hydrophile plus grand que le bloc hydrophobe, reste dans le solvant environnant, l'eau.

Nous avons testé plusieurs types de copolymères. Le premier est un copolymère diblocs Poly-Styrène/PolyÉthylèneGlycol (le PEG constituant la partie hydrophile) qui nous a été donné par A. Jada de Mulhouse. Les masses molaires des différentes parties sont relativement petites ($M_w = 1000/1000$), elles correspondent à 10 monomères hydrophobes, ce qui est suffisant pour ancrer le polymère dans la membrane, et à 25 monomères hydrophiles. Le second copolymère a l'avantage d'être disponible commercialement en grande quantité et d'appartenir à une série homologue de masse moléculaire croissante. Il s'agit de mono-esters de polyéthylène glycol (PEG/Stéarate¹) appelé commercialement Myrj, et qui sont fournis par Sigma. Nous disposons

1. $(CH_2)_{17}CH_3$

des poids moléculaires 1000, 2000 et 4800 (Myrj 59). C'est ce dernier produit, dont chaque molécule contient 100 monomères hydrophiles, que nous avons principalement utilisé. Il est essentiellement constitué de PEG monostéarate mais sa composition précise et la distribution en taille du PEG n'est pas donnée par le fabricant. Il est donc probable que le Myrj 59 possède également une petite fraction de PEG distéarate et de PEG non estérifié, ce qui est souvent le cas dans ce type de composés [99]. Nous avons successivement utilisé deux lots de Myrj 59 et trouvé des résultats reproductibles sur une période de 3 ans. Dilué dans l'eau, le Myrj s'agrège en micelles sphériques (voir section 3.2) mais il n'a pas été possible de mesurer sa très faible concentration micellaire critique.² Nous avons enfin testé un co-polymère triséquencé classique, lui aussi commercial : du PEG-PolyPropylèneGlycol-PEG (Pluronic F108, $M_w = 6500/3250/6500$).

Le PEG est soluble dans l'eau pour des températures inférieures à la température du point de trouble (environ 70° C mais cette température dépend fortement de la masse du polymère et de la salinité), au dessus de laquelle il est totalement insoluble.

Tensioactifs et co-tensioactifs. Nous avons pu greffer le polymère sur des bicouches de compositions variées, permettant ainsi d'élargir les applications possibles de ces systèmes : si les membranes neutres (fabriquées à partir de tensioactif non-ionique) sont biologiquement moins agressives, les membranes électriquement chargées (en particulier positivement) devraient permettre de futures études sur les interactions des membranes avec des polyélectrolytes. Nous avons donc testé plusieurs systèmes de tensioactifs, différents par leur nombre de chaînes aliphatiques (monocaténaire ou bicaténaire), la longueur de ces chaînes et la charge électrique de leur tête polaire.

L'intérêt des tensioactifs bicaténaires est qu'ils peuvent s'employer sans co-tensioactif car leur géométrie favorise directement la formation de bicouches planes ou quasi-planes. Nous avons testé le DDAB³ (cationique) et l'AOT⁴ (anionique) qui forment tous deux des phases lamellaires dans l'eau salée à 2%.

Les tensioactifs monocaténaires présentent l'avantage d'être très courants, mais nécessitent

2. L'intensité diffusée en lumière par les micelles est linéaire avec leur concentration pour des concentrations en polymère aussi faibles que $C_p = 0.005\%$.

3. Bromure de didodécylidiméthylammonium, $[CH_3(CH_2)_{11}]_2N(CH_3)_2Br$

4. Dioctyl sulfosuccinate de sodium

en général l'emploi d'un co-tensioactif pour former des membranes. Nous avons utilisé à cet effet des alcools gras. Trois systèmes ont été testés : le système $C_{12}E_5$ ⁵ (un tensioactif non ionique) /hexanol⁶ /eau salée, et les systèmes SDS⁷ (tensioactif anionique) /décanol⁸ ou octanol⁹. Le remplacement éventuel du SDS par un tensioactif cationique à simple chaîne comme le Bromure de Dodécyl Triméthylammonium¹⁰ a été également essayé avec succès. Les tensioactifs hydrogénés ont été fournis par Aldrich, les tensioactifs deutériés (SDS et Octanol) par Eurisotop.

Comme nous l'avons déjà mentionné, c'est le système SDS/octanol/Myrj 59 qui a servi de support principal à cette étude. Il présente en effet deux avantages par rapport aux autres systèmes possibles (qui sont très nombreux !) : le système sans polymère est déjà très bien connu à la suite des travaux d'Hervé et col. [32] et les molécules de SDS et d'octanol sont disponibles sous leur forme deutériée, ce qui, comme on le verra, permet de simplifier l'étude des structures par diffusion neutronique.

3.2 Préparation et aspect des échantillons

Le diagramme de phase du système SDS/octanol/Myrj 59/eau salée a été étudié dans la zone riche en eau ($\phi_{H_2O} > 97\%$) pour une concentration fixée de sel $C_{NaCl} = 20g/l$ et une température $T = 25\text{ }^\circ C$. La concentration des composants (SDS, octanol, Myrj) est repérée en fraction massique (C_{sds} , $C_{octanol}$, C_p), ce qui signifie en gramme de composant pour 1g d'eau, ou, de manière équivalente en fraction volumique (ϕ_{sds} , $\phi_{octanol}$, ϕ_p) par rapport à l'eau.

Les échantillons de la phase de vésicules du système SDS/octanol/Myrj sont difficiles à préparer directement, en mélangeant simplement les constituants dans l'eau : cela conduit à la formation d'une solution diluée contenant des sphérulites, c'est-à-dire des vésicules multilamelaires en forme d'oignon, qui sont hors d'équilibre et dont la turbidité évolue sur des périodes de plusieurs mois. Notons que des sphérulites sont également rencontrées dans la phase lamellaire de ce système mais ce sont dans ce cas des structures à l'équilibre thermodynamique. Pour

5. Pentaéthylène glycol Monododécyle Ether, $HO(CH_2CH_2O)_5(CH_2)_4CH_3$

6. $CH_3(CH_2)_5OH$

7. Sodium Dodécyle Sulfate, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$

8. $CH_3(CH_2)_9OH$

9. $CH_3(CH_2)_7OH$

10. DTAB, $CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$

éviter la formation de sphérulites dans la zone de vésicules, on peut ajouter progressivement l'octanol et le polymère à des vésicules déjà formées jusqu'à ce que la concentration finale soit atteinte, ou bien nous solubilisons les constituants dans de l'eau pure et, au besoin en chauffant l'échantillon, il ne se forme alors que des micelles. L'échantillon final est alors obtenu en ajoutant un volume égal d'eau salée, de salinité 4%.

Dans les deux cas, le mélange ne contient pas de sphérulites et devient progressivement opalescent. A température ambiante, la turbidité augmente lentement et sature après une période variant entre 1 et 6 mois. L'une des façons d'accélérer ce processus est de chauffer les échantillons. La plupart des échantillons, (par exemple, l'échantillon b sur la figure 4.18), une fois chauffé à 55°C pendant 7 minutes, atteignent le même état (caractérisé par diffusion de lumière ou de neutrons) que l'échantillon de même composition maintenu à 25°C pendant 4 mois. Il apparaît donc que le traitement thermique est une façon de contrôler la fusion entre vésicules. La procédure standard que nous avons utilisée pour préparer les échantillons est la suivante : l'eau salée est ajoutée à la fin à une solution micellaire des composants. Les échantillons sont préparés à 55°C , maintenus à cette température pendant 15 minutes et ramenés à température ambiante pendant au moins une journée avant leur observation. Les échantillons préparés par cette méthode ont une turbidité constante pendant une période d'au moins un mois. Certains d'entre eux ont été observés pendant deux années et sont restés stables.

Les vésicules faites à partir de DDAB et de polymère sont préparées par une méthode analogue. L'obtention de la solution micellaire (sans sel) initiale est toutefois plus difficile puisqu'il faut maintenir les échantillons à une température de 68°C pendant une période d'au moins 1 heure afin que la solution initialement trouble devienne parfaitement transparente. Pour le cas de la solution de micelles à base d'AOT, il est inutile de chauffer.

Les échantillons de la phase éponge sont plus faciles à préparer que ceux de la phase de vésicules. Les constituants sont dans ce cas mélangés directement à l'eau salée (2% en sel) sous agitation par vortex, et placés à l'équilibre en attendant au moins une journée.

Aspect des échantillons. Le premier travail que nous avons effectué a été de tenter de reconnaître les différentes phases en présence. Dans bien des cas on peut appliquer des critères simples que nous décrivons maintenant.

La phase micellaire L_1 est ainsi particulièrement facile à identifier à cause de ses petites

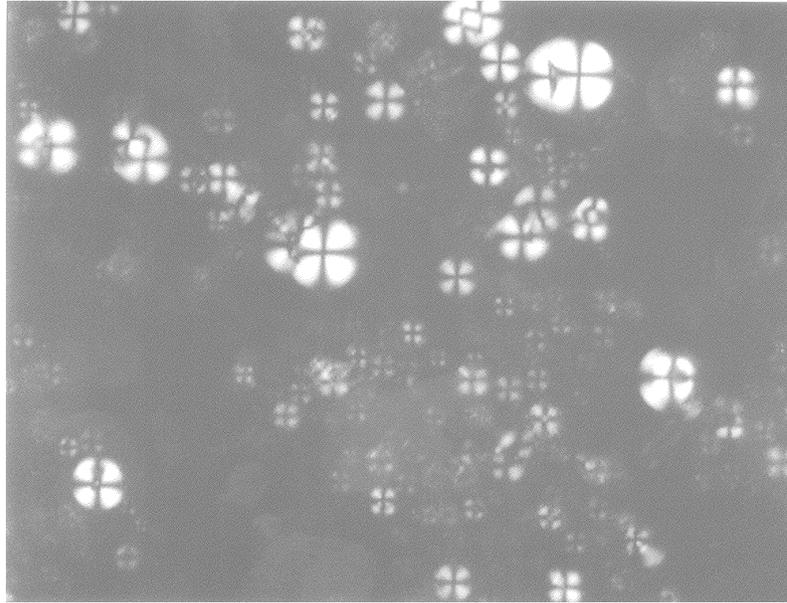


FIG. 3.2 – *Sphérulites en microscopie optique avec polariseurs croisés, la largeur de l'image représente 300 μm*

turbidités et viscosités. La phase lamellaire L_α , quant à elle, peut présenter deux aspects macroscopiques différents selon sa composition. Dans un premier cas à faible taux d'alcool, il apparaît qu'il s'agit en fait d'une assemblée de sphérulites, détectables par microscopie optique. Selon la composition choisie, on peut rencontrer de grosses ou de petites sphérulites. Les grosses sphérulites sédimentent et forment un agrégat macroscopique blanc et visqueux (Fig.3.2), les petites sphérulites, contenant peu de lamelles, forment une suspension diluée mais trouble (Fig.3.3). Dans un second cas à fort taux d'alcool, la phase lamellaire est biréfringente et concentrée en molécules tensioactives. Cette structure est principalement rencontrée lorsque L_α est en équilibre avec la phase éponge. La phase éponge (L_3) est légèrement bleutée et possède une propriété de biréfringence d'écoulement même lorsque le système est très dilué, ce qui permet de la différencier aisément d'une suspension de vésicules. En effet, cette dernière est aussi transparente, bleutée et peu visqueuse mais ne présente pas de biréfringence d'écoulement, excepté parfois lorsque la fraction volumique des vésicules excède 20%. Ajoutons que les vésicules sont invisibles par microscopie optique, sauf les plus grosses dont les motifs de diffraction sont détectables (Fig. 3.4).

Il est impossible de distinguer par observation optique directe une phase de vésicules pure L_4 d'un mélange à l'équilibre de micelles L_1 et de vésicules L_4 , dans la mesure où les micelles



FIG. 3.3 – *Sphérulites en microscopie optique en contraste interférentiel, la largeur de l'image représente 60 μm*

ne sont pas observables dans ce cas. Le recours aux techniques de diffusion de neutron et aux mesures absolues de diffusion de lumière s'avère alors absolument nécessaire (voir section 4.3.1).

3.3 Outils d'analyse des données de diffusion de neutrons.

Les expériences de diffusion des neutrons menées au laboratoire (L.L.B.) nous informent d'abord sur la taille et la polydispersité des vésicules, ainsi que sur d'éventuelles coexistences avec d'autres phases. L'utilisation de la technique de variation des contrastes permet en outre de déterminer précisément la structure des bicouches décorées par le polymère.

Expériences. Le déroulement d'une expérience de diffusion des neutrons aux petits angles a été abondamment décrite et nous ne nous étendrons pas sur ce sujet. Nous précisons simplement que ces expériences ont été effectuées au LLB sur le spectromètre «PACE» en utilisant deux gammes de vecteurs de diffusion : $q(\text{\AA}^{-1}) \in [0.003, 0.03]$ et $q \in [0.01, 0.1]$, que les échantillons sont maintenus dans des cellules en quartz de 2 mm d'épaisseur et que l'intensité diffusée par unité de volume d'échantillon est normalisée à l'échelle absolue (en cm^{-1}) en utilisant comme



FIG. 3.4 – Motifs de diffraction détectés sur des vésicules unilamellaires monodisperses ($C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$, $C_p = 0.8\%$ chauffé 45' à $67^\circ C$), en microscopie optique en contraste interférentiel, la largeur de l'image représente $60\mu m$.

référence la diffusion incohérente de l'eau, procédure dont on ne peut attendre une précision meilleure que 10%.

Les différents contrastes neutroniques utilisés. Nous avons utilisé la possibilité de modifier la composition isotopique des échantillons pour augmenter à volonté le contraste neutronique d'un des constituants et simplifier ainsi l'étude des structures. Nous comparons généralement deux séries d'échantillons en principe chimiquement identiques mais présentant des contrastes neutroniques différents.

Dans la première série, le polymère, le tensioactif et le co-tensioactif ont leur composition isotopique habituelle (hydrogénée) et sont observés dans de l'eau lourde. Tous les constituants contribuent alors à l'intensité diffusée mais cette intensité est principalement dominée par le tensioactif et le co-tensioactif si la concentration en polymère n'est pas trop grande. Nous dirons pour simplifier que ce type d'échantillon a été obtenu en «contraste tensioactif».

Dans la seconde série d'échantillons, seul le polymère garde sa composition isotopique normale alors que les autres composants (SDS, octanol et eau) sont deutériés. Dans ce cas, l'intensité diffusée est principalement due au polymère mais une petite contribution à l'intensité

Composant	n (10^{10}cm^{-2})
D ₂ O	$n_{d_2o} = 6.40$
SDS (Hydrogéné)	$n_{sds} = 0.39$
SDS (Deutérié)	$n_{sdsD} = 6.53$
Octanol (Hydrogéné)	$n_{octanol} = -0.31$
Octanol (Deutérié)	$n_{octanolD} = 6.90$
PEG	$n_p = 0.64$

TAB. 3.1 – Densités de longueur de diffusion neutronique.

provient d'une légère différence de contraste entre la bicouche deutériée et l'eau lourde dont il a été tenu compte. Cette condition est appelée le «contraste polymère». Nous n'avons pas détecté d'effets isotopiques sur la structure du système pour une composition du solvant donnée (D_2O): l'utilisation de tensioactifs deutériés donne par exemple le même rayon de vésicules mesuré par diffusion de la lumière que l'utilisation de tensioactifs hydrogénés.

Les densités de longueur de diffusion des différents composants utilisés sont regroupées dans la table 3.1. Dans la gamme de vecteurs de diffusion utilisés, on supposera que la bicouche hétérogène faite du mélange de tensioactif et de co-tensioactif peut être assimilée à un milieu homogène de fraction volumique $\phi_s = \phi_{sds} + \phi_{octanol}$ et de densité de longueur de diffusion donnée par : $n_s = n_{sds} \frac{\phi_{sds}}{\phi_s} + n_{octanol} \frac{\phi_{octanol}}{\phi_s}$.

Éléments d'analyse des spectres de diffusion des neutrons. L'interprétation des spectres de diffusion d'une structure donnée est rarement directe. On tente d'abord de reconnaître les principaux éléments d'une structure indépendamment d'un modèle précis en utilisant les théorèmes généraux de la diffusion, par exemple ceux relatifs aux lois de puissance caractéristique dans le domaine asymptotique des vecteurs de diffusion, et on vérifie ensuite qu'un modèle précis permet d'ajuster et d'interpréter quantitativement les données. C'est la démarche que nous avons suivie. Dans notre cas, deux facteurs ont considérablement facilité l'interprétation des données :

1) la présence sous-jacente quasi-constante, aussi bien dans la phase de vésicules que dans la phase éponge, avec et sans polymère, d'une structure en bicouche bidimensionnelle qui se traduit dans l'approximation la plus simple par un comportement de l'intensité diffusée en q^{-2} , où q est le vecteur de diffusion. Tout écart à la loi en q^{-2} traduira des écarts à l'image simple d'une bicouche fine et plane : effets d'épaisseur finie, de profil de concentration, de courbure ,

apparition d'autres structures, par exemple des micelles.

2) les différentes échelles de taille caractéristique des systèmes étudiés sont en général très différentes. L'épaisseur de la bicouche de tensioactifs est en général plus petite que celle de la couche de polymère éventuellement greffé, elle-même plus petite que le rayon de courbure caractéristique de la structure à grande échelle, le rayon R des vésicules ou la longueur de corrélation de la phase éponge. Nous avons alors des comportements bien tranchés selon les différentes gammes de vecteurs de diffusion observées. Bien souvent d'ailleurs, la gamme des très petits vecteurs de diffusion $qR \ll 1$, celle où l'on mesurerait le rayon des vésicules et les interactions entre elles, ne sera pas accessible en diffusion des neutrons. La plus grande partie des mesures de diffusion des neutrons se fera donc dans le domaine asymptotique des grands vecteurs de diffusion $qR \gg 1$, où l'on pourra négliger en première approximation les effets de courbure et considérer les bicouches de tensioactifs comme planes. Nous pourrons alors caractériser dans les meilleures conditions la structure de l'interface (épaisseur des bicouches de tensioactifs, profil de concentration en polymère, corrélations entre monomères dans la couche de polymère) à partir du formalisme mis au point pour étudier par diffusion des neutrons les structures de polymères adsorbés ou greffés sur les surfaces solides de matériaux colloïdaux [100]. C'est ce formalisme que nous rappelons ci-dessous et que nous adaptons au cas des bicouches de tensioactifs en commençant par le cas le plus simple, celui où, après ajustement du contraste, on n'observe que le polymère éventuellement greffé sur les bicouches.

Observation en contraste «Polymère». Dans la gamme des grands vecteurs de diffusion, $qR \gg 1$, l'intensité diffusée par une structure plane à l'échelle d'observation est proportionnelle à l'aire de la structure. On peut montrer qu'en «contraste polymère», l'intensité diffusée par le polymère peut s'exprimer comme la somme de deux contributions [100]:

$$I(q) = (n_p - n_{d_2o})^2 \frac{S}{V} (S_{pp}(q) + \tilde{S}_{pp}(q)) \quad (3.1)$$

$\frac{S}{V}$ est la moitié de l'aire de l'interface tensioactif/eau par unité de volume (définie ainsi parce qu'une bicouche a deux cotés). $(n_p - n_{d_2o})^2$ est le facteur de contraste.

Le premier facteur de structure introduit, $S_{pp}(q)$, est la contribution du profil de concentration du polymère $\phi(z)$ et il définit le facteur de structure moyen de la couche de polymère. Par définition $\phi(z)$ est la valeur moyenne de la fraction volumique de polymère à une distance algébrique z du centre de la membrane. $S_{pp}(q)$ est à un facteur près le carré de la transformée

de Fourier du profil de concentration du polymère des deux cotés de la bicouche de tensioactifs :

$$S_{pp}(q) = 2\pi q^{-2} \left| \langle \phi(z) e^{iqz} \rangle_z \right|^2 \quad (3.2)$$

Nous avons utilisé la notation $\langle \rangle_z = \int_{-\infty}^{+\infty} dz$.

Le second facteur de structure de l'équation 3.1, $\tilde{S}_{pp}(q)$, est un facteur de structure de corrélation. C'est, comme à trois dimensions, la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des fluctuations locales de la fraction volumique de polymère autour de sa valeur moyenne $\phi(z)$.

L'importance relative de ces différents termes dépend de la gamme de vecteurs de diffusion et de la concentration surfacique de polymère, exprimée par exemple comme le rapport entre la distance moyenne entre point d'ancrage des chaînes $\Sigma_p^{1/2}$ et le rayon de giration d'une seule chaîne non contrainte R_g , $\Sigma_p^{1/2}/R_g$. On est alors amené à distinguer les deux régimes classiques de concentration, les régimes «dilué» et «semi-dilué», le cas intéressant et donnant lieu à un fort signal étant surtout le second que nous discutons d'abord .

Régime «semi-dilué». Lorsque $\Sigma_p < \pi R_g^2$, les tronçons libres des chaînes greffées sur les membranes s'interpénètrent et forment localement une solution semi-diluée d'homopolymères de compressibilité non nulle. Il apparaît alors que la contribution du terme de fluctuations de concentrations à l'intensité diffusée est négligeable aux plus petits vecteurs de diffusion, dans la limite formelle où q tend vers zéro en respectant la condition $qR \gg 1$. En effet, alors que dans cette limite $S_{pp}(q)$ diverge comme q^{-2} , loi caractéristique de la diffusion par des structures bidimensionnelles, $\tilde{S}_{pp}(q)$ reste fini. $\tilde{S}_{pp}(q)$ peut donc être négligé devant $S_{pp}(q)$. L'hétérogénéité des bicouches de polymère greffé est dans ce cas invisible aux grandes échelles spatiales.

En développant le produit $q^2 I(q)$ en puissance du vecteur de diffusion, dans un esprit analogue à la loi de Guinier tridimensionnelle, nous obtenons alors l'expression suivante

$$q^2 I(q) = 2\pi(n_p - n_{d_2o})^2 \left(\phi_p v_p \frac{2}{\Sigma_p} \right) \left(1 - \frac{(qL)^2}{12} \right) + O(q^4) \quad (3.3)$$

Expression dans laquelle nous avons supposé implicitement que tout le polymère est greffé sur les membranes. Dans ce cas, ϕ_p est la fraction volumique de polymère dans tout l'échantillon. Si v_p est le volume moléculaire d'une seule chaîne et Σ_p l'aire par chaîne, la fraction volumique de polymère est liée à l'aire spécifique de la membrane par la relation :

$$\phi_p = \frac{S}{V} \frac{2v_p}{\Sigma_p} \quad (3.4)$$

Par ailleurs, le paramètre L , analogue au rayon de giration dans la loi de Guinier, est l'épaisseur effective de la bicouche de polymère, définie par :

$$L^2 = 12 \frac{\langle z^2 \phi(z) \rangle_z}{\langle \phi(z) \rangle_z} \quad (3.5)$$

Le coefficient 12 est introduit pour obtenir une comparaison facile avec le cas d'une couche de polymère de profil de concentration constant. L est directement dans ce cas l'épaisseur de la couche. L'expression donnée dans l'équation 3.3 est générale et ne dépend donc pas de la forme précise du profil de densité $\phi(z)$. La seule hypothèse faite est que ce profil est symétrique par rapport au centre de la bicouche (c'est-à-dire $\phi(z) = \phi(-z)$).

De même que la loi de Guinier permet de mesurer la masse et le rayon de giration d'objets polymériques ou colloïdaux, l'expression 3.3 fournit la quantité de polymère greffé et l'épaisseur de la couche. Sa forme mathématique explique pourquoi nous représenterons très souvent la quantité $q^2 I(q)$ ou son logarithme en fonction des différentes variables q , q^2 ou $\log(q)$. Ces représentations permettent de visualiser directement les paramètres évoqués plus haut et de suivre leur variation éventuelle.

Régime «dilué». Pour des aires par chaîne suffisamment grandes, lorsque $\Sigma_p > \pi R_g^2$, les chaînes de polymère restent loin les unes des autres sur la surface de la membrane. On ne peut alors plus raisonner en terme de profil de concentration moyen et le terme de «corrélation» $\tilde{S}_{pp}(q)$ est dominant dans l'intensité diffusée. Si l'on néglige les interactions et les interférences entre les chaînes, l'intensité diffusée devient proportionnelle au facteur de forme d'une seule chaîne de polymère ancrée sur une surface plane. Dans la plupart des cas rencontrés, la gamme des vecteurs d'onde utilisée est restreinte au domaine $qR_g < 4$ à cause de la relative petitesse des macromolécules (rappelons que R_g est le rayon de giration du polymère et que la masse molaire la plus grande est 5000 Dalton. Nous avons mesuré par diffusion de neutrons que le rayon de giration d'une chaîne de cette masse est $R_g = 25\text{Å}$). Les expériences de diffusion des neutrons ne nous permettent alors pas de déterminer précisément la structure interne des chaînes polymériques greffées et nous trouvons que le facteur de forme théorique d'une chaîne gaussienne libre [101] s'ajuste convenablement au spectre expérimental. On vérifiera alors la relation de Debye :

$$I(q) = (n_p - n_{d_2o})^2 \phi_p v_p \frac{2}{(qR_g)^4} \left[\exp\left(- (qR_g)^2\right) - 1 + (qR_g)^2 \right] \quad (3.6)$$

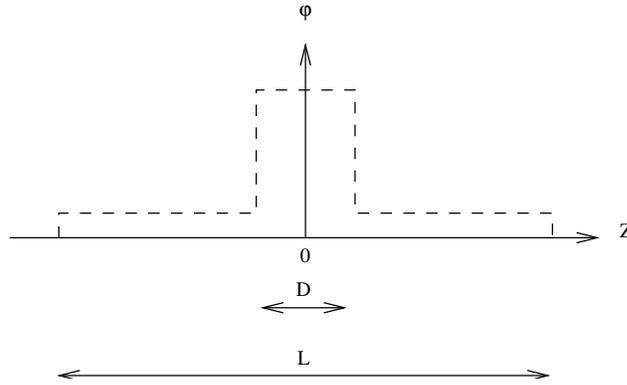


FIG. 3.5 – Profil de densité modèle pour les neutrons.

Observation en «contraste tensioactif». La description de l'intensité diffusée par une bicouche décorée par des polymères greffés, observée sans ajustement de contraste particulier, fait intervenir le même formalisme que celui décrit précédemment, mais il faut bien sûr tenir compte de la contribution de la bicouche de tensioactif elle-même. Comme cette bicouche est en réalité dense, sa contribution n'intervient que dans le terme de profil de concentration moyen : la densité de longueur de diffusion est constante sur toute l'épaisseur D de la membrane. Bien que dans notre cas, le contraste du polymère par rapport à l'eau lourde soit approximativement le même que celui des molécules tensioactives hydrogénées (SDS et Octanol), nous observons que l'intensité diffusée ne dépend pas de manière très sensible de la forme du profil de concentration en polymère $\phi(z)$, car la couche de polymère reste peu dense. Le modèle le plus simple de répartition de la densité de longueur de diffusion à travers la membrane supposée plane est celui de deux créneaux symétriques (Fig.3.5) correspondant respectivement à l'épaisseur D de la membrane de tensioactif et à l'épaisseur L de la couche diffuse de polymère greffé. Ce modèle permettra souvent de décrire les spectres expérimentaux de manière satisfaisante. Pour un tel modèle, l'intensité diffusée peut être calculé analytiquement, nous obtenons :

$$q^2 I(q) = 2\pi \left[(n_s - n_{d_2o}) \left(\frac{\phi_s^2}{S/V} \right)^{1/2} \frac{2}{qD} \sin \left(\frac{qD}{2} \right) + (n_p - n_{d_2o}) \left(\phi_p v_p \frac{2}{\Sigma_p} \right)^{1/2} \frac{2}{qL} \sin \left(\frac{qL}{2} \right) \right]^2 \quad (3.7)$$

Lorsqu'il n'y a pas de polymère greffé ou lorsque la quantité greffée est petite, sa contribution à l'intensité diffusée peut être totalement négligée et le spectre est celui d'une membrane nue,

obtenu en posant $\phi_p = 0$ dans l'équation 3.7:

$$\begin{aligned} q^2 I(q) &= A/2 \left(\frac{2}{qD} \sin \left(\frac{qD}{2} \right) \right)^2 \\ &\simeq A/2 \left(1 - \frac{(qD)^2}{12} \right) \quad \text{pour } qD \ll 1, \text{ avec } \frac{A}{2} = 2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 \frac{\phi_s^2}{S/V} \end{aligned} \quad (3.8)$$

La quantité $A/2$ est la limite asymptotique atteinte aux grands vecteurs de diffusion dans le régime $qR \gg 1$ mais $qD \ll 1$ par le produit $q^2 I(q)$, $I(q)$ étant l'intensité diffusée par une membrane de géométrie quelconque mais d'épaisseur constante. L'expression 3.8 suppose implicitement que toutes les molécules tensioactives dont le fraction volumique est ϕ_s se trouvent dans la membrane. Si cela n'était pas le cas, c'est évidemment la fraction volumique de membrane qui interviendrait dans l'équation 3.8. Comme la répartition de densité à l'intérieur de la membrane est uniforme, la fraction volumique de membrane ϕ_s est proportionnelle au produit de l'aire de la membrane par son épaisseur :

$$\phi_s = \frac{S}{V} D \quad (3.9)$$

On en déduit d'autres expressions de la limite asymptotique $A/2 = 2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 S/V D^2$ ou $A/2 = 2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 \phi_s D$.

Si on connaît la quantité de tensioactif dans la membrane, on peut déduire d'une part l'aire spécifique, S/V , c'est-à-dire finalement l'aire par tête polaire de tensioactif et d'autre part une estimation de l'épaisseur D , que l'on doit comparer à l'épaisseur «de Guinier», déduite de la pente de $q^2 I(q)$ en fonction de q^2 . Si au contraire on connaît D , on peut en déduire la fraction volumique de la membrane. Cette dernière estimation est très utile quand la fraction volumique de membrane est susceptible de varier à cause, par exemple, d'un équilibre membrane-micelles.

Effet de la courbure des membranes sur les spectres. Dans la gamme intermédiaire des vecteurs de diffusion, lorsque le produit qR est de l'ordre de 1, il n'est plus possible de négliger l'influence de la courbure des interfaces sur les spectres. On peut faire une analyse générale de ces effets de courbure [100, 20] mais pour des vésicules petites et sphériques, il suffit de se reporter pour l'exemple à l'expression générale du facteur de forme d'une coquille sphérique très mince :

$$P_{coquille}(q) = \left(\frac{\sin(qR)}{qR} \right)^2 \quad (3.10)$$

On voit que le produit $q^2 P_{coquille}(q)$ oscille autour de sa limite asymptotique $1/2R^2$ et on s'attend à ce que le même phénomène se produise pour les spectres de vésicules réelles. Si les vésicules restent sphériques (ce qui n'est pas une hypothèse évidente) et n'interagissent pas entre elles, on peut calculer l'intensité diffusée totale en prenant la moyenne des intensités diffusées par chaque vésicule individuelle. Si la distribution de taille n'est pas trop large, le produit $q^2 I(q)$ continuera à présenter des oscillations marquées autour de sa limite asymptotique que nous avons noté $A/2$. La position des oscillations et leur périodicité sont liées au rayon moyen des vésicules, l'amplitude des oscillations à leur polydispersité, c'est-à-dire à la largeur de leur distribution de taille.

Une complication supplémentaire provient de l'épaisseur non nulle de la membrane des vésicules, épaisseur qui peut être grande dans le cas où la membrane de tensioactifs est décorée par du polymère. Pour modéliser de façon réaliste l'intensité diffusée dans ce cas, on peut sans difficulté la calculer en considérant un objet dont la distribution de densité radiale est à symétrie sphérique et éventuellement moyenner sur la distribution de taille de cet objet. Cependant, dans notre cas, une autre approche est possible car l'épaisseur et le profil de concentration dans la membrane sont bien définis et fluctuent peu. De plus les effets de courbure sont assez petits dans le domaine de vecteurs de diffusion qui nous intéresse, celui des grands angles. Nous pouvons découpler les effets de taille des effets d'épaisseur de la façon suivante. Nous prenons la valeur moyenne sur les rayons des vésicules en supposant leur membrane infiniment fine et évaluons les effets d'épaisseur finie en supposant la membrane plane, ce qui nous ramène en partie aux cas discutés dans les sections précédentes. L'intensité diffusée est alors donnée par l'expression approchée suivante, valable lorsque le rayon de la vésicule R est beaucoup plus grand que les épaisseurs L et D de la couche de polymère et de celle de tensioactifs :

$$I_{coquille}(q) \simeq 2 \frac{\langle R^2 \sin^2(qR) \rangle_R}{\langle R^2 \rangle_R} I_{plan}(q) \quad (3.11)$$

Les crochets $\langle \rangle_R$ désignent la moyenne prise sur la distribution de taille des vésicules. Par convention, le rayon moyen R est pris au milieu de la bicouche de tensioactif. I_{plan} est l'intensité diffusée d'une bicouche épaisse plane calculée au paragraphe précédent (Eq. 3.3, 3.7 ou 3.8). La comparaison de l'expression approchée 3.11 et d'un calcul exact montre que l'approximation faite est très bonne, même lorsque le rayon et l'épaisseur sont de dimensions comparables.

Le calcul de la valeur moyenne précédente est peu sensible à la forme précise de la fonction

de distribution des rayons. A la fois pour des raisons pratiques (on peut calculer analytiquement l'intensité moyenne) et pour des raisons théoriques (les théories présentées au chapitre 2 prédisent des distribution de ce type), nous avons utilisé une fonction de distribution normalisée du type dit de «Schultz-Flory», produit d'une loi de puissance par une exponentielle décroissante :

$$F(R, \bar{R}, Z) = \left(\frac{Z+1}{\bar{R}} \right)^{(Z+1)} \frac{R^Z}{\Gamma(Z+1)} e^{-(Z+1)R/\bar{R}} \quad (3.12)$$

$\bar{R} = \langle R \rangle_R$ est le rayon moyen et Z est un index de polydispersité relié à l'écart quadratique moyen des rayons par l'équation: $\frac{1}{Z+1} = \frac{\langle R^2 \rangle_R - \bar{R}^2}{\bar{R}^2}$. En ajustant un spectre expérimental à l'équation 3.11, on détermine un rayon moyen et une polydispersité effective. Mentionnons que cette polydispersité effective résulte en principe non seulement des fluctuations de taille, c'est-à-dire de rayon, mais aussi des fluctuations de forme (écarts à la sphéricité) et qu'elle inclut aussi l'effet de résolution de l'appareil. Pour des vésicules de rayon supérieur à 40 nm, les effets de résolution sont dominants en diffusion des neutrons: les spectres oscillent très vite et sont moyennés par la résolution du détecteur. Le rayon moyen et la polydispersité ne peuvent alors pas être mesurés par cette technique et il faut utiliser la diffusion de la lumière. Le problème de la séparation des fluctuations de taille, des fluctuations de forme dans des expériences de diffusion statique de rayonnement est un problème délicat, soluble en principe mais pas en pratique pour des objets en coquille [20]. Il faudra là aussi utiliser les techniques de diffusion de la lumière, mais en mode dynamique, pour obtenir des informations à ce sujet.

3.4 La diffusion de la lumière par les vésicules.

Bien que la technique de diffusion de la lumière soit particulièrement bien adaptée à l'étude des vésicules et apporte des informations intéressantes sur leur taille, leur masse moléculaire et leurs interactions [102, 103, 104], sans parler de sujets plus subtils comme l'ondulation de membranes et les fluctuations de forme, elle reste étonnamment peu utilisée.

Expériences Nos expériences de diffusion de lumière ont été effectuées au laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre mis au point par M. Adam et D. Lairez [105]. Le laser source, de marque Coherent, est à mélange d'ions Argon et Krypton pouvant fournir respectivement les longueurs d'onde $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\lambda = 647 \text{ nm}$. Les échantillons sont contenus dans des cellules

cylindriques de diamètre 8 *mm* immergées dans une chambre remplie de toluène pour l'accord d'indice. L'angle de diffusion entre le faisceau incident et l'axe du détecteur (un photomultiplicateur Malvern) peut varier entre 15° et 150°. L'appareil est utilisé en mode «statique» ou en mode «dynamique».

L'intensité diffusée de manière dite «statique» est simplement la valeur moyenne de l'intensité diffusée à un angle donné au cours du temps, $I(q) = \langle I(q, \tau) \rangle_\tau$, moyenne qui se confond avec la moyenne thermodynamique si le système est à l'équilibre. Cette intensité dépend du vecteur de diffusion q et des caractéristiques de l'échantillon, taille, concentration, indice de réfraction. Elle est normalisée par l'intensité diffusée par un échantillon de benzène dont la valeur théorique est connue, après soustraction éventuelle de la contribution du solvant, dans notre cas l'eau. Il s'avère que dans nos expériences cette contribution a toujours été négligeable.

Les mesures de diffusion «dynamique» de la lumière ont été effectuées en mode d'auto-battement, ce qui signifie que l'intensité diffusée à un angle donné à un instant origine arbitraire τ , $I(q, \tau)$, est corrélée avec celle diffusée au temps $\tau+t$ pour le même angle de diffusion, $I(q, \tau+t)$. On mesure donc la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée

$$\langle I(q, \tau + t)I(q, \tau) \rangle_\tau$$

la mesure s'effectuant pour des valeurs discrètes du temps t . Comme précédemment $\langle \rangle_\tau$ désigne une moyenne au cours du temps se confondant éventuellement avec la moyenne thermodynamique. Cette opération est réalisée par un corrélateur (Malvern) qui possède 256 canaux que l'on peut répartir de différentes façons. La répartition la plus simple est une répartition linéaire utilisée par exemple lorsqu'il s'agit de déterminer uniquement un coefficient de diffusion de translation. Mais, pour l'étude détaillée de fonctions d'autocorrélation complexes, celles associées par exemple à la description de modes internes de polymères ou de membranes ondulantes, une gamme de temps s'étendant sur plusieurs ordres de grandeur est nécessaire. Nous choisissons alors de diviser le corrélateur en 8 sous-corrélateurs, avec des temps d'échantillonnage répartis selon une distribution géométrique de raison 3. La gamme de temps couverte porte alors sur 5 décades.

Préparation spéciale des échantillons pour la diffusion de lumière A cause de problèmes éventuels de diffusion multiple, de présence de poussières parasites, de réflexions, elles aussi pa-

rasites, sur les parois des cellules, il est nécessaire de prendre des précautions particulières de préparation d'échantillons que nous décrivons ici. Ces précautions ne sont d'ailleurs nécessaires que pour les vésicules de très petite ou de très grande taille, respectivement $R < 30nm$ et $R > 100nm$.

Les vésicules de plus petite taille ont un spectre de diffusion relativement plat ($I(15^\circ) \simeq I(150^\circ) + 20\%$) et peu intense, la mesure du spectre aux petits angles peut donc être perturbée par la présence de poussières ou de gros agrégats de tensioactifs (par exemple quelques grosses sphérulites). Bien que ces agrégats puissent être très minoritaires par la fraction de tensioactifs qu'ils contiennent, ils peuvent contribuer beaucoup à l'intensité diffusée. Il est alors nécessaire de filtrer les échantillons. L'utilisation d'un filtre en Téflon de diamètre de pores $0.2 \mu m$ permet effectivement d'éliminer les agrégats tout en ne modifiant pas la taille des vésicules. Cela n'est pas le cas de tous les filtres, certains filtres en Alumine adsorbent le tensioactif et changent la taille des vésicules.

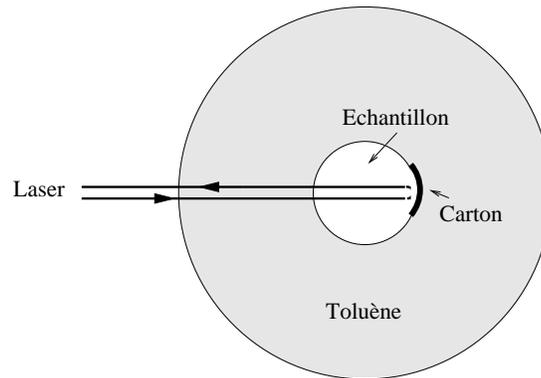


FIG. 3.6 – Représentation schématique de la cellule de diffusion.

Les vésicules de plus grande taille ont, elles, un spectre de diffusion qui décroît beaucoup ($I(15^\circ) = I(150^\circ) \times 15$), et nous avons observé que l'intensité diffusée aux grands angles est contaminée par la réflexion du faisceau laser dans la cellule. La différence d'indice entre le solvant utilisé (l'eau) et le verre de la cellule provoque une réflexion partielle du faisceau lorsque celui-ci sort de la cellule. Cette lumière réfléchie est à son tour diffusée par l'échantillon. L'intensité mesurée pour un angle de diffusion θ est alors donnée par la somme :

$$I_{mes}(\theta) \simeq I_{dif}(\theta) + RI_{dif}(\pi - \theta)$$

où $I_{dif}(\theta)$ serait l'intensité diffusée s'il n'y avait pas de réflexions et R est le coefficient de

réflexion (très inférieur à 1). Si les vésicules sont de petite taille, $I_{dif}(\theta)$ et $I_{dif}(\pi - \theta)$ sont du même ordre de grandeur, et la contribution de la diffusion du faisceau réfléchi à l'intensité mesurée est négligeable. Pour des vésicules de grande taille, $I_{dif}(\pi - \theta)$ est d'un ordre de grandeur supérieur à $I_{dif}(\theta)$ pour $\theta > 100^\circ$ et $RI_{dif}(\pi - \theta)$ ne peut plus être négligé par rapport à $I_{dif}(\theta)$. La solution adoptée a consisté à atténuer la réflexion en plaçant dans la cellule contenant l'échantillon un morceau de carton noir, préalablement lavé, juste avant la zone de réflexion du faisceau (Fig.3.6). Les spectres obtenus ne présentent plus ce phénomène parasite (Fig.3.7) puisqu'en changeant la longueur d'onde de la lumière, on obtient des spectres superposables.

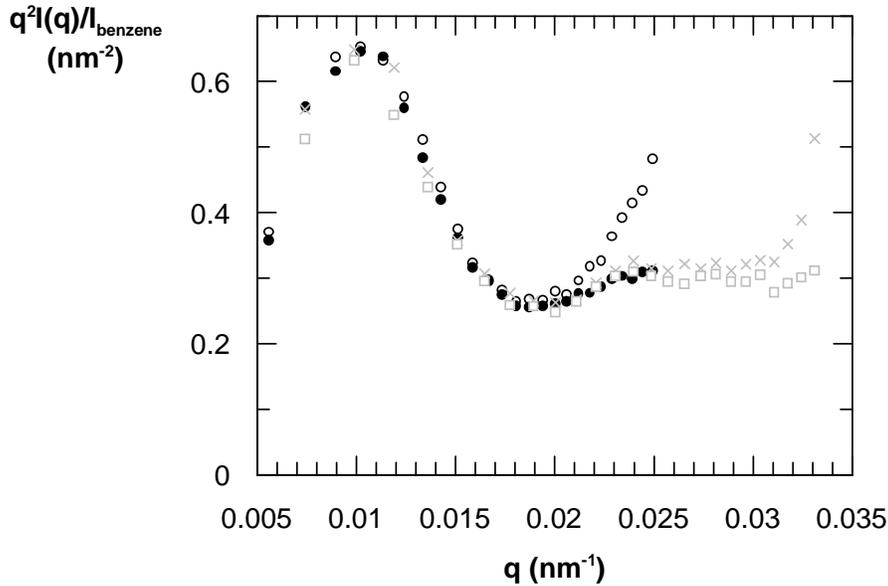


FIG. 3.7 – *Suppression de la diffusion du faisceau réfléchi.* Les mesures ont été réalisées sur un même échantillon (mélange de grosses vésicules et de sphérulites). En noir, $\lambda = 647\text{nm}$ (●) avec carton, (○) sans carton. En gris, $\lambda = 488\text{nm}$ (□) avec carton, (×) sans carton.

Analyse des spectres de diffusion statique de la lumière. L'intensité statique diffusée par une suspension de vésicules donnée $I(q, \phi)$ est mesurée en fonction du vecteur de diffusion q et de la fraction volumique totale ϕ de matière constitutive, incluant le tensioactif et le polymère, $\phi = \phi_{sds} + \phi_{octanol} + \phi_p$.

Nous ajustons en général l'intensité diffusée $I(q, \phi)$ à une loi de Guinier dans le domaine des très petits angles ($qR_g < 1$). Cela nous permet d'obtenir deux quantités intéressantes : la valeur de l'intensité extrapolée à angle de diffusion nul $I(0, \phi)$ et la valeur du rayon de giration

apparent $R_g(\phi)$. On a en effet :

$$I(q, \phi) = I(0, \phi) \exp \frac{-q^2 R_g(\phi)^2}{3} \quad (3.13)$$

Nous pouvons alors extrapoler la valeur du rayon de giration apparent à fraction volumique nulle pour obtenir le rayon géométrique moyen des vésicules, R . Si l'épaisseur de la membrane d'une vésicule est petite devant son rayon, on a en effet $R_g(\phi \rightarrow 0) = R$. Notons que l'effet d'épaisseur finie de la membrane fait en principe que le rayon de giration $R_g(\phi \rightarrow 0)$ est légèrement supérieur à R , mais cet effet est en pratique négligeable dans nos systèmes comme le montre l'évaluation exacte du rayon de giration d'une coquille de rayon R et d'épaisseur L (rappelons que le rayon est pris au milieu de la bicouche) :

$$R_g^2 = \frac{3 (L^4 + 40 L^2 R^2 + 80 R^4)}{20 (L^2 + 12 R^2)} \quad (3.14)$$

On obtient $R_g = 31.5 \text{ nm}$ pour $R = 30 \text{ nm}$ et $L = 15 \text{ nm}$, et $R_g = 110.4$ pour $R = 110 \text{ nm}$ et $L = 15 \text{ nm}$.

En pratique, la fraction volumique minimale en vésicules que nous pouvons atteindre est imposée par l'existence d'une concentration critique d'agrégation en dessous de laquelle les vésicules sont détruites. La concentration en SDS que nous avons utilisé est $C_{sds} = 0.1\%$.

La seconde quantité mesurée, l'intensité diffusée extrapolée à angle nul nous fournit des informations sur la masse des vésicules et leurs interactions. On attend théoriquement [106] :

$$I(0, \phi) = \frac{KM^2 \nu}{\mathcal{R}_b v} \chi(\nu) \quad (3.15)$$

ν est la fraction volumique de vésicules, définie comme le rapport du volume inclus par les vésicules au volume total d'eau. $\chi(\nu)$ est la compressibilité osmotique normalisée de la suspension de vésicules, $\chi(\nu) = \frac{k_b T}{v} \frac{\partial \nu}{\partial \Pi}$, Π la pression osmotique, K la constante optique, \mathcal{R}_b le quotient de Rayleigh du benzène, $v = 4/3\pi R^3$ et M le volume et la masse d'une seule vésicule. Nous observerons que dans le domaine de concentration étudié, les vésicules se comportent comme des sphères dures et nous pourrons évaluer la compressibilité χ de la suspension à partir de l'équation d'état de Carnahan-Starling [107] :

$$\frac{\Pi}{k_b T} = \frac{\nu}{v} \frac{1 + \nu + \nu^2 - \nu^3}{(1 - \nu)^3} \quad (3.16)$$

Analyse des spectres de diffusion dynamique de la lumière. Nous utilisons la technique de diffusion dynamique de la lumière pour atteindre deux objectifs. L'objectif le plus simple consiste à mesurer le coefficient de diffusion de translation des vésicules et à en déduire ce que l'on appelle le rayon hydrodynamique R_h des vésicules, qui fournit une autre estimation de taille à comparer à celle déduites des expériences de diffusion statique. L'objectif plus complexe consiste à mesurer de façon précise le facteur de structure dynamique des vésicules pour tenter d'en déduire des informations sur leurs fluctuations de forme, l'ondulation des membranes et la valeur de leur coefficient de rigidité. La description technique et physique détaillée des problèmes associés fait l'objet du chapitre 5 de ce travail et nous nous restreindrons ici à la discussion élémentaire des mesures de rayon hydrodynamique R_h . Dans les deux cas néanmoins, la relation entre les quantités physiques mesurées et la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée est assurée par le fait que la statistique du champ électrique diffusé $E(q,t)$ est une variable aléatoire de statistique gaussienne. On montre alors que sa fonction d'autocorrélation normalisée :

$$g(q,t) = \frac{\langle \bar{E}(q,t)E(q,0) \rangle}{\langle \bar{E}(q,0)E(q,0) \rangle}$$

peut être déduite de la fonction d'autocorrélation de l'intensité par la relation [108] :

$$\langle I(q,0)I(q,t) \rangle = \langle I(q) \rangle^2 \left(1 + B|g(q,t)|^2 \right)$$

avec $\langle I(q) \rangle = \langle \bar{E}(q,0)E(q,0) \rangle$. \bar{E} est la quantité conjuguée de E et $\langle \rangle$ désigne une moyenne temporelle. B est un facteur expérimental compris entre 0 et 1 qui dépend du nombre d'aires de cohérence détectées par le photomultiplicateur [108].

On montre que pour des particules diluées n'interagissant pas entre elles $|g(q,t)|$ se met sous la forme $|g(q,t)| = \exp(-t/\tau)$ si le vecteur de diffusion est suffisamment petit pour vérifier la condition $qR \ll 1$. Le temps de relaxation τ introduit dans l'expression précédente dépend lui-même du vecteur de diffusion selon la relation : $1/\tau = Dq^2$. D est le coefficient de diffusion de translation des particules, relié à R_h par la loi de Stokes-Einstein : $D = k_b T / 6\pi\eta_{eau}R_h$ (η_{eau} est la viscosité de l'eau à 25°C). Nous pouvons mesurer le rayon hydrodynamique apparent des vésicules en fonction de leur fraction volumique et extrapoler à fraction volumique nulle. On attend alors que $R_h(\phi \rightarrow 0) = R$.

En réalité le rayon hydrodynamique d'une vésicule est plus grand que le rayon moyen R puisqu'il se confond au moins avec le rayon extérieur $R + L/2$ de la vésicule (voir Fig.4.13) et

peut même le dépasser si les vésicules fluctuent beaucoup.

Chapitre 4

Effets de courbure induits par greffage de polymère. Observations expérimentales.

Mélanger dans l'eau un tensioactif usuel comme le SDS et un alcool long servant de co-tensioactif est un moyen étonnamment simple de fabriquer des systèmes de bicouches fluides et fluctuantes. Certains de ces systèmes sont étudiés depuis longtemps [109, 110]. Ainsi que l'ont montré Hargreaves et Deamer [111] en 1978, ils donnent parfois naissance à des structures directement observables au microscope optique, qui ressemblent beaucoup à celles que forment les membranes de phospholipides dans l'eau. Nous en présentons quelques exemples sur les figures 4.1 et 4.2, obtenus au laboratoire avec le système SDS/octanol/eau salée. On peut reconnaître sur les clichés les formes très variées produites habituellement par les phospholipides : vésicules sphériques ou cylindriques ou stomatocytes, mais également des structures plus originales comme des mousses ou des grappes de vésicules multilamellaires. Comme dans les systèmes de lipides, la plupart de ces structures sont multilamellaires et ne sont pas strictement à l'équilibre thermodynamique. Elles sont de plus très difficiles à contrôler. Les observations n'en suggèrent pas moins que ces systèmes «synthétiques» peuvent servir dans certains cas de très bons substituts aux systèmes «naturels» formés par les phospholipides. C'est la raison pour laquelle il nous a paru tentant de les utiliser pour étudier les effets de greffage de polymère.

Comme nous l'avons précisé dans les chapitres 1 et 2, les études effectuées ces dernières années ont montré que de nombreux systèmes chimiques conduisent à la formation spontanée de membranes et qu'on observe très souvent les mêmes comportements et les mêmes séquences de phases. Nous nous sommes fixés sur le système SDS/octanol/eau salée, très bien étudié par

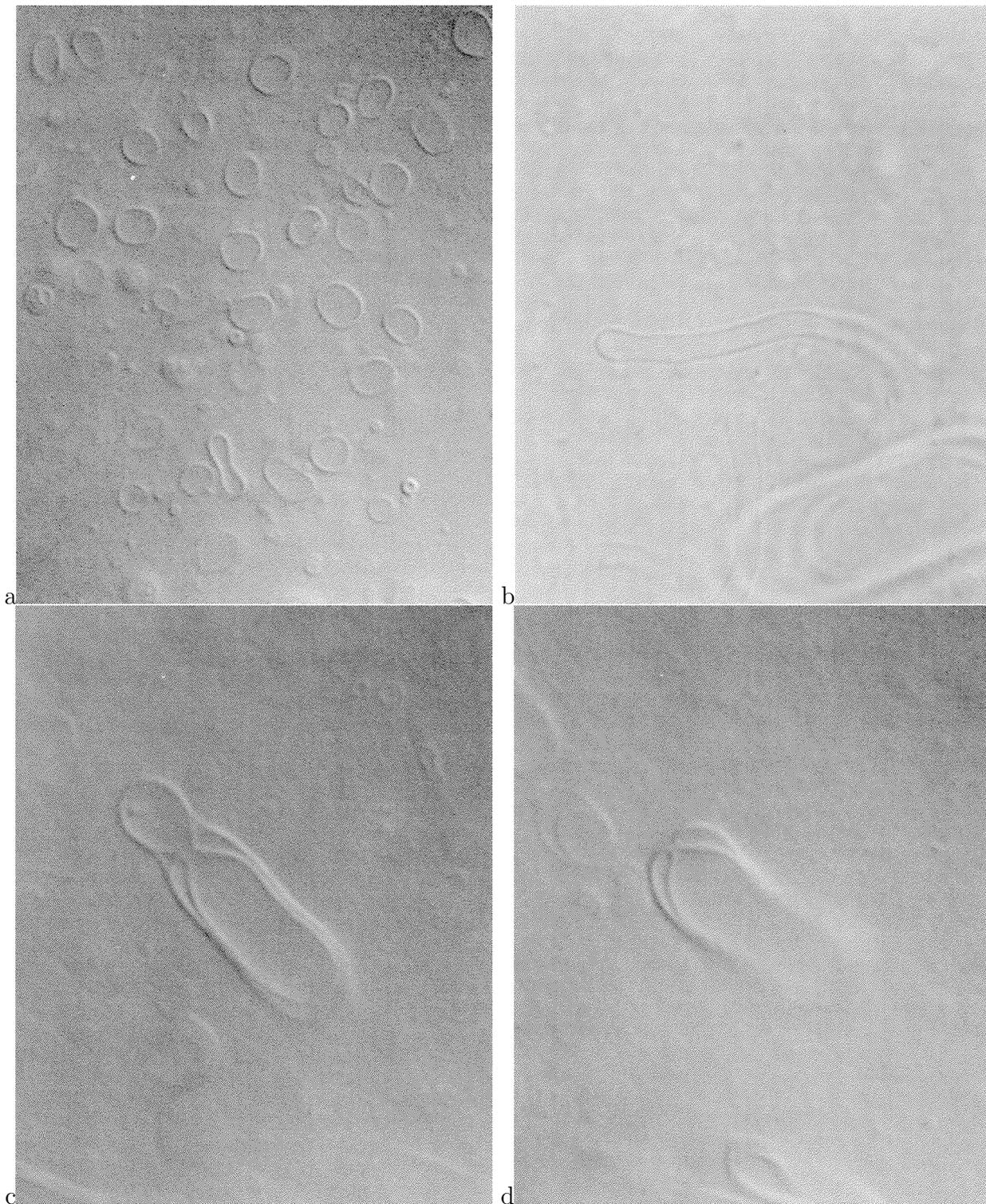


FIG. 4.1 – Photos de microscopie optique en contraste interférentiel. (C_{sds} en %, $\phi_{octanol}$ en %, C_p en %). a : (1, 1.6, 0.9) vésicules + stomatocyte, b : (1, 0.5, 0) tube, c : (0.2, 0.52, 0) formation d'un stomatocyte multilamellaire, d : même stomatocyte 10' plus tard. Hauteur des photos : a,b et c : 60 μm , d : 120 μm .

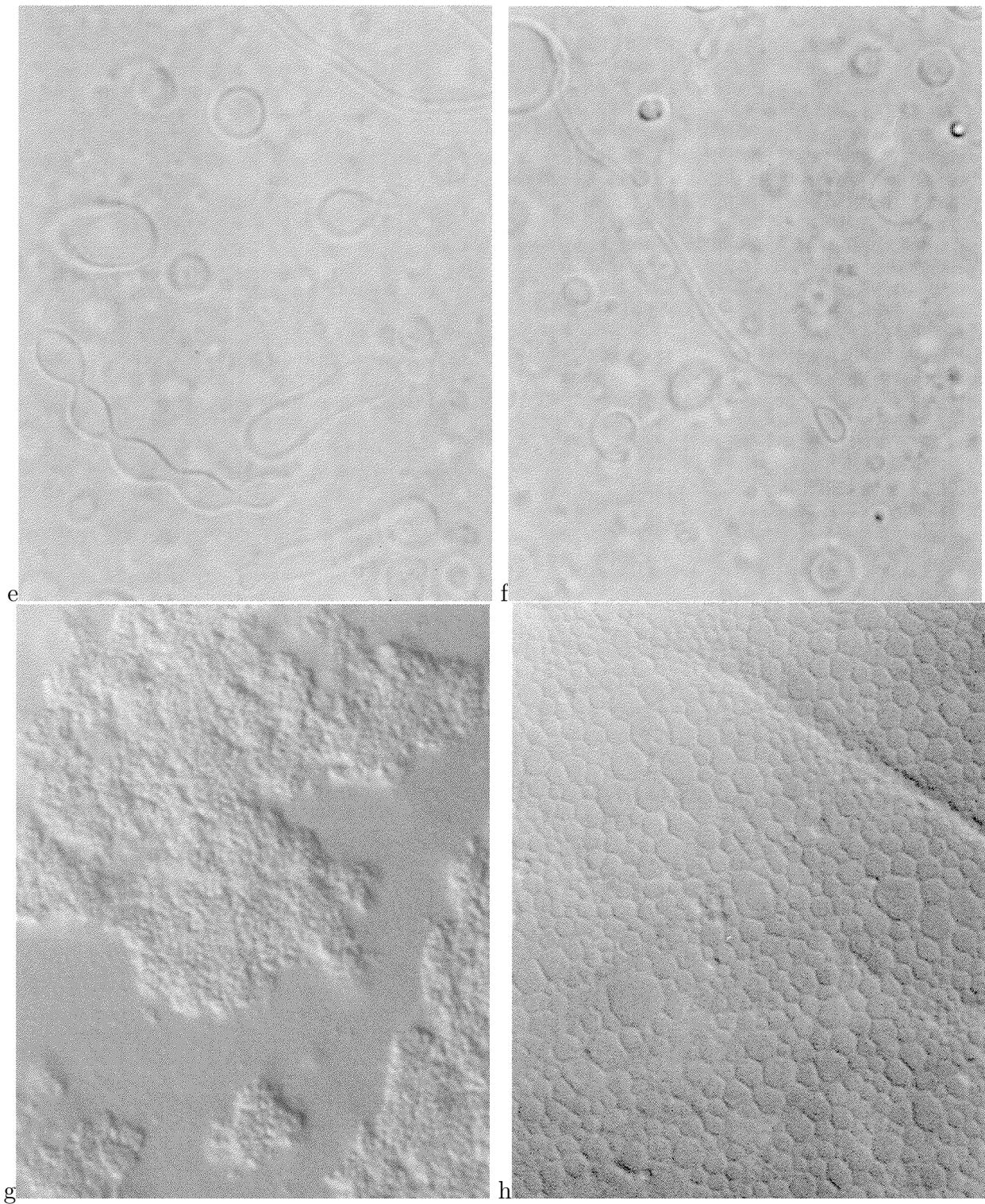


FIG. 4.2 – *e*: $(1, 0.5, 0)$ tube avec ondulations, *f*: $(1, 0.6, 0.25)$ vésicule attachée à un tube par une flagelle, *g*: $(4, 2, 8.8)$ $C_{Nacl} = 3.5\%$ vésicules (probablement multilamellaires) en grappes, *h*: $(0.25, 0.5, 0.25)$ mousse de phase éponge après être passée au vortex. Chaque cellule est une goutte de L_3 qui possède une tension de surface et qui peut être isolée. Hauteur: $60 \mu\text{m}$.

P. Hervé, F. Auguste, F. Nallet, A.-M. Bellocq et D. Roux à Bordeaux [32, 112].

Nous rappelons d'abord les propriétés d'équilibre du système initial sans polymère, nous présentons ensuite les premières observations qualitatives effectuées en ajoutant du polymère au système de vésicules d'Hervé et col. Ces premières observations montrent la diversité des phénomènes induits par le polymère, en particulier la formation de micelles mixtes polymère-tensioactif associée à une destruction partielle de la phase de bicouches, et aussi, pour la fraction de bicouches non détruites, la stabilisation de vésicules sphériques de taille très bien définie.

L'étude détaillée par observation directe et par diffusion des neutrons des différents équilibres entre les phases de micelles, de sphérulites (c'est-à-dire de lamelles courbées) et de vésicules nous permet d'établir le diagramme de phase du système présenté dans la section 4.3.3, et d'isoler une région du diagramme de phase où nous pouvons obtenir des vésicules pures sans micelles détectables. Ces vésicules pures sont recouvertes de polymères et se prêtent bien à l'étude quantitative de la structure de la couche greffée et à l'étude de l'influence des différents paramètres : composition, température et concentration.

4.1 Propriétés d'équilibre du système initial.

Le diagramme de phase du système SDS/octanol/eau salée ($C_{NaCl} = 2\%$) est relativement complexe. Le lecteur intéressé par les limites des différentes phases pourra consulter la référence [112]. Nous nous intéressons ici à la partie très riche en eau (fraction volumique supérieure à 97%), où la concentration totale en tensioactif intervient peu sur la nature des phases observées qui est surtout contrôlée par les fractions relatives de SDS¹ et d'octanol : $\phi_{octanol}/\phi_{sds}$ et où on peut adopter la représentation simplifiée de la figure 4.3. En augmentant progressivement la proportion d'alcool, on observe une succession de phases très classique :

- Sans alcool, les molécules de SDS pures s'agrègent en micelles sphériques qui peuvent incorporer une petite quantité d'octanol, dans la limite où le rapport $\phi_{octanol}/C_{sds}$ reste inférieur à 0.2.
- A plus forte fraction d'octanol, des bicouches se forment et l'on observe une séparation de phase macroscopique entre une phase de micelles et une phase concentrée de sphérulites

1. On néglige ici la concentration micellaire critique (cmc) du SDS ($CMC_{sds} \simeq 0.03\%$) en confondant la concentration totale en SDS et la concentration de SDS formant les agrégats, qui est la seule à fixer la nature de la phase.

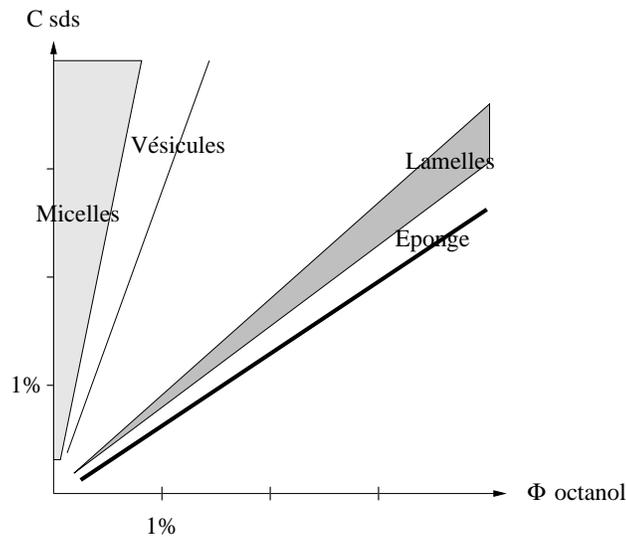


FIG. 4.3 – Diagramme de phase du système SDS/octanol/eau salée sans polymère ($C_{NaCl} = 2\%$), d'après la thèse de F. Auguste [112]. Les domaines monophasiques sont constitués de micelles (L_1), vésicules (L_4 , dans un domaine très étroit), lamelles (L_α) et éponge (L_3). Les zones blanches sont biphasiques : coexistence vésicules/sphérulites de part et d'autre de L_4 , séparation de phase L_α/L_3 entre les phases lamellaires et éponges.

correspondant à la photographie de la figure 3.2. La composition de ces sphérulites est celle d'une phase lamellaire concentrée en SDS qui n'apparaît pas sur le diagramme de phase de la figure 4.3.

- Lorsque la proportion d'octanol est encore augmentée, on rencontre une phase de vésicules unilamellaires appelée L_4 , dont le domaine d'existence est très étroit et se confond pratiquement avec la ligne d'équation $\phi_{octanol}/C_{sds} = 0.35$. Ces vésicules sont très fragiles, c'est-à-dire détruites par de petits changements de composition et de température ou des chocs osmotiques. Les nombreuses tentatives menées pour étudier leur taille et observer leur structure par diffusion de la lumière et par microscopie électronique montrent que ces vésicules sont très polydisperses ; leur taille peut varier ainsi entre 10 et 200nm [32].
- Quand le rapport $\phi_{octanol}/C_{sds}$ dépasse la valeur limite 0.35, des sphérulites diluées se forment et coexistent avec les vésicules. Une image de ces sphérulites a été montrée sur la figure 3.3. Elles correspondent en fait à une des morphologies possibles de la phase lamellaire diluée (L_α) notée «lamelles» sur la droite de la figure 4.3.
- Quand le rapport $\phi_{octanol}/C_{sds}$ atteint ensuite la limite 1.5, on obtient une phase éponge, notée L_3 , dont le domaine d'existence est très étroit comme celui de la phase pure de

vésicules. Pour des proportions d'alcool inférieures à la limite citée, la phase éponge est en équilibre avec la phase lamellaire voisine et il y a séparation macroscopique des deux phases. La phase lamellaire, en haut du tube, est nettement biréfringente et plus concentrée en tensioactif que la phase éponge. Pour des proportions d'alcool supérieures à la limite, il y a au contraire séparation entre la phase L_3 et une phase isotrope très diluée.

La séquence des phases observée (phase de vésicules et phase éponge encadrant une phase lamellaire quand on augmente la proportion de cotensioactif) est maintenant bien expliquée à partir de l'évolution des courbures spontanées des monocouches qui constituent la membrane en fonction de la composition du système [52]. En effet, les molécules de SDS et d'octanol ont des courbures spontanées grandes et de signes opposés² (positive pour le SDS hydrophile, négative pour l'octanol hydrophobe). La courbure spontanée d'une monocouche mixte passe alors continûment d'une valeur positive à une valeur négative lorsqu'on augmente la quantité d'octanol. On déduit de l'équation 2.13 du chapitre 2, reliant rigidité gaussienne et courbure spontanée que la valeur de la rigidité $\bar{\kappa}$ de la bicouche augmente et que les courbures sphériques puis en selle de cheval sont successivement favorisées.

La phase de vésicules est obtenue avec des monocouches de grandes courbures spontanées positives, ce qui explique sa proximité avec la phase de micelles. La forte polydispersité et les grandes tailles observées pour ces vésicules (tailles bien supérieures à l'épaisseur de la membrane) semble indiquer, par comparaison avec les modèles théoriques, qu'elles sont stabilisées entropiquement comme nous l'avons discuté dans la section 2.1 [32, 44].

Le système ternaire SDS/octanol/eau salée permet donc d'explorer les trois types principaux de phases de bicouches (phase lamellaire, phase éponge et vésicules). La variation de la composition des membranes permet de varier leurs paramètres élastiques, en particulier les rigidités κ et surtout $\bar{\kappa}$, très sensibles à la composition. Les rigidités restent toutefois de l'ordre de $k_B T$ et les systèmes sont très fluctuants. L'une des structures stables est la phase de vésicules, stable dans une gamme toutefois très restreinte de composition et de température. Bien que très polydisperses, ces vésicules sont un bon support de départ pour le greffage des polymères.

2. On peut le vérifier dans les systèmes de microémulsions.

4.2 Premières observations

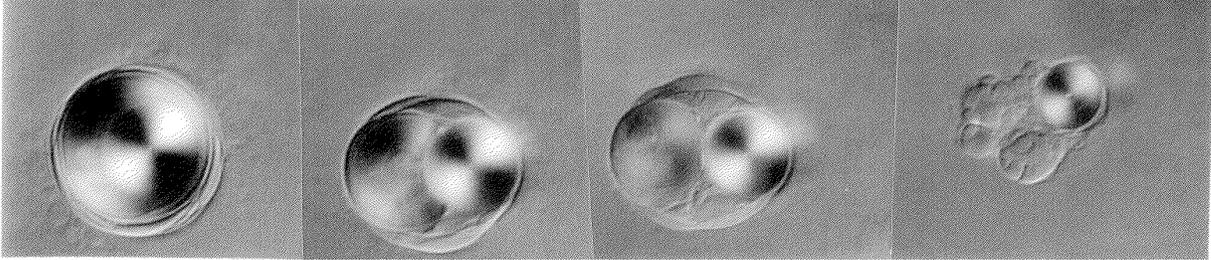


FIG. 4.4 – Ajout de polymère à l'extérieur d'une grosse sphérulite de diamètre $25 \mu\text{m}$ et de composition $C_{sds} = 1\%$ et $\phi_{\text{octanol}} = 0.65\%$. Intervalle de $10'$ entre chaque cliché.

Observations directes. Les toutes premières expériences que nous avons effectuées ont consisté à ajouter à la phase de vésicules (obtenue pour $\phi_{\text{octanol}}/C_{sds} = 0.35$) un peu de notre polymère amphiphile, le Myrj 59, à raison de quelques pour-cent. Le polymère éclaircit la solution jusqu'à la rendre légèrement bleutée, puis totalement transparente. Son effet est encore plus spectaculaire sur une solution de sphérulites puisqu'une solution initialement opaque devient transparente et légèrement diffusante. Au microscope optique, on observe que des sphérulites placées dans une solution contenant du polymère en excès (Fig.4.4) sont détruites au profit de la formation de petits objets, non détectables. Le polymère stabilise donc la formation de structures de petites tailles et détruit la phase lamellaire. Cette action, qui se situe à une échelle nanométrique, peut être plus facilement étudiée par diffusion de neutrons.

Observations par diffusion des neutrons. Nous avons mesuré par diffusion de neutrons en «contraste tensioactif» (contraste dans lequel l'eau seule est deutériée) les spectres d'un échantillon de vésicules pures, obtenues pour $\phi_{\text{octanol}}/C_{sds} = 0.35$, dans lequel on ajoute des quantités croissantes de polymère. Les différents spectres sont représentés sur les figures 4.5 et 4.6. La composition des échantillons est donnée dans la légende de la figure 4.5. Les différents échantillons décrits ici sont représentés par les point «j» et «i» du diagramme de phase SDS/octanol/Myrj que nous présenterons sous sa forme définitive dans la partie 4.3, figure 4.18.

Pour l'échantillon sans polymère (obtenu donc pour le rapport critique $\phi_{\text{octanol}}/C_{sds} = 0.35$), nous observons que le produit $q^2 I(q)$ est constant aux plus petits vecteurs de diffusion observés

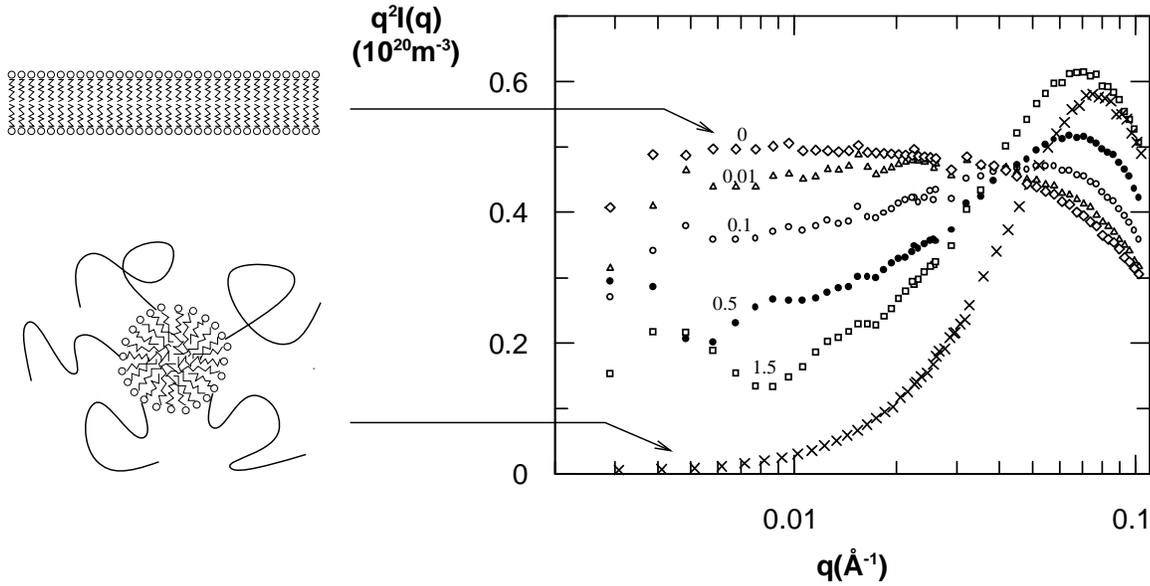


FIG. 4.5 – Ajout de polymère à une solution de vésicules nues, de composition $C_{sds} = 1\%$, $\phi_{octanol} = 0.35\%$ («*contraste tensioactif*»). Les différentes concentrations en polymère sont (\diamond) $C_p = 0\%$, (\triangle) $C_p = 0.01\%$, (\circ) 0.1% , (\bullet) 0.5% , (\square) 1.5% . Un spectre typique d'une micelle mixte polymère/tensioactif est également reporté (\times): $C_{sds} = 1\%$, $\phi_{octanol} = 0.2\%$, $C_p = 1.4\%$

($3 \cdot 10^{-3} < q < 2 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$), ce qui est caractéristique de la diffusion par un objet bidimensionnel quasi-plan, ici la bicouche de SDS et d'alcool. La hauteur de ce plateau est proportionnelle à l'aire par unité de volume de la membrane (notée S/V), donc à la fraction de volume occupée par celle-ci. En gardant les notations de l'équation 3.8 du chapitre 3, nous appelons $A/2$ cette hauteur de plateau, évaluée en $\text{Å}^{-2} \text{cm}^{-1}$ ou en m^{-3} . Aux plus grands vecteurs de diffusion ($q > 2 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$) le produit $q^2 I(q)$ n'est plus constant mais décroît légèrement. Cela est dû à l'effet d'épaisseur finie de la membrane et illustre l'expression 3.8 rappelée ci-dessous

$$q^2 I(q) = A/2 \left(1 - \frac{(qD)^2}{12} \right) \quad \text{avec} \quad \frac{A}{2} = 2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 \frac{S}{V} D^2$$

Par ajustement, (fig. 4.6, points en losange), on obtient $A/2 = 0.5 \pm 0.1 \cdot 10^{20} \text{m}^{-3}$ et $D = 20 \text{Å}$ et on en déduit $S/V = 5.1 \cdot 10^6 \text{m}^{-1}$ soit $5.1 \text{m}^2/\text{cm}^3$, d'où l'on tire finalement l'aire par tête polaire de molécule amphiphile (SDS+octanol) $\Sigma = 30 \text{Å}^2$. Cette valeur est tout à fait classique et nous permet de vérifier deux points : d'une part, la normalisation de l'intensité diffusée semble correcte, d'autre part, toutes les molécules amphiphiles dans l'échantillon appartiennent aux bicouches des vésicules.

Par contre, nous voyons que lorsqu'une petite quantité de polymère est ajoutée aux vésicules

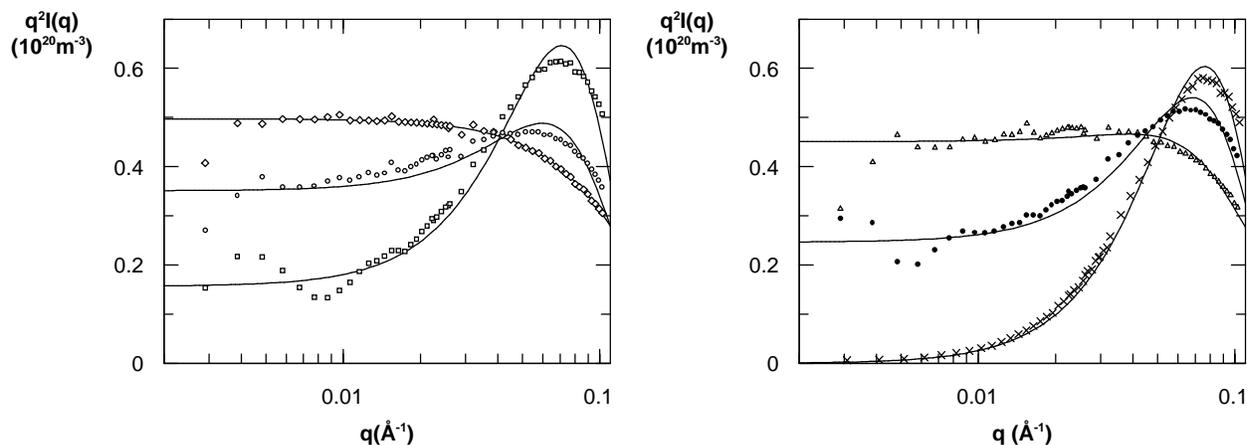


FIG. 4.6 – Spectres identiques à ceux de la figure 4.5, ajustés à une combinaison linéaire des facteurs de forme de boule pleine et de membranes nues (Eq.4.2).

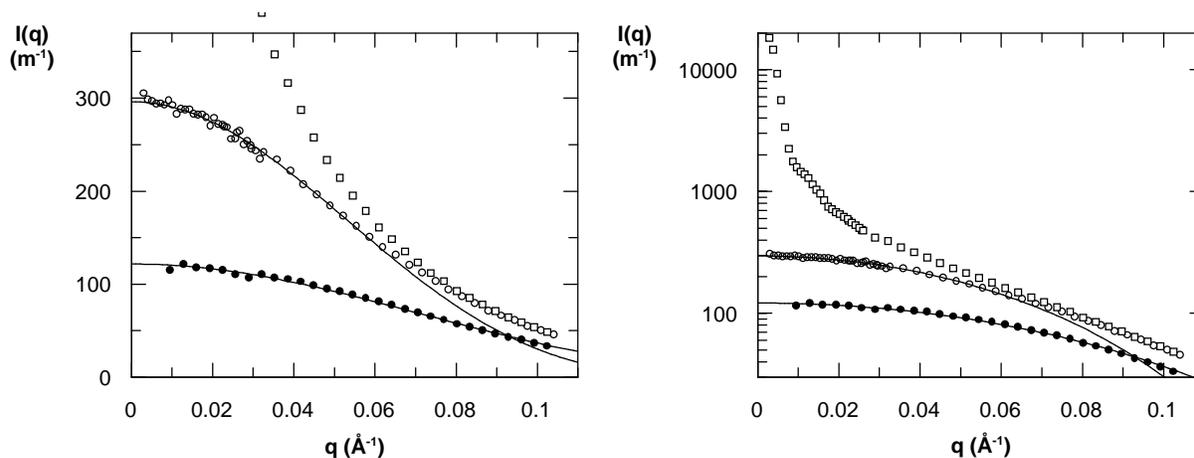


FIG. 4.7 – Spectres de micelles en contraste «tensioactifs» dans la représentation $I(q)$ en fonction de q , et en représentation semi-logarithmique. (●) SDS pur : $C_{sds} = 1\%$, (○) micelle mixte $C_{sds} = 1\%$, $\phi_{octanol} = 0.2\%$ et $C_p = 1.4\%$. Par comparaison, le spectre d'un équilibre membrane/micelle est également représenté (□) $C_{sds} = 1\%$, $\phi_{octanol} = 0.35\%$, $C_p = 1.5\%$.

initiales, la hauteur du plateau de $q^2 I(q)$ diminue alors que la concentration en SDS et en octanol reste constante. Cela implique nécessairement qu'une partie des bicouches ont été détruites.

On constate de plus que l'allure des spectres aux grands vecteurs de diffusion ($q > 0.03 \text{Å}^{-1}$) est modifiée. Le produit $q^2 I(q)$ n'est plus une fonction décroissante de q mais présente une bosse très nette au voisinage de la valeur $q = 0.07 \text{Å}^{-1}$, correspondant à une échelle spatiale $1/q$ d'une à deux dizaines d' Å^{-1} . Cela signifie que de petites structures, dont l'échelle est comprise entre 10 et 30 Å , apparaissent dans le système. En comparant les spectres expérimentaux avec des spectres de micelles mixtes SDS/octanol/Myrj, dont un exemple est donné sur la figure 4.6, nous constatons qu'un spectre de micelles peut rendre compte de l'évolution de l'intensité diffusée aux grands angles.

Le spectre de micelles de SDS pur dans l'eau salée à 2% et celui de micelles mixtes SDS/octanol/Myrj (dont la composition est celle de l'échantillon de la figure 4.6, composition correspondant au point noté «h» sur le diagramme de phase définitif de la figure 4.18) sont représentés sur la figure 4.7 en coordonnées linéaires et semi-logarithmiques, en parallèle avec le spectre d'un échantillon contenant un mélange de vésicules et de micelles. Nous observons que dans le contraste choisi (eau lourde, molécules amphiphiles hydrogénées) l'intensité diffusée par les micelles est surtout dominée par leur densité. Les deux spectres de micelles sont en effet bien décrits par le facteur de forme de sphères pleines de rayon r (correspondant aux lignes continues de la figure 4.7) :

$$P(q) = \left(\frac{3}{(qr)^3} [\sin(qr) - qr \cos(qr)] \right)^2 \quad (4.1)$$

Les rayons mesurés pour les deux échantillons sont très proches, $r = 2.4 \text{ nm}$ et $r = 2.6 \text{ nm}$ pour le SDS pur et l'échantillon mixte, ce qui confirme a posteriori la faible influence du polymère sur la forme des spectres. La différence d'intensité entre les deux échantillons est seulement due à la différence de concentration en octanol et en polymère.

Si nous négligeons les interactions entre vésicules et micelles, nous pouvons tenter d'interpréter quantitativement les variations de l'intensité diffusée aux grands angles par les échantillons en supposant qu'elles résultent des contributions indépendantes des vésicules et des micelles. Nous pouvons espérer en tirer la proportion relative des différents types d'agrégats. En nous limitant au domaine des grands vecteurs de diffusion où nous pouvons supposer les membranes plates, nous utilisons comme expression théorique de l'intensité diffusée une combinaison linéaire

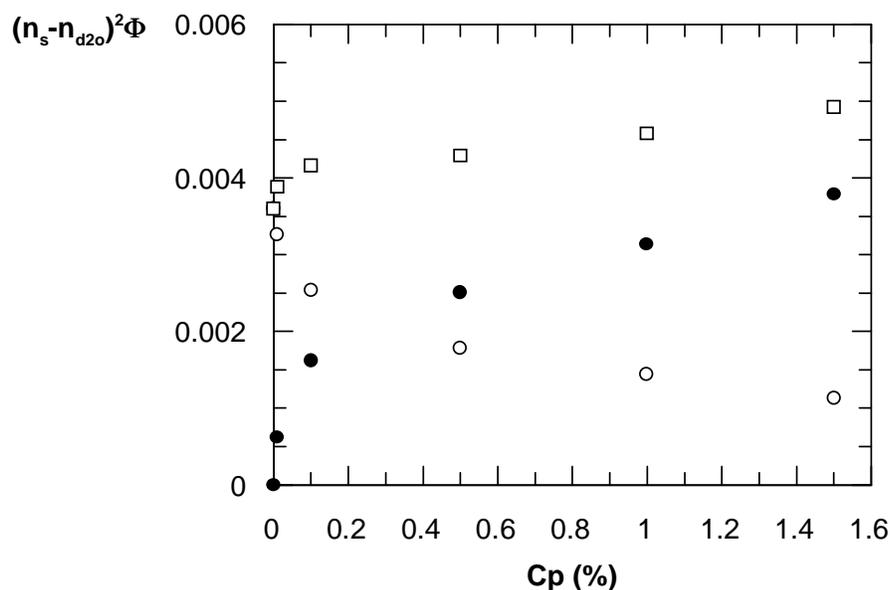


FIG. 4.8 – Résultat des ajustements réalisés sur la figure 4.6. (o) $(n_s - n_{d2o})^2 \phi_{membrane}$, (•) $(n_s - n_{d2o})^2 \phi_{micelle}$ et (□) $(n_s - n_{d2o})^2 (\phi_{micelle} + \phi_{membrane})$ somme de ces deux quantités.

des facteurs de forme de membranes nues d'épaisseur D et de sphères pleines de rayon r :

$$I(q) = [(n_s - n_{d2o})^2 \phi_{membrane}] \left[\frac{2\pi D}{q^2} \left(\frac{2}{qD} \sin \frac{qD}{2} \right)^2 \right] + [(n_s - n_{d2o})^2 \phi_{micelles}] \left[\frac{4}{3} \pi r^3 P(q) \right] \quad (4.2)$$

$P(q)$ est donné par l'équation 4.1, $\phi_{membrane}$ et $\phi_{micelles}$ désignent les fractions volumiques de tensioactif agrégé sous forme de membrane ou de micelles. L'ajustement est réalisé en laissant ces deux paramètres ainsi que r fluctuer, l'épaisseur des membranes est fixée à 2 nm. Notons que nous négligeons ainsi a priori la contribution des chaînes de polymère à l'intensité diffusée, qu'ils se trouvent sur les bicouches ou sur les micelles. Nous avons vérifié ce second point sur les spectres de micelles pures, nous vérifierons le premier en étudiant l'intensité diffusée par des vésicules sans micelles, dans la suite de ce chapitre. Les résultats de la figure 4.6 montrent que l'équation 4.2 permet de décrire correctement les résultats expérimentaux. Nous constatons que le rayon des micelles estimé par l'ajustement varie très peu entre 26 Å et 28 Å, en accord avec les mesures sur les micelles pures.

Nous avons de plus reporté sur la figure 4.8 les variations à un facteur numérique constant près des fractions volumiques de chaque type d'agrégats, micelles ou membranes, en fonction de la concentration en polymère. Nous observons bien que la quantité de matière agrégée sous

forme de membrane diminue conjointement avec l'augmentation de la quantité de matière sous forme de micelles, la somme des deux augmentant très légèrement³ avec C_p . La variation de ces quantités est très rapide pour les plus petites concentrations en polymère. Cela signifie qu'il est impossible de greffer une quantité finie de polymère sur une bicouche dont la composition en SDS et en octanol est dans le rapport $\phi_{octanol}/C_{sds} = 0.35$ sans détruire une partie des membranes. Pour obtenir des vésicules avec du polymère et sans micelles, il faudra donc partir d'une autre composition que la composition d'équilibre en l'absence de polymère, déterminée par Hervé.

Nous savons d'après les travaux théoriques de D. Andelman que la transition membranes/micelles est en principe une transition du premier ordre [71]. Les compositions chimiques des deux types d'agrégats sont donc différentes. Comme le polymère détruit les bicouches, on peut s'attendre à ce que le polymère aille préférentiellement sur les micelles et peu sur les membranes. On aurait donc des micelles plus riches en polymères que les membranes, ce qui implique que les lignes de coexistence entre vésicules et micelles dans le diagramme de phase soient très inclinées vers les fortes concentrations en polymère.

Nous pouvons encadrer en ordre de grandeur la composition des micelles en supposant qu'elles incorporent tout le polymère (nous reviendrons plus quantitativement sur cette question dans la partie suivante). Il suffit alors de connaître la quantité relative de tensioactif dans les micelles, qui se déduit de l'ajustement de l'équation 4.2 ou de la valeur $A/2$ des plateaux en $q^2 I(q)$ de l'intensité diffusée. Par exemple pour les deux concentrations en polymère $C_p = 0\%$ et 0.1% , nous mesurons respectivement $A/2 = 0.5 \pm 0.05$ et $0.36 \pm 0.05 10^{20} m^{-3}$ à quoi correspondent des fractions volumiques de tensioactifs agrégés dans les membranes égales respectivement à 1.2% (valeur initiale totale dans l'échantillon, incluant le SDS et l'octanol) et 1% . Pour 0.1% de polymère, la fraction volumique de tensioactifs agrégés en micelles atteint donc 0.2% et le rapport ϕ_p/ϕ_s dans les micelles est de l'ordre de 0.5 , à comparer au rapport total de 0.1% de polymère pour 1.2% de tensioactif, soit un rapport ϕ_p/ϕ_s moyen de 0.08 .

La variation du plateau n'est pas la seule observation que l'on peut faire sur les spectres de la figure 4.5. On note également que les spectres obtenus pour les plus grandes concentrations en polymère (en particulier pour l'échantillon de composition $C_{sds} = 1\%$, $\phi_{octanol} = 0.35\%$, $C_p = 1.5\%$) présentent des oscillations aux petits vecteurs de diffusion, ce qui n'est pas le cas

3. Cette augmentation provient probablement de la contribution du polymère à l'intensité totale.

pour les échantillons sans polymère. Ces oscillations indiquent que les membranes initialement planes ont formé des objets de taille bien définie, fluctuant peu. Nous montrerons dans les sections 4.4 et 4.5 qu'il s'agit bien de vésicules et nous étudierons leur distribution de taille.

A partir de nos observations par diffusion des neutrons en contraste tensioactif où nous distinguons mal le polymère, nous concluons que deux effets structuraux peuvent être observés lorsque l'on veut greffer du polymère sur les vésicules de SDS et d'octanol : une possible destruction des bicouches associée à la formation de micelles, en même temps que la transformation des vésicules polydisperses en petites vésicules monodisperses. Nous analysons séparément chacun de ces effets dans les parties suivantes. Nous montrerons en particulier qu'il est possible d'obtenir des vésicules mixtes sans micelles qui seront les systèmes privilégiés de nos études.

4.3 Etude des équilibres vésicules-micelles et vésicules-sphérulites.

4.3.1 L'équilibre vésicules/micelles.

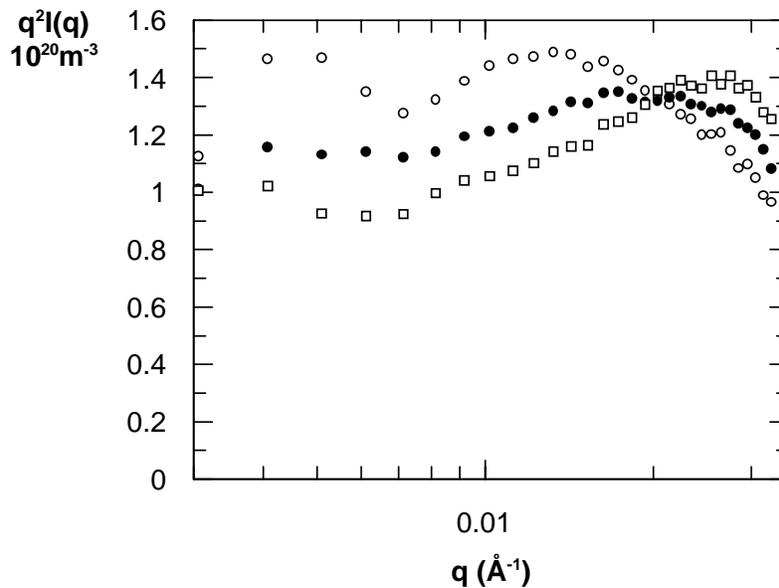


FIG. 4.9 – Ajout de polymère sur des vésicules de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 1.1\%$ et $C_p = 1.6\%$ («contraste tensioactif»). Les concentrations totales en polymère sont (○) $C_p = 1.6\%$, (●) 2% , (◻) 2.4% .

Si l'étude des échantillons par diffusion des neutrons en contraste «tensioactif» permet de bien distinguer les structures membranaires des structures micellaires, elle ne permet pas d'étudier précisément la localisation et le partage du polymère entre micelles et membranes et de déterminer la quantité de polymère greffé sur les différentes structures. Pour cela, il nous faut «visualiser» directement le polymère en utilisant le contraste neutronique adéquat décrit au chapitre 3 sous le nom de contraste «polymère». Il s'agit, rappelons le, de perdeutérier tous les constituants sauf le polymère.

L'un des paramètres les plus intéressants à déterminer est la quantité maximale de polymère que l'on peut greffer sur une membrane de composition donnée. Nous allons traiter en détail le cas d'un échantillon de composition $C_{sds} = 0.5\%$ et $\phi_{octanol} = 1.1\%$. Nous verrons que le choix de cette composition permet d'obtenir une grande quantité de polymère greffé sur les vésicules. Bien qu'ayant exploré toute la gamme de concentration en polymère entre 0 et 2.4%, nous ne décrivons ici que les expériences effectuées au voisinage du seuil de saturation des membranes en polymères et au delà, ce qui correspond à des concentrations en polymère C_p supérieure à 1.6%. Nous étudierons ensuite l'influence de la teneur en octanol sur le taux de greffage.

Échantillon au seuil de saturation en polymère. L'ensemble des spectres de diffusion de neutron de la série étudiée est tracé dans différentes représentations sur les figures 4.9 et 4.10. Nous nous concentrons pour le moment sur les courbes en cercles vides (\circ) qui appartiennent à l'échantillon de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 1.1\%$ et $C_p = 1.6\%$, observé en contraste «tensioactif» sur la figure 4.9 et en contraste «polymère» sur la figure 4.10. Cet échantillon riche en polymère et en octanol correspond au point «e» du diagramme de phase de la figure 4.18.

Nous vérifions d'abord sur le spectre en contraste «tensioactif» (figure 4.9) que l'échantillon contient bien des vésicules : nous observons le plateau caractéristique autour duquel oscille le produit $q^2 I^H(q)$. Nous vérifions ensuite sur le spectre en contraste polymère (figure 4.10) que les bicouches de vésicules sont bien recouvertes de polymères : l'intensité diffusée par le polymère révèle, elle aussi, un plateau et des oscillations dans la représentation $q^2 I^D(q)$ fonction de q . La représentation de «Guinier» interfaciale $\ln(q^2 I^D(q))$ fonction de q^2 , définie au chapitre précédent, est bien linéaire et nous permet d'obtenir la valeur extrapolée à l'origine du produit $q^2 I^D(q)$ ainsi qu'une valeur de l'épaisseur effective de la couche de polymère L , ici 130Å.

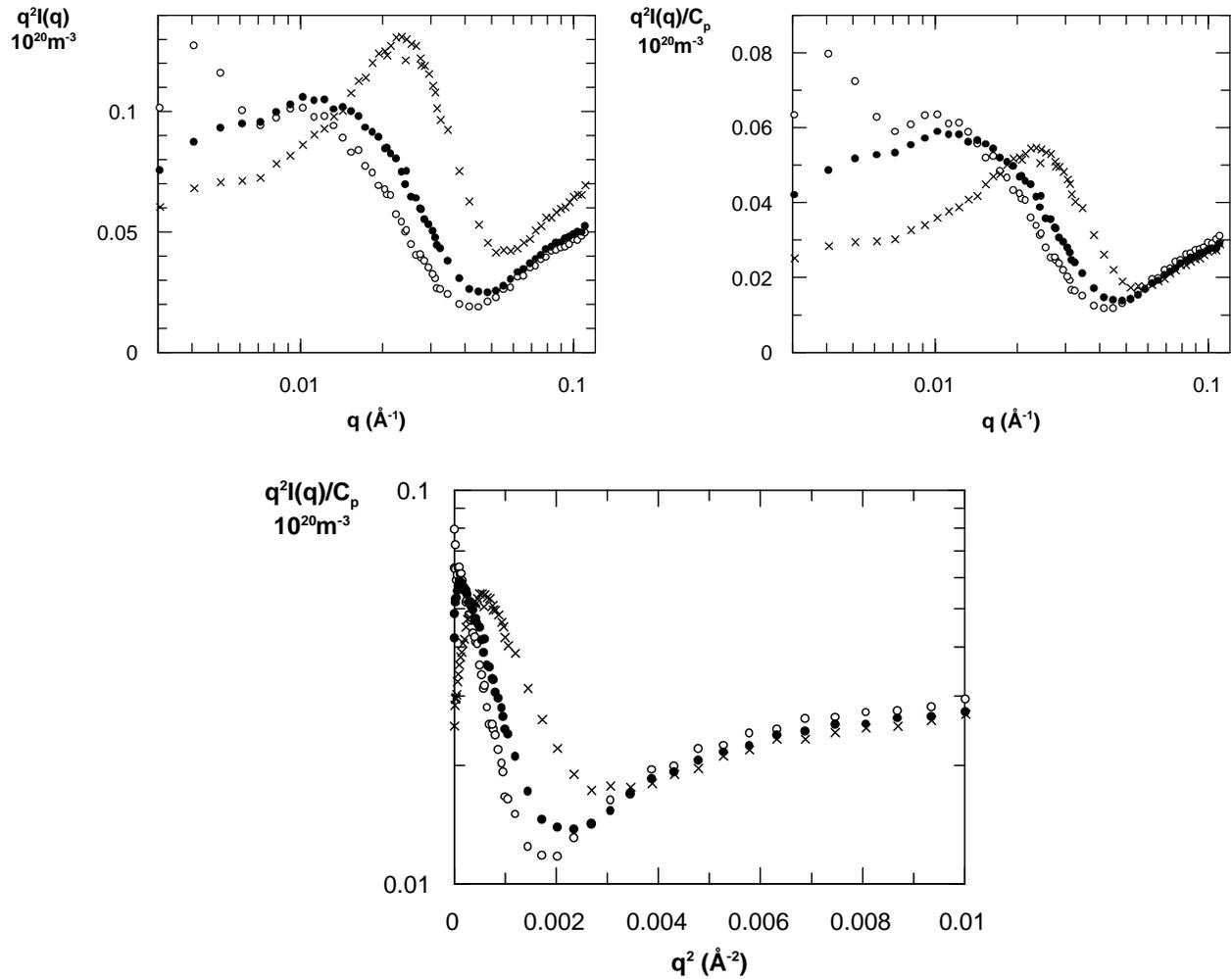


FIG. 4.10 – Ajout de polymère sur des vésicules de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{\text{octanol}} = 1.1\%$ et $C_p = 1.6\%$ («contraste polymère»). Les concentrations totales en polymère sont (\circ) $C_p = 1.6\%$, (\bullet) 1.8% , (\times) 2.4% . Les différentes représentations utilisées sont $q^2 I(q)$ en fonction de q , $q^2 I(q)/C_p$ en fonction de q et de q^2 .

Les valeurs extrapolées pour $q \rightarrow 0$ des deux plateaux dans les différents contrastes sont respectivement $[q^2 I^H(q)]_{q=0} = 1.45 \cdot 10^{20} m^{-3}$ et $[q^2 I^D(q)]_{q=0} = 0.11 \cdot 10^{20} m^{-3}$. Considérons, pour simplifier l'analyse de ces données, que les densités de longueur de diffusion du polymère et de la membrane de SDS et d'octanol hydrogéné sont identiques, ce qui est une bonne approximation car les densités de longueur de diffusion des échantillons hydrogénés sont très petites par rapport à celle de l'eau lourde comme le montre la table 3.1. On a donc : $n_s - n_{d_{2o}} \simeq n_p - n_{d_{2o}}$. Dans ces conditions, les valeurs théoriques des plateaux, données à partir des équations 3.7 et 3.3 se réduisent à :

$$\begin{aligned} [q^2 I^H(q)]_{q=0} &= 2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 \frac{S}{V} \left(D + 2 \frac{v_p}{\Sigma_p} \right)^2 \\ [q^2 I^D(q)]_{q=0} &= 2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 \frac{S}{V} \left(2 \frac{v_p}{\Sigma_p} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

S/V est l'aire des membranes par unité de volume, D l'épaisseur de la membrane de tensioactif, v_p le volume d'une chaîne de polymère, Σ_p l'aire occupée par une chaîne. En combinant les deux équations, on trouve :

$$2\pi(n_s - n_{d_{2o}})^2 \frac{S}{V} D^2 = \left([q^2 I^H(q)]_{q=0}^{1/2} - [q^2 I^D(q)]_{q=0}^{1/2} \right)^2 = 0.76 \cdot 10^{20} m^{-3}$$

En supposant que l'épaisseur de la membrane de tensioactif est toujours $D = 20 \text{Å}$, valeur déterminée sur des vésicules nues, on obtient une aire de membrane par unité de volume $\frac{S}{V} = 7.1 \cdot 10^6 m^{-1}$, (soit $7.1 m^2/cm^3$) donc une fraction volumique de tensioactif diffusante $\phi_s^{diff} = D \frac{S}{V} = 1.4\%$, alors que la quantité mise en solution est $\phi_s = \phi_{octanol} + \phi_{sds} = 1.53\%$. Ces deux valeurs sont identiques dans la marge d'erreurs de 10% qui est celle dont nous disposons sur les mesures à l'échelle absolue. On conclut donc que toutes les molécules tensioactives sont agrégées sous forme de membrane ; il n'y en a pas sous forme de micelles.

Cette conclusion est corroborée par le fait que les spectres obtenus présentent tous les caractéristiques de spectres de membranes pures : dans les deux contrastes, le produit $q^2 I(q)$ ne présente pas de bosse aux grands angles, caractéristique de la présence de micelles.

Échantillons au delà du seuil de saturation en polymère. Nous pouvons maintenant passer à l'examen des spectres des échantillons contenant davantage de polymère, $C_p = 1.8\%$, $C_p = 2.4\%$ (points «f» sur la figure 4.18), qui présentent des différences et des évolutions notables par rapport au premier échantillon contenant 1.6% de Myrj. (Fig.4.10 et 4.9).

Tout d'abord, les valeurs des plateaux des produits observés en contraste «tensioactifs» décroissent lorsque l'on ajoute le polymère (Fig.4.9). Cela montre, comme nous l'avons déjà constaté sur un autre échantillon, que l'ajout de polymère au delà de la concentration $C_p = 1.6\%$ détruit une partie des bicouches de tensioactif présentes.

Nous observons le même phénomène en contraste «polymère», la valeur du produit $q^2 I^D(q)$ extrapolée à l'origine décroît alors même que la concentration en polymère augmente. Cela signifie bien qu'une quantité décroissante de polymère est incorporée dans les bicouches. Nous constatons par ailleurs qu'en contraste «polymère», les intensités diffusées ramenées à des quantités équivalentes de polymères, c'est-à-dire divisées par C_p , sont bien superposables aux grands vecteurs de diffusion comme le montre la représentation $q^2 I(q)/C_p$ en fonction de q pour $q > 0.06 \text{ \AA}^{-1}$. En contraste «polymère», l'intensité aux grands angles est bien proportionnelle à la concentration totale en monomère, quand on n'observe que les corrélations à l'échelle monomérique qui sont indépendantes de la structure à grande échelle des chaînes.

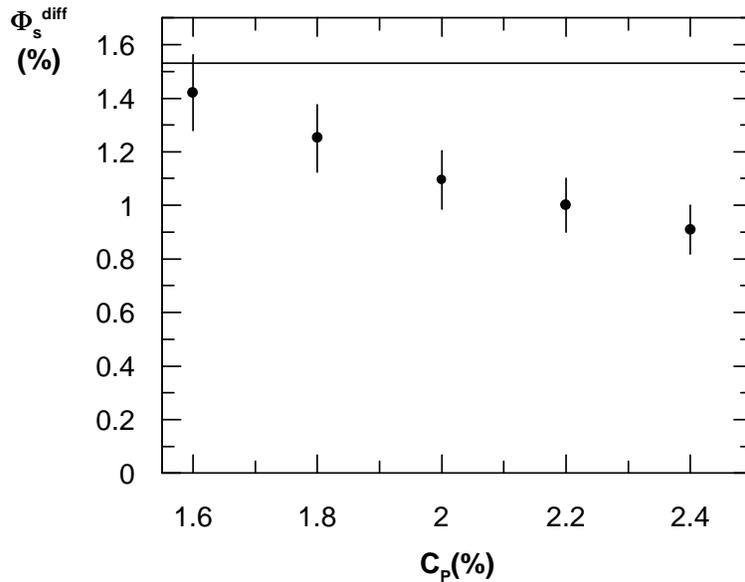


FIG. 4.11 – Quantité de tensioactif ϕ_s^{diff} agrégée sous forme de membrane, en fonction de la concentration en polymère C_p . La ligne horizontale représente la quantité de tensioactifs ϕ_s mise en solution $\phi_s = 1.53\%$.

Nous pouvons analyser quantitativement l'évolution de ces courbes, en suivant un raisonnement analogue à celui que nous avons appliqué à l'échantillon de concentration $C_p = 1.6\%$. Nous calculons la quantité ϕ_s^{diff} de tensioactifs agrégés sous forme de membrane d'après les

valeurs des produits $q^2 I(q)$ pour $q \rightarrow 0$, à la fois dans les contrastes «polymère» et «tensioactif». Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 4.11. La quantité de tensioactifs agrégés sous forme de membrane diminue de façon non négligeable lorsque C_p augmente : le polymère en excès ne se greffe pas sur la membrane ($q^2 I(q)/C_p$ diminue) mais détruit donc bien celle-ci.

En observant les déformations aux grands vecteurs de diffusion des spectres en contraste «polymère» dans la représentation $\log(q^2 I(q))$ en fonction de q^2 et la bosse apparaissant au voisinage de $q = 0.022 \text{ \AA}^{-1}$ nous pouvons deviner la structure adoptée par le polymère et le tensioactif qui ont quitté les membranes : il s'agit de micelles mixtes.

Un ajustement des spectres obtenus en terme d'une combinaison linéaire de spectres de micelles et de lamelles, telle que celle réalisée pour la composition initiale $\phi_{\text{octanol}}/C_{sds} = 0.35$ décrite page 69 est plus difficile à réaliser pour les présents systèmes qui contiennent plus de polymère, car la structure des agrégats en présence (micelle ou membrane décorée) est plus complexe. Il est toutefois possible de déterminer la composition approximative des micelles. Entre $C_p = 1.6\%$ et $C_p = 2\%$, la quantité de tensioactifs agrégés sous forme de membrane diminue de $\phi_s^{diff} = 1.42\%$ à $\phi_s^{diff} = 1.1\%$ (Fig.4.11). La quantité de tensioactifs partis sous forme de micelles est donc $\phi_s^{mic} = 0.32\%$. La quantité de polymère également sous forme de micelles est la somme de la quantité de polymère ajoutée (correspondant à $C_p^1 = 0.4\%$ si $C_p = 2\%$) et de celle qui a quitté les membranes puisque l'aire de celles-ci a diminué, (cette dernière correspond à $C_p^2 = 0.31\%$). Traduite en fraction volumique, la proportion de polymère sous forme de micelles est $\phi_p/\phi_s = 1.9$ à comparer à la proportion correspondante dans la membrane $\phi_p/\phi_s = 1.0$.

Pour résumer, l'ajout d'un excès de polymère au système de composition $C_{sds} = 0.5\%$ et $\phi_{\text{octanol}} = 1.1\%$ et $C_p = 1.6\%$ conduit à la formation de micelles mixtes. La quantité de polymère greffé sur la membrane est limitée, la concentration maximale correspondante est $C_p^{max} = 1.6\%$.

Influence de l'octanol sur l'ancrage du polymère. Nous avons vu qu'il était pratiquement impossible d'ancrer du polymère sur des vésicules obtenues pour un rapport de composition $\phi_{\text{octanol}}/C_{sds} = 0.35$ alors que les expériences décrites ci-dessus montrent qu'on y arrive très bien si le rapport $\phi_{\text{octanol}}/C_{sds}$ vaut 2.2. Cela veut dire que l'ajout d'octanol dans la membrane aide à fixer le polymère. Pour étudier cet effet, nous avons étudié par diffusion des neutrons l'ancrage du polymère sur les vésicules en variant la quantité d'octanol dans le système à concen-

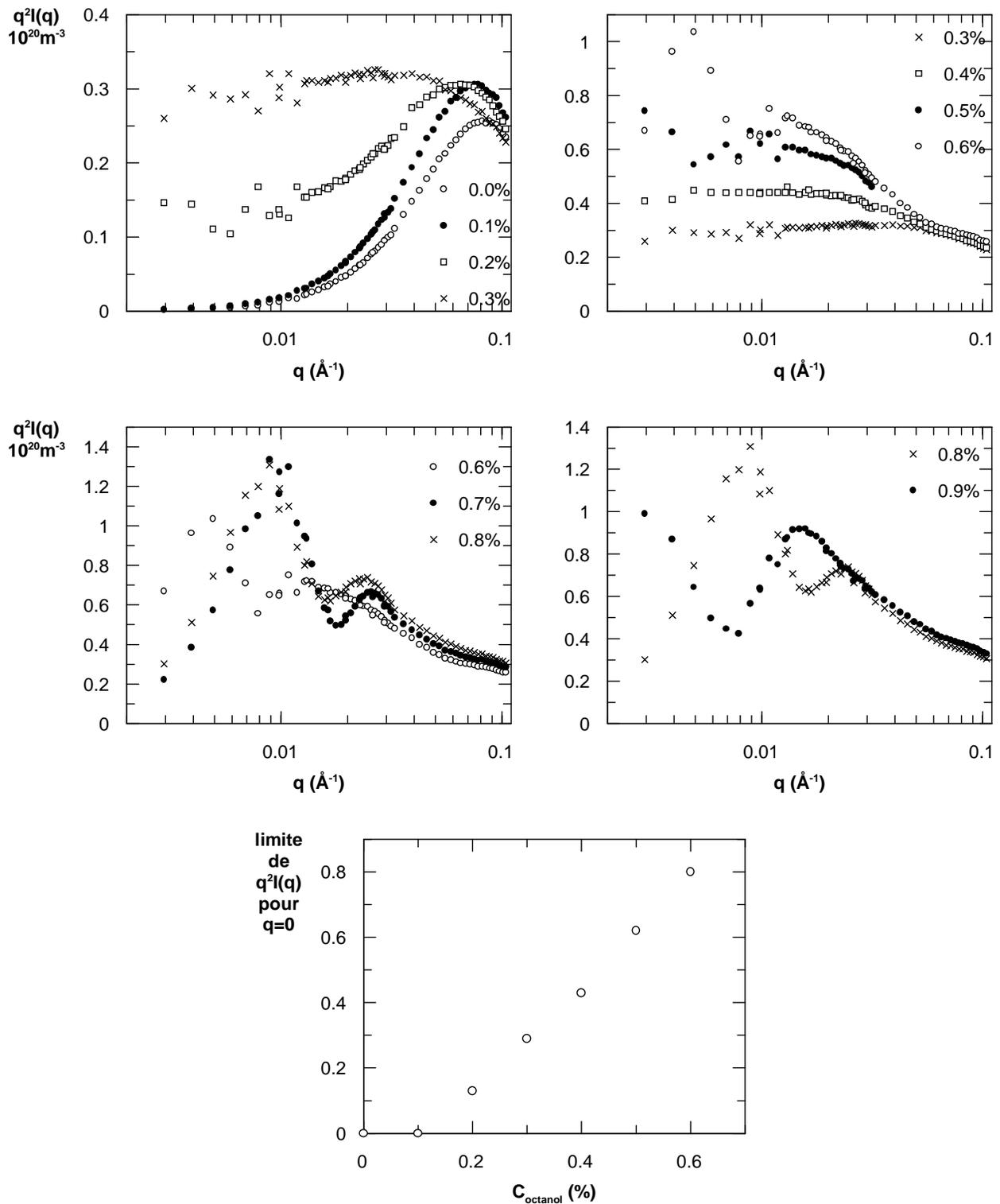


FIG. 4.12 – Spectres en «contraste tensioactif». Les compositions $C_{sds} = 0.5\%$ et $C_p = 0.8\%$ sont fixées, ϕ_{octanol} varie entre 0 et 0.9%. Noter que les échelles verticales changent d'une figure à l'autre. Courbe du bas : évolution de la limite $q^2 I(q)$ pour $q = 0$ en fonction de C_{octanol} . Cette limite n'a pas été déterminée pour $C_{\text{octanol}} > 0.6\%$ du fait des oscillations du facteur de forme de sphères.

tration de polymère et de SDS fixée. Les proportions choisies sont $C_{sds} = 0.5\%$, $C_p = 0.8\%$ et $\phi_{octanol}$ varie entre 0 et 0.9%. Les spectres obtenus sont tracés⁴ sur la figure 4.12 dans la représentation désormais habituelle $q^2I(q)$ fonction de q .

- Nous constatons d’abord qu’une quantité minimale d’octanol est nécessaire pour former des bicouches. Le produit $q^2I(q)$ ne présente aucun plateau tant que la fraction volumique en octanol reste inférieure à 0.1%. Les spectres correspondants à ces compositions sont des spectres de micelles. Les ajustements (non représentés sur la figure) montrent que les micelles qui contiennent de l’octanol sont un peu plus grosses que les micelles sans octanol ($r = 36\text{Å}$ au lieu de 33Å).
- Le plateau caractéristique de la présence de membrane apparaît quand $\phi_{octanol}$ dépasse 0.2%. La hauteur de ce plateau aux petits angles augmente progressivement quand la fraction d’octanol augmente alors que la bosse caractéristique de la présence de micelles disparaît corrélativement. On peut vérifier, grâce aux mesures à l’échelle absolue, que la hauteur théorique attendue lorsque toutes les molécules appartiennent à la membrane est atteinte pour $\phi_{octanol} = 0.6$, il n’y a alors plus de micelles dans l’échantillon. On peut noter, mais nous reviendrons sur ce point plus loin, que des oscillations commencent également à apparaître sur les spectres quand $\phi_{octanol}$ dépasse 0.5. L’ajout d’octanol déplace l’équilibre vésicules-micelles vers la formation de vésicules et celles-ci sont suffisamment petites et monodisperses pour que les oscillations de leur facteur de structure soient observables aux neutrons.
- Les mesures à l’échelle absolue permettent également de vérifier que les trois échantillons correspondant aux trois fractions volumiques $\phi_{octanol} = 0.6\%$, 0.7% et 0.8% , sont des échantillons de vésicules pures. Les oscillations des facteurs de structures de coquilles sphériques sont clairement observables. Le déplacement des oscillations vers les grands vecteurs de diffusion permet d’affirmer que la taille des vésicules diminue quand l’octanol ajouté augmente.
- Bien que l’échantillon obtenu pour $\phi_{octanol} = 0.9\%$ appartienne à la même série que les précédents, l’allure du spectre est très différente. On observe également un plateau et des

4. Notons qu’un défaut de fonctionnement de l’électronique de comptage du détecteur de neutrons a introduit une erreur dans les spectres mesurés, qui n’a pas pu être corrigée. Cette erreur se traduit par un motif en forme de W sur les spectres au voisinage de $q = 0.01\text{Å}^{-1}$ (voir par exemple $\phi_{octanol} = 0.3\%$ sur la première figure)

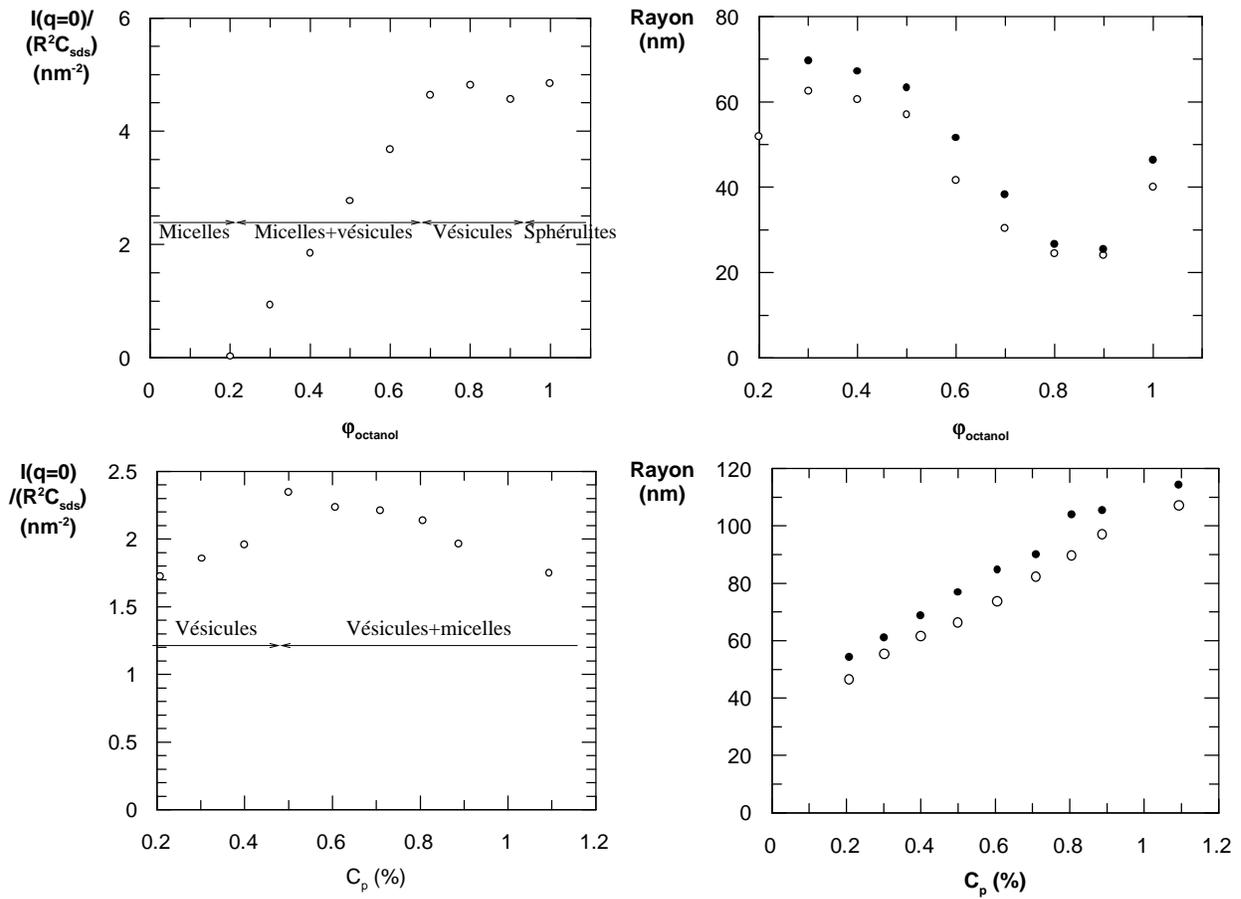


FIG. 4.13 – Rayons et intensités absolues de vésicules en équilibre avec des micelles mesurés en diffusion de la lumière (les micelles ne contribuent pratiquement pas à l'intensité diffusée). En haut : $C_{sds} = 0.5\%$ et $C_p = 1\%$, $\phi_{octanol}$ varie. A gauche : intensité extrapolée pour $q = 0$ divisée par la masse d'une vésicule (R_g^2) et par la concentration en SDS (C_{sds}). A droite : rayons de ces vésicules (●) : R_h , (○) : R_g . En bas : même étude pour $C_{sds} = 0.5\%$ et $\phi_{octanol} = 0.4\%$, C_p varie.

oscillations dans la représentation $q^2 I(q)$ fonction de q , mais la structure microscopique n'est manifestement pas celle d'une coquille sphérique car les oscillations sont quasiment en opposition de phase avec celles de l'échantillon de composition voisine $\phi_{octanol} = 0.8\%$. Néanmoins les oscillations se produisent bien autour de la valeur plateau attendue lorsque tout le polymère et les tensioactifs forment des membranes. Nous verrons dans la partie suivante que ce spectre est celui d'une phase de sphérulites.

L'effet de l'alcool ou d'un autre paramètre sur l'agrégation des tensioactifs et du polymère peut aussi être étudié par diffusion de lumière en tenant compte du fait que l'intensité mesurée

pour $q = 0$ divisée par la masse des objets diffusants est proportionnelle à la concentration de tensioactif et de polymère agrégée dans les vésicules. Comme une vésicule de rayon R a une masse proportionnelle à R^2 , il faut mesurer le paramètre $I(q = 0)/R^2$ pour obtenir à une constante près la quantité de tensioactifs agrégés sous forme de vésicules. Ceci n'est bien sûr vrai que si la fraction complémentaire de tensioactifs agrégés sous forme de micelles est invisible. Nous avons vérifié que c'était bien le cas : la contribution des micelles à l'intensité diffusée est toujours très petite devant celle des vésicules, tant qu'il y en a. La méthode d'étude nécessite donc de connaître le rayon des vésicules R avec une bonne précision. Ceci est parfois difficile pour les petites tailles.

La figure 4.13 présente deux séries de mesure de diffusion de lumière effectuées d'une part en variant la teneur en alcool à concentration en SDS et en polymère constante (courbes du haut) et d'autre part en variant la concentration en polymère à concentration en SDS et octanol constante (courbes du bas). On montre sur la droite l'évolution des rayons déterminés à partir des mesures de diffusion statique (rayon de giration en cercles vides) et dynamique (rayon hydrodynamique en cercles pleins) et sur la gauche la variation du rapport $I(q = 0)/R^2$.

Nous notons, avant toute analyse des évolutions, que le rayon hydrodynamique des vésicules est systématiquement supérieur au rayon de giration, la différence entre les deux valant une dizaine de nanomètres sauf pour les deux cas particuliers $\phi_{octanol} = 0.8$ et 0.9% . Cette différence est le reflet de l'épaisseur de la couche de polymère (R_h est au minimum le rayon de la couche extérieure de polymère) et inclut éventuellement les effets hydrodynamiques à plus ou moins longue portée associés aux fluctuations de forme des vésicules, tandis que R_g est proche du rayon médian des vésicules.

Globalement, alors que nous ignorons a priori le partage exact des tensioactifs et du polymère entre vésicules et micelles, les mesures de taille des vésicules montrent que le rayon décroît quand la concentration en octanol augmente (pour $C_{sds} = 0.5\%$ et $C_p = 1\%$) et que le rayon croît quand la concentration en polymère croît (pour $C_{sds} = 0.5\%$ et $\phi_{octanol} = 0.4\%$).

Examinons maintenant l'évolution de la quantité $I(q = 0)/R^2$, rapportée à l'unité de concentration en SDS, pour la série d'échantillons $C_{sds} = 0.5\%$ et $C_p = 1\%$. Nous notons que l'intensité diffusée est pratiquement nulle tant que $\phi_{octanol} < 0.2\%$. Il n'y a alors pas de gros objets diffusants dans les échantillons. Nous retrouvons la constatation générale selon laquelle il faut un minimum d'octanol pour créer des membranes. Pour $0.2\% < \phi_{octanol} < 0.65\%$, le pa-

ramètre $I(q=0)/R^2$, donc la quantité de matière amphiphile appartenant aux vésicules croît linéairement avec le taux d'alcool, avec un taux de croissance supérieur à celui qui correspond seulement à l'alcool ajouté, jusqu'à pratiquement saturer, en tout cas évoluer beaucoup plus lentement pour $\phi_{octanol} > 0.65$. A ce stade, toutes les molécules amphiphiles disponibles sont incorporées dans les vésicules. D'autres observations par microscopie optique et diffusion des neutrons montrent qu'on a une phase de vésicules pures pour $0.6\% \leq \phi_{octanol} < 0.9\%$ et une phase de sphérulites au-delà.

En ce qui concerne l'effet de la concentration de polymère, nous notons deux régimes dans l'évolution de la quantité $I(q=0)/R^2$. Un premier régime où le rapport $I(q=0)/R^2$, donc la fraction volumique de membranes, croît avec C_p et un régime où il décroît quand C_p continue à croître. Ce deuxième régime ne peut s'interpréter sans invoquer une destruction des membranes et donc la formation de micelles. Le premier régime, à petite concentration en polymère, est compatible avec une incorporation complète de celui-ci dans les membranes au fur et à mesure de son ajout. C'est effectivement ce qui se produit comme on peut le vérifier par diffusion des neutrons. Pour $C_{sds} = 0.5\%$ et $\phi_{octanol} = 0.4\%$ la concentration de saturation en polymère est $C_p^{max} = 0.55\%$

Le taux maximal de polymère greffé. L'évolution de la concentration maximale admissible en polymère pour obtenir une phase de vésicules pures sans micelles, notée C_p^{max} , est résumée dans la table 4.1 telle qu'elle résulte des différentes mesures réalisées. C_p^{max} augmente pratiquement linéairement avec $\phi_{octanol}$. En traduisant ces quantités en concentrations molaires, nous concluons que le greffage d'une chaîne supplémentaire sur la membrane nécessite qu'on y ajoute aussi 25 molécules d'octanol. La saturation de la membrane n'apparaît donc pas uniquement conditionnée par le taux de greffage du polymère, elle dépend également de la proportion entre tensioactif et co-tensioactif.

Observation sur les autres systèmes étudiés. Cette saturation de la membrane par le polymère, associée à la formation de micelles, peut être mise en évidence sur les autres systèmes de tensioactifs étudiés :

- Comme le montre la figure 4.14, on observe aussi des coexistences vésicules/micelles dans le système SDS/décanol/Myrj. Les phénomènes (et les spectres de diffusion des neutrons)

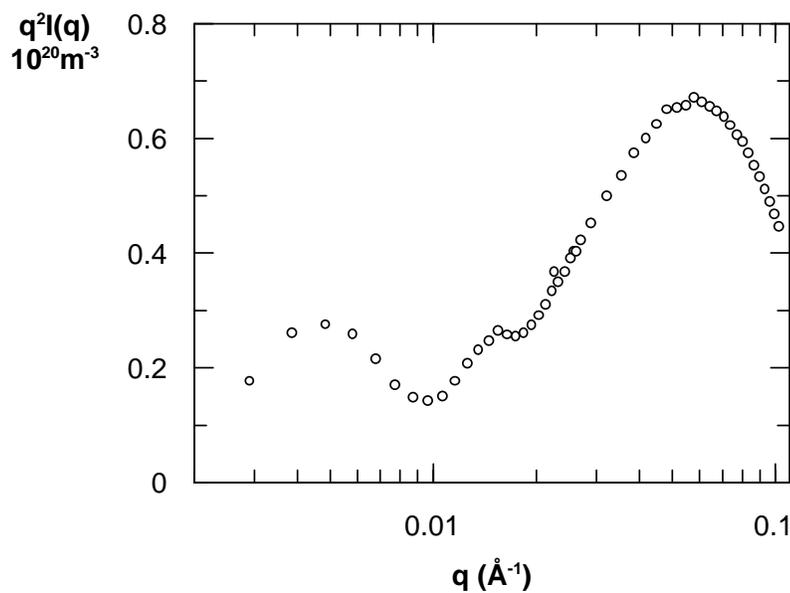


FIG. 4.14 – Spectre en «*contraste tensioactifs*» d'un équilibre entre vésicules et micelles réalisé avec du décanol comme tensioactif: $C_{sds} = 1\%$, $\phi_{decanol} = 0.38\%$, $C_p = 2.5\%$ et $C_{NaCl} = 2\%$.

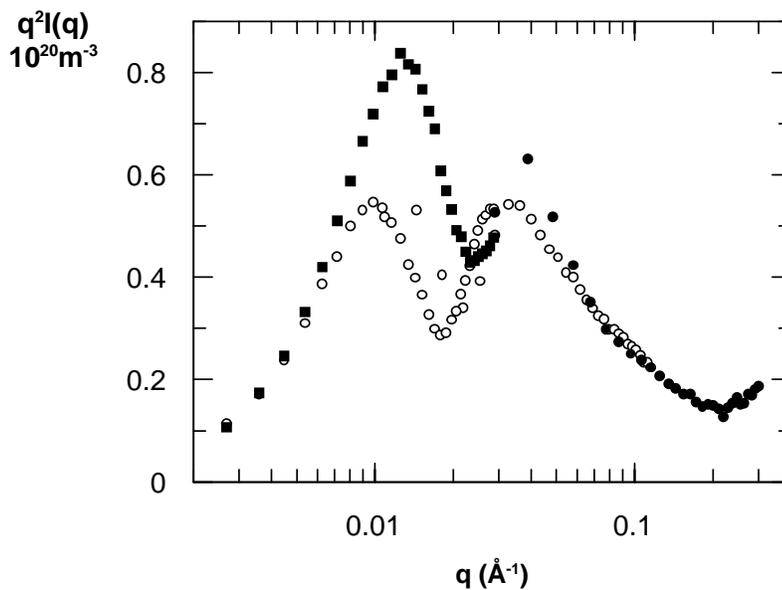


FIG. 4.15 – Spectres en «*contraste tensioactifs*» de l'échantillon de composition $C_{DDAB} = 0.5\%$, $C_p = 1.7\%$ à deux salinités: (○) $C_{NaCl} = 2\%$ et (●) $C_{NaCl} = 10\%$.

$\phi_{octanol}$	$C_p^{max} (\pm 0.1\%)$
0.175	0
0.40	0.55
0.60	0.8
1.10	1.6

TAB. 4.1 – *Quantité limite de polymère (C_p^{max}) qui peut être greffée sur une membrane de composition $C_{sds} = 0.5\%$ et $\phi_{octanol}$.*

sont tout à fait similaires à ceux observés avec de l'octanol (Fig.4.5).

- On peut aussi observer les déplacements de l'équilibre micelles/vésicules en variant la salinité du système DDAB/Myrj. Si nous comparons les valeurs des intensités obtenues aux petits vecteurs de diffusion pour des échantillons de salinités différentes, nous voyons que l'intensité de l'échantillon de moindre salinité ($C_{NaCl} = 2\%$) est plus petite que celle de l'échantillon de salinité $C_{NaCl} = 10\%$. (Fig.4.15). On crée donc des membranes dans ce système en ajoutant du sel. Cette équivalence entre ajout de sel et ajout de cotensioactif dans la destruction des micelles et la formation de membranes est bien connue et déjà observée dans les systèmes de microémulsions.

Incidemment on peut noter sur les spectres des deux figures les belles oscillations qui montrent qu'on obtient aussi pour ces systèmes des vésicules de taille bien définie. L'absence de Décanol et de DDAB deutéré nous empêche toutefois d'observer uniquement le polymère et de mener une étude quantitative.

4.3.2 Transition vésicules/sphérulites.

Quand le rapport $\phi_{octanol}/C_{sds}$ est suffisamment élevé, on obtient des échantillons opaques, diffusant fortement la lumière. Les structures formées, décelables en microscopie optique (Fig. 3.3), sont des structures lamellaires «en oignon», les sphérulites.

La taille de ces sphérulites dépend fortement de leur méthode de préparation et nous n'avons pas étudié ce système en détail. La multilamellarité de ces structures est cependant toujours observée. Nous nous sommes contentés de détecter leur présence éventuelle afin de déterminer la zone de vésicules pures.

Variation la proportion d'alcool n'est pas le seul moyen d'obtenir ces sphérulites. On peut aussi les fabriquer à partir d'une suspension de vésicules unilamellaires en chauffant très longtemps

l'échantillon, ce qui est un moyen, nous le vérifierons, de faire grossir les vésicules. Lorsque la fraction volumique qu'elles renferment devient supérieur à 20%, et que les contacts entre vésicules sont nombreux, on constate que des sphérulites se forment.

Cela se traduit par une évolution de leur spectre neutronique telle que présentée sur la figure 4.16. Dans un premier temps, les oscillations du facteur de forme d'une sphère se déplacent vers les petits vecteurs de diffusion (grossissement des vésicules). Puis, les oscillations caractéristiques des sphérulites apparaissent.

Les spectres de sphérulites, qu'elles soient obtenues pour de fortes fractions d'octanol (exemple d'un spectre Fig.4.12) ou après chauffage des vésicules (exemple Fig.4.16), ne sont pas ceux des phases lamellaires classiques, qui présentent généralement un pic de Bragg de l'intensité diffusée $I(q)$. C'est d'ailleurs ce que nous avons obtenu pour la phase lamellaire concentrée de ces constituants sur la figure 4.17⁵. Les lamelles qui composent ces sphérulites sont donc peu nombreuses : ce sont des vésicules oligolamellaires.

Le facteur de structure de poudre de deux lamelles situées à une distance d l'une de l'autre est donné par la relation :

$$S(q) = \frac{1}{q^2} + \frac{\cos(qd)}{q^2}$$

On obtient, dans la représentation $q^2 I(q)$ en fonction de q , des oscillations caractéristiques en opposition de phase avec celles du facteur de forme d'une vésicule, ce qui est effectivement observé sur la figure 4.16. Pour pouvoir ajuster correctement l'intensité expérimentale, ce facteur de structure doit en plus rendre compte de la fluctuation du nombre de lamelles de chaque sphérulites, et de la fluctuation de la distance d , qui produisent toutes deux un amortissement des oscillations.

Pour illustrer ce point, considérons pour simplifier que les sphérulites sont toutes composées de 2 lamelles, mais que la distance d entre celles-ci fluctue de manière gaussienne. Donc,

$$S(q) = \left\langle \frac{1}{q^2} + \frac{\cos(qd)}{q^2} \right\rangle = \frac{1}{q^2} \left(1 + \cos(q \langle d \rangle) \exp \left(-\frac{q^2}{2} \langle (d - \langle d \rangle)^2 \rangle \right) \right)$$

L'écart entre les lamelles, ajusté à partir de cette équation sur la figure 4.16, est $\langle d \rangle = 39nm$,

5. Il nous a été possible d'obtenir des phases lamellaires concentrées de membranes décorées par du polymère. De tels systèmes ressemblent aux phases lamellaires dopées par des homopolymères qui ont beaucoup été étudiées [18, 19]. Cependant, et contrairement à ces derniers systèmes, il n'a pas été possible de faire apparaître deux périodes smectiques en diluant notre phase lamellaire, ce qui est en accord avec le fait qu'il n'y a pas de minimum local dans l'énergie d'interaction entre membranes empêchant leur éventuelle adhésion. Comme on l'a vu page 34, l'adhésion est une étape importante dans la fusion des vésicules.

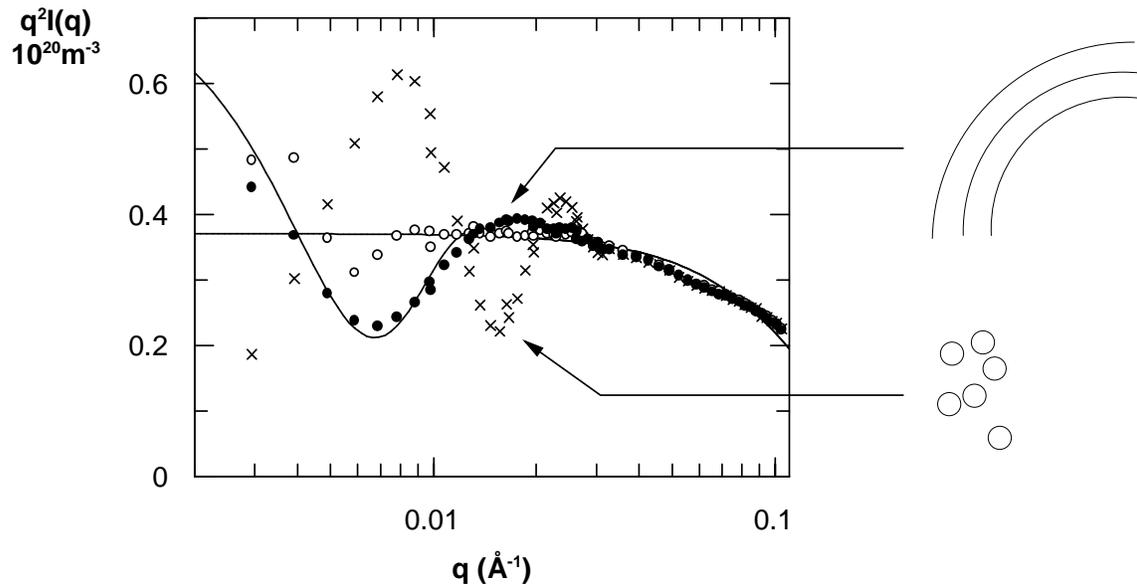


FIG. 4.16 – Spectres d'échantillons de composition identique en «contraste tensioactifs» ($C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$, $C_p = 0.8\%$) fabriqués selon (x) la méthode standard, (o) méthode standard+chauffé 30 minutes à 55°C et (•) méthode standard+chauffé 3 heures à 60°C .

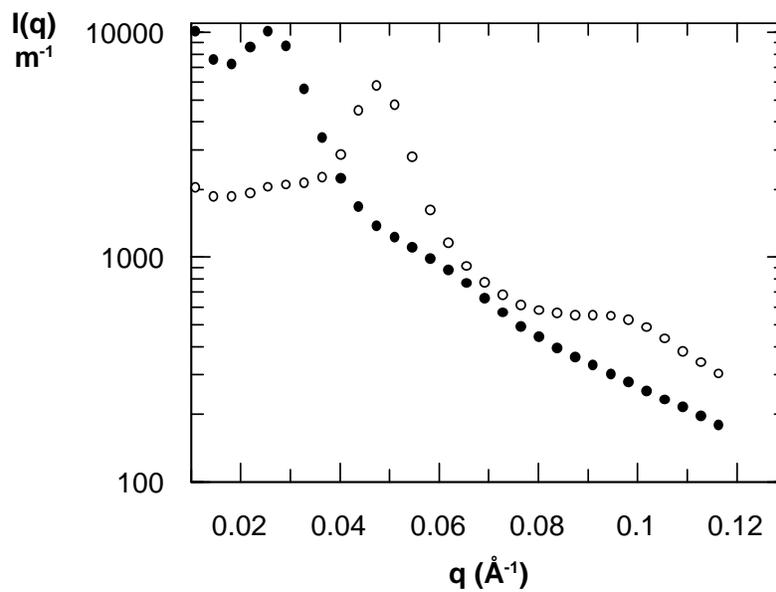


FIG. 4.17 – Spectres de phases lamellaires concentrées en «contraste tensioactifs» : (o) $C_{sds} = 11\%$, $\phi_{octanol} = 15\%$, $C_p = 17\%$ et (•) $C_{sds} = 5.7\%$, $\phi_{octanol} = 7.6\%$, $C_p = 8.6\%$.

ce qui constitue une valeur relativement grande par rapport à l'épaisseur des couches de polymère ($L = 14nm$). La fluctuation est $\frac{\langle(d-\langle d \rangle)^2\rangle}{\langle d \rangle^2} = 0.21$.

A quantité de polymère greffé variable, la phase de vésicules est située dans une zone intermédiaire entre une phase lamellaire (sphérulites oligolamellaires) et une phase de micelles. Ceci est en accord avec la constatation générale que les vésicules sont obtenues dans des systèmes à forte courbure spontanée et qu'un accroissement de la quantité de polymère greffé ne peut se faire qu'en réduisant la courbure spontanée des monocouches de tensioactifs seuls. Ceci est obtenu par une plus grande proportion d'octanol dans le système SDS/octanol/Myrj ou une salinité plus forte dans le système DDAB/Myrj.

4.3.3 Diagramme de phase.

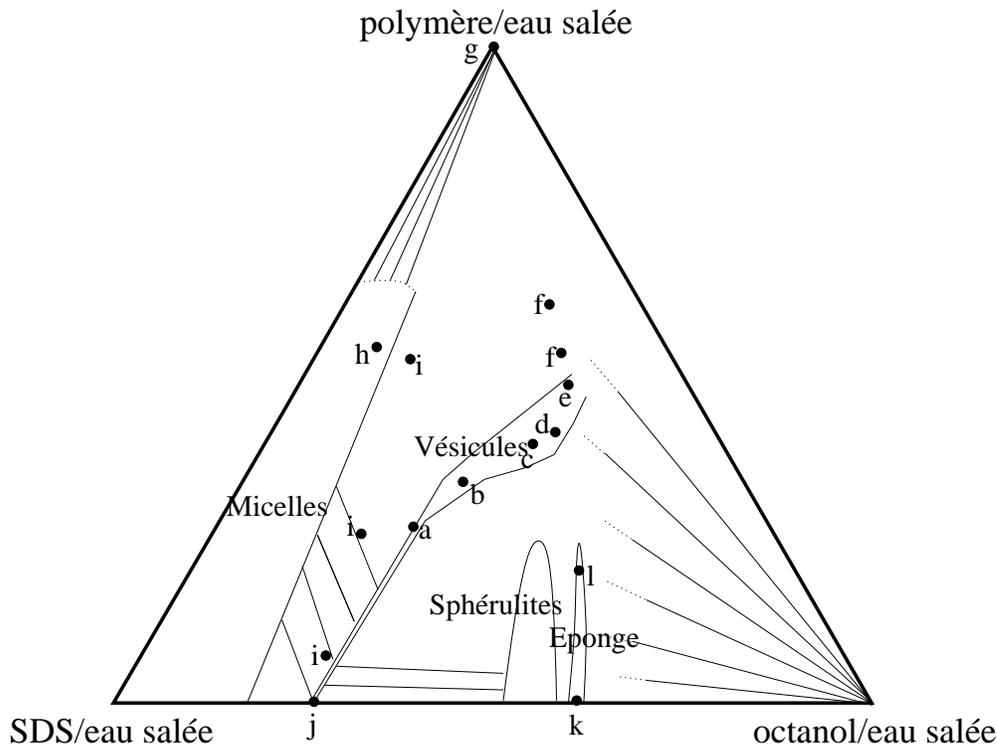


FIG. 4.18 – Diagramme de phase du système SDS/Octanol/Myrj dilué dans l'eau ($T = 300K$, $C_{NaCl} = 2\%$) à une concentration fixée de SDS ($C_{sds} = 0.5\%$). Le centre du diagramme représente l'échantillon de composition ($C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.5\%$, $C_p = 0.5\%$) = (5g/l, 5cl/l, 5g/l). Les lignes en pointillés représentent les zones non étudiées ou difficiles à classifier.

A ce stade de nos observations, nous pouvons construire le diagramme de phase du système

SDS/Octanol/Myrj/eau salée à partir des résultats réunis par les différentes techniques. Il est représenté sur la Fig.4.18 pour une concentration fixée de SDS ($C_{sds} = 0.5\%$). Les phases d'objets définis (micelles, vésicules) peuvent être diluées : l'aspect du diagramme de phase est strictement préservé lorsqu'une section de celui-ci est représentée à une autre concentration de SDS.

On observe tout d'abord que la succession des phases observées sur le système initial est conservée lorsqu'on ajoute le polymère. La zone de stabilité des vésicules unilamellaires est agrandie par la présence du polymère, et est globalement déplacée vers de plus grandes concentrations d'octanol. Typiquement, pour un nombre fixé de 10 molécules de SDS, des vésicules sans polymère sont formées avec seulement 6 molécules d'octanol (point j sur la Fig.4.18 : $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.17\%$, $C_p = 0$) alors que 26 molécules d'octanol sont requises lorsque 1 chaîne de polymère est ancrée sur la membrane (point c : $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.7\%$, $C_p = 0.8\%$, au milieu de la zone de vésicules).

La zone de vésicules pures est entourée par deux zones de coexistence : pour de plus fortes concentrations en octanol, les vésicules coexistent avec une phase lamellaire. Celle-ci apparaît comme une suspension très diluée de sphérulites, détectables par microscopie optique, et dont le diamètre dépend de la méthode de préparation mais varie entre $0.2 \mu m$ et $2 mm$ (elles peuvent alors être observées à l'oeil nu). D'autre part, pour de plus petites fractions d'octanol, les vésicules coexistent avec des micelles, ce qui est une propriété particulière au système avec polymère puisqu'il faut rappeler que dans le système sans polymère, on observe dans ce cas une séparation de phase entre micelles et une phase concentrée de sphérulites.

Nous notons également que le haut de la zone d'existence de la phase éponge coïncide approximativement avec la limite inférieure de l'élargissement de la zone d'existence des vésicules (les points «a» et «l» sont à peu près à la même hauteur). Pour approximativement la même concentration de polymère ($C_p = 0.4\%$ pour $C_{sds} = 0.5\%$), les vésicules sont stabilisées alors que la phase éponge est détruite. Ceci reflète la tendance du polymère à induire des déformations sphériques (au lieu de déformations en selle de cheval) de la membrane sur laquelle il est greffé.

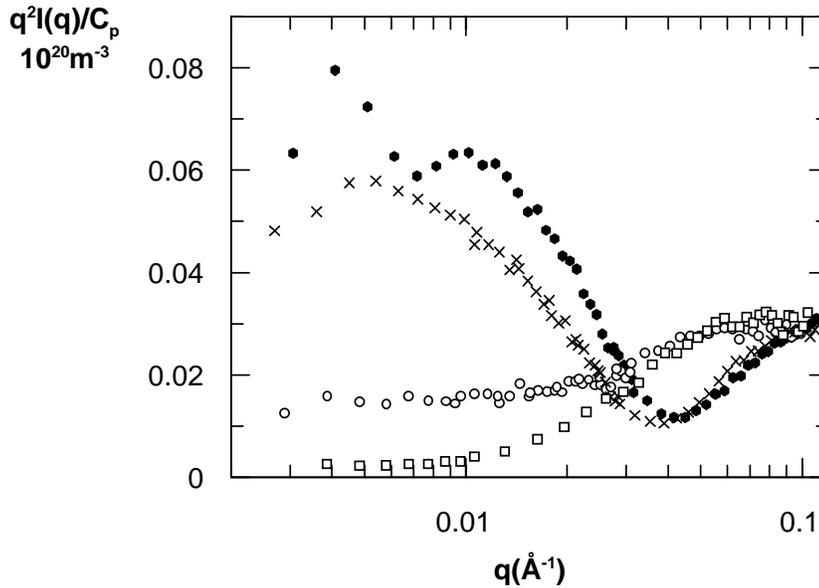


FIG. 4.19 – Spectres de membranes en «contraste polymère» d'échantillons de composition $(C_{sdsD}, \phi_{octanolD}, C_p)$ respectivement en % : ● (0.5, 1.1, 1.6) échantillon «e», × (0.5, 0.7, 0.8) échantillon «c», ○ (0.5, 0.4, 0.4) échantillon «b», □ (1, 0.5, 0.5) échantillon «a». Les spectres sont divisés par leur concentration en polymère C_p , et peuvent donc être superposés aux grands vecteurs de diffusion $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$, à des échelles où l'intensité diffusée provient des seuls monomères, considérés comme des entités diffusantes décorréliées.

4.4 Structure de la membrane de tensioactifs décorée par le polymère.

Du fait de la formule chimique du copolymère (un petit groupe stéarate attaché au block de PEG), on s'attend à ce que la partie hydrophobe soit localisée à l'intérieur de la bicouche de tensioactif et à ce que la partie hydrophile soit confinée d'un seul côté de celle-ci. Néanmoins, des polymères greffés sur des bicouches non-lipidiques n'ont jusqu'à présent jamais été observés et des problèmes spécifiques peuvent être rencontrés. Ainsi, certains monomères de la partie PEG pourraient être adsorbés sur la bicouche, puisque le SDS est connu pour interagir et former des complexes avec le PEG [21]. Les chaînes de polymère peuvent aussi être ségréguées à la surface de la membrane. Enfin, il est intéressant d'explorer la gamme de densité de greffage accessible avec ce type de système.

Dans la section 3.3, nous avons distingué les cas théoriques des faibles et forts taux de greffage en polymère, selon que le paramètre Σ_p/R_g^2 est inférieur ou supérieur à π . Rappelons que Σ_p

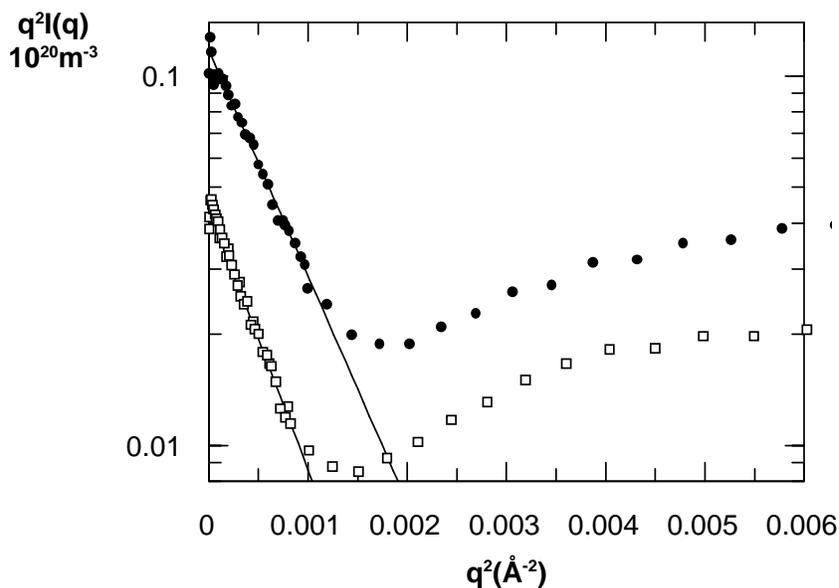


FIG. 4.20 – Spectres de membranes en «contraste polymère» dans la représentation $\log(q^2 I(q))$ en fonction de q^2 d'échantillons de composition $(C_{sdsD}, \phi_{octanolD}, C_p)$ respectivement en % ●: (0.5, 1.1, 1.6), □: (0.5, 0.7, 0.8) à 25 °C

est l'aire moyenne par chaîne et R_g est le rayon de giration dans l'eau d'une seule chaîne de PEG de masse moléculaire $M_W = 5000$ Dalton. $R_g = 25\text{\AA}$, mesuré indépendamment par diffusion de neutrons. Nous avons trouvé que, dépendant de leur composition, des vésicules pouvaient être formées dans chacun des différents régimes de greffage. Nous présentons dans un premier temps la situation de fort taux de greffage, qui est la plus facile à observer expérimentalement car le contraste neutronique de la couche de polymère y est la plus forte.

Forts taux de greffage. La structure du polymère est directement caractérisée en mesurant les spectres neutroniques dans le contraste correspondant. Les spectres des vésicules de composition «c» ($C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.7\%$, $C_p = 0.8\%$) et «e» ($C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 1.1\%$, $C_p = 1.6\%$) sont ainsi représentés sur la figure 4.19 ou, de façon équivalente, sur la figure 4.20. Dans la représentation $\ln(q^2 I(q))$ en fonction de q , les points expérimentaux forment une droite dans la gamme des petits vecteurs de diffusion. Les spectres obtenus sont donc bien en accord avec le modèle d'un film bidimensionnel épais.

D'après l'équation 3.3, le taux de greffage du polymère est déduit de la valeur asymptotique de $q^2 I(q)$ dans la limite $q \rightarrow 0$, et l'épaisseur de la bicouche de polymère par la pente de

$\log(q^2 I(q))$ en fonction de q^2 . Les densités de greffage mesurées ainsi pour les échantillons «c» et «e» correspondent à des distances moyennes entre chaînes de polymère sur la surface de respectivement $\Sigma_p^{1/2} = 55 \text{ \AA}$ et $\Sigma_p^{1/2} = 52 \text{ \AA}$. Les épaisseur mesurées valent respectivement $L = 140 \text{ \AA}$ et $L = 130 \text{ \AA}$ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous pouvons traduire ces résultats en terme de compacité de remplissage de la couche de polymère, à l'aide de la variable $\Sigma_p/(\pi R_g^2)$. Connaissant $R_g = 25 \text{ \AA}$, ce paramètre vaut respectivement 1.5 et 1.2. La valeur trouvée étant de l'ordre de l'unité, nous pouvons en tirer une image plus concrète des couches de polymère : les chaînes sont en contact les unes avec les autres et sont légèrement interpénétrées. On peut donc se demander si, du fait d'interactions de type volume exclu existant entre elles, les macromolécules sont étirées dans la direction perpendiculaire à la membrane. Le paramètre d'étirement que nous avons choisi est de diviser l'épaisseur d'une monocouche de polymère par deux fois le rayon de giration de celle-ci. L'épaisseur d'une monocouche étant donnée par $(L - D)/2 = 60$ et 55 \AA , on trouve $(L - D)/(4R_g) = 1.2$ et 1.1 . On en conclut que les chaînes sont légèrement déformées dans la direction z perpendiculaire à la membrane, ce qui s'explique par l'existence d'interactions entre chaînes voisines, et aussi par l'existence même de la membrane de tensioactif qui confine les chaînes de polymère dans l'un des demi espaces $z > D/2$ ou $z < D/2$.

Pour ces concentrations, les chaînes de polymère interagissent donc et ne peuvent être considérées comme isolées. De plus fortes densité de greffage du polymère sont difficiles à obtenir avec ce système puisque nous avons vu que des micelles apparaissent à de plus fortes concentrations de polymère. (voir section 4.3.1).

Analyse dans l'autre condition de contraste. Ces différents résultats peuvent être vérifiés dans le «contraste tensioactifs» qui est l'autre condition de contraste pour les neutrons. Un spectre typique est donné sur la figure 4.21 pour l'échantillon «c» à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Alors que q augmente, le signal diminue rapidement après le régime $q^2 I(q)$ constant, et possède un point d'inflexion. Cela signifie que la membrane est épaisse et a une structure hétérogène. En fait, le changement de pente apparaît lorsque $qL \gg 1$ et $qD \sim 1$.

En utilisant le modèle simple d'un profil de concentration en forme de deux marches symétriques (Fig.3.5) dont le facteur de forme est donné par l'équation 3.7, un ajustement par une méthode de moindres carrés des données révèle que $L = 13 \pm 1 \text{ nm}$, proche de la va-

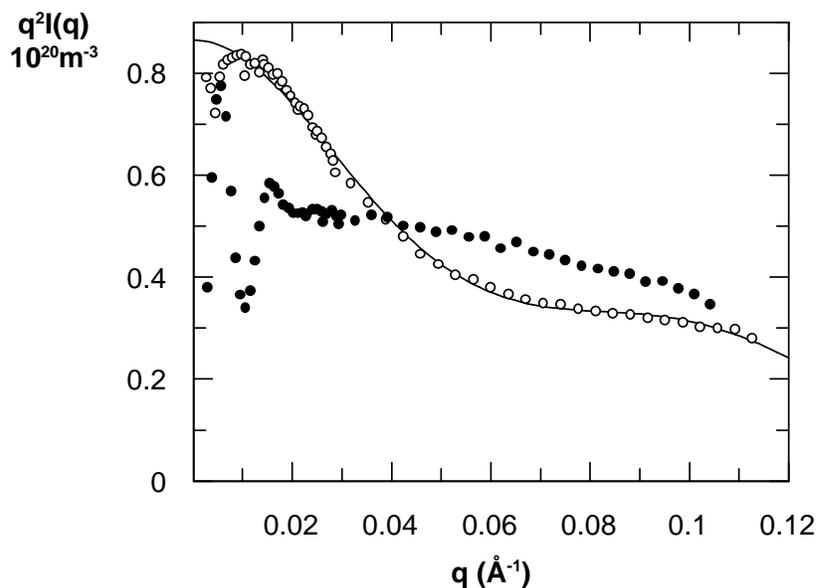


FIG. 4.21 – Spectres de membranes en «contraste tensioactifs» d'échantillons de compositions (C_{sds} , $\phi_{octanol}$, C_p) en % : \circ (0.5, 0.7, 0.8) et \bullet (0.9, 0.5, 0.5).

leur mesurée en contraste polymère ($L = 14 \text{ nm}$). Le paramètre d'épaisseur de la bicouche de tensioactif est $D = 15 \pm 3 \text{ \AA}$. On déduit également l'aire de membrane dans le système $S/V = 7.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. La grande incertitude sur la mesure de D s'explique par le fait qu'il y a d'autres échelles caractéristiques dans le système qui sont du même ordre de grandeur, comme la distance moyenne entre points d'ancrage ou la longueur de corrélation de chaque chaîne de polymère. Notons enfin que la quantité S/V peut être évaluée indépendamment de l'ajustement, en mesurant simplement la valeur asymptotique de $q^2 I(q)$ dans la limite $q \rightarrow 0$. Ceci conduit au même résultat.

Le fait que les valeurs mesurées de L dans les deux conditions de contraste soient égales nous indique que la forme du profil de concentration «en créneaux» choisie est réaliste : la densité $\phi(z)$ de polymère dans la bicouche reste approximativement constante. Le paramètre S/V nous permet aussi de calculer la densité de greffage du polymère si l'on suppose que toutes les chaînes sont greffées sur la membrane. Si cette condition est vérifiée, on a :

$$\Sigma_p = 2(Sv_p)/(V\phi_p) \quad (4.4)$$

ce qui donne $\Sigma_p^{1/2} = 40 \text{ \AA}$ dans l'hypothèse d'un greffage total, à comparer à la valeur mesurée $\Sigma_p^{1/2} = 50 \text{ \AA}$. La différence observée peut rester cohérente avec l'hypothèse d'un greffage total

en prenant en compte, dans l'expression 4.4, la présence de polymère non-estérifié (donc pas greffé sur la membrane) et l'incertitude relative sur la mesure de S/V . L'analyse en contraste «polymère» sous-estime donc la densité de greffage alors que l'analyse en contraste «tensioactifs» la surestime. Une conclusion similaire sur le greffage total du polymère a été obtenue pour toute la zone de vésicules.

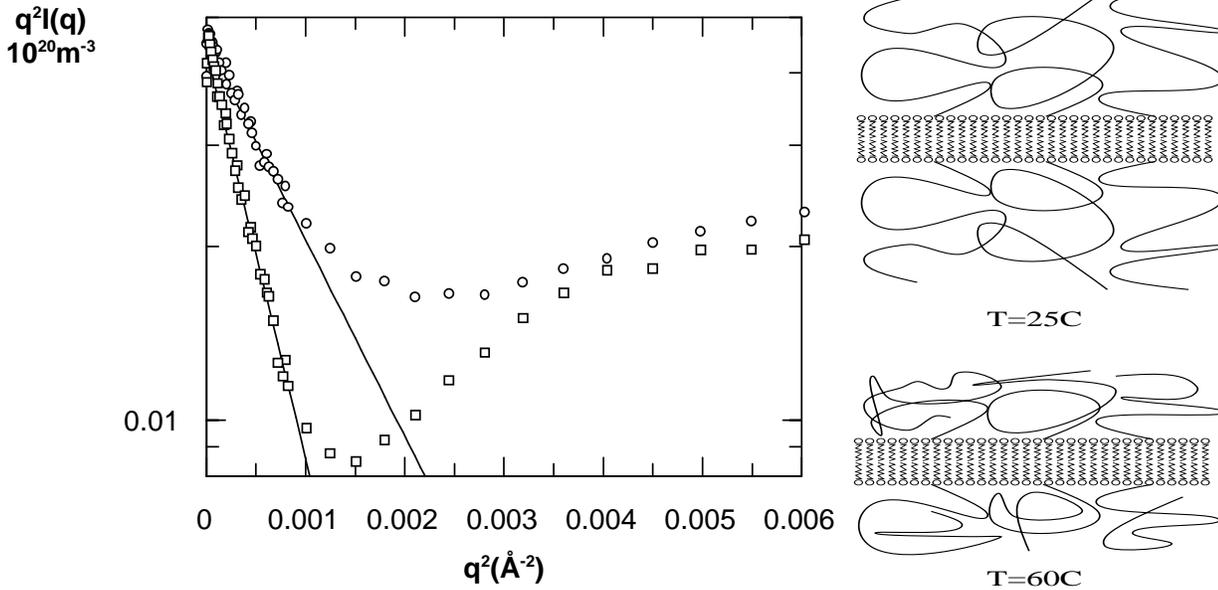


FIG. 4.22 – Spectres de membranes en «contraste polymère» dans la représentation $\log(q^2 I(q))$ en fonction de q^2 d'un échantillon de composition $(C_{sdsD}, \phi_{octanolD}, C_p)$ $(0.5, 0.7, 0.8)$ \square à 25 °C et \circ à 60 °C.

Effets de la température. Il est bien connu que la structure d'une chaîne libre de PEG dans l'eau dépend fortement de la température, notamment lorsque le point trouble du PEG est approché. A $T = 70$ °C, l'eau devient un mauvais solvant pour ce polymère qui est alors insoluble⁶. Nous avons observé un effet similaire pour le PEG greffé sur les membranes. Par exemple, le spectre de l'échantillon «c» mesuré à $T = 60$ °C (Fig 4.22) a la même valeur asymptotique de $q^2 I(q)$ pour q tendant vers 0 que le même échantillon mesuré à $T = 25$ °C. Les densités de greffage du polymère sont donc inchangées par l'augmentation de température (notons que cette propriété ne peut être généralisée à tous les échantillons car une augmentation de la température conduit souvent à des changements structuraux du système). Pourtant,

6. Cette température varie avec la salinité et la masse de la chaîne. Nous avons constaté qu'elle est égale à 70°C pour du PEG de masse 5000D greffé sur une membrane de SDS/octanol à une salinité de 2%.

l'épaisseur L mesurée est réduite à 9.7 nm (au lieu de 14 nm), ce qui est peut être dû à une simple réduction de la hauteur de la brosse voire à une adsorption partielle du polymère greffé sur la membrane. La conformation locale du polymère dépend donc de façon cruciale de la température.

On s'attend à ce que ces forts changements structuraux modifient de manière significative la distribution des contraintes dans la membrane, donc les paramètres de rigidité κ et $\bar{\kappa}$. Il est alors intéressant de mesurer l'effet de la température sur les paramètres de taille et de polydispersité des vésicules, ce que nous avons fait. Nous présenterons les résultats obtenus dans la section 4.5.

Faibles taux de greffage. Dans la situation de faible taux de greffage, les chaînes ne sont pas interpénétrées. C'est par exemple le cas de l'échantillon «a» ($C_{sds} = 0.9\%$, $\phi_{octanol} = 0.5\%$, $C_p = 0.5\%$) sur la figure 4.19. La valeur asymptotique de $q^2 I(q)$ pour q tendant vers 0 est ici proche de 0. Cela n'implique pourtant pas que la quantité de polymère greffé sur la bicouche est nulle. Comme nous l'avons déjà précisé dans la partie 3.3, dans ces situations de faibles couvertures en polymère, la gamme en q accessible par l'expérience de diffusion de neutrons ne satisfait pas la condition $q\Sigma_p^{1/2} \ll 1$ et il n'est plus possible de considérer la couche de polymère comme un milieu homogène dans la gamme de vecteurs de diffusion utilisée. S'il n'y a pas d'agrégation des chaînes, l'intensité diffusée doit se réduire au facteur de forme d'une seule chaîne sur la surface.

Nous avons représenté sur la figure 4.23 le même spectre dans la représentation $I(q)$ en fonction de q où $I(q)$ est ajusté au facteur de forme d'une chaîne gaussienne (Eq.3.6). La valeur de $I(q)$ pour $q = 0$ est celle attendue pour une seule chaîne et indique qu'il n'y a pas d'agrégation des chaînes de polymère à ces faibles densités de greffage. Le rayon de giration mesuré est $R'_g = 40 \text{ \AA}$, compatible avec les valeurs mesurées par une machine de force entre deux lamelles comportant un «PEG-lipide» équivalent [97].

Étant contrainte par la présence de la bicouche de tensioactif, la chaîne est déformée, ce qui explique la valeur relativement grande de R'_g ($R'_g/R_g = 1.53$). Pour $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, nous remarquons que l'intensité mesurée s'écarte fortement de la courbe de Debye théorique. Nous voyons ici l'effet déjà mentionné de l'ajustement non complet du contraste entre les tensioactifs deutériés et l'eau lourde. L'intensité diffusée par les tensioactifs ne peut être négligée dans cette

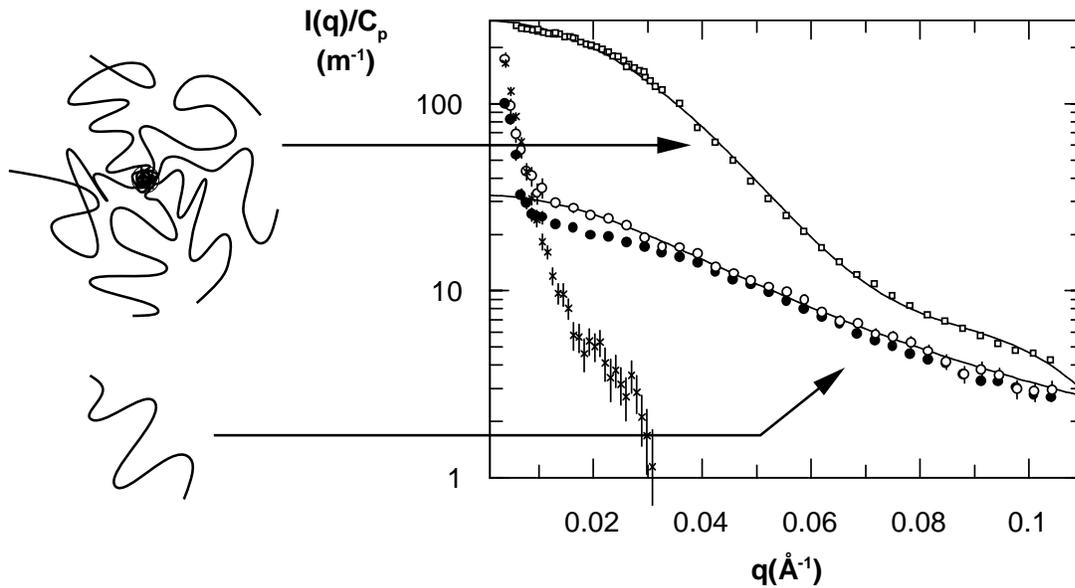


FIG. 4.23 – Différents spectres en «*contraste polymère*». (□) micelles de polymère ($C_p = 0.8\%$), (○) micelles mixtes polymère/tensioactifs ($C_{sdsD} = 1\%$, $\phi_{octanolD} = 0.2\%$, $C_p = 0.4\%$), (●) chaînes de polymère diluées à la surface de la membrane ($C_{sdsD} = 0.9\%$, $\phi_{octanolD} = 0.5\%$, $C_p = 0.5\%$), (×) membrane non décorée ($C_{sdsD} = 1\%$, $C_{octanolD} = 0.7\%$)

gamme de vecteurs q (rappelons qu'elle diverge comme q^{-2} avec un préfacteur toutefois très petit du fait de la petite différence de contraste entre la membrane deutériée et l'eau lourde). La mesure est alors particulièrement difficile. Cet effet peut être directement vérifié en mesurant le spectre d'une membrane composée uniquement de tensioactifs deutériés dans l'eau lourde ainsi que nous l'avons représenté sur la figure 4.23. L'intensité obtenue est effectivement dominante dans la gamme $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$.

Le spectre des chaînes de polymère isolées dans la phase micellaire ($C_{sds} = 1\%$, $\phi_{octanol} = 0.2\%$, $C_p = 0.4\%$) est aussi représenté sur la figure 4.23. Il se superpose au spectre de la chaîne sur la membrane précédemment analysé. Cela indique que la structure des chaînes de polymère est à peu près identique dans ces deux situations.

Micelle de polymère pure. Par comparaison, l'intensité diffusée par une micelle pure de polymère dans l'eau (point g : $C_p = 0.5\%$) est également représentée, ainsi que sur la figure 4.24 dans la représentation de «*Guinier*». Ce spectre peut être correctement ajusté par le facteur de forme de deux coquilles sphériques concentriques, de différents contrastes et rayons (rayon

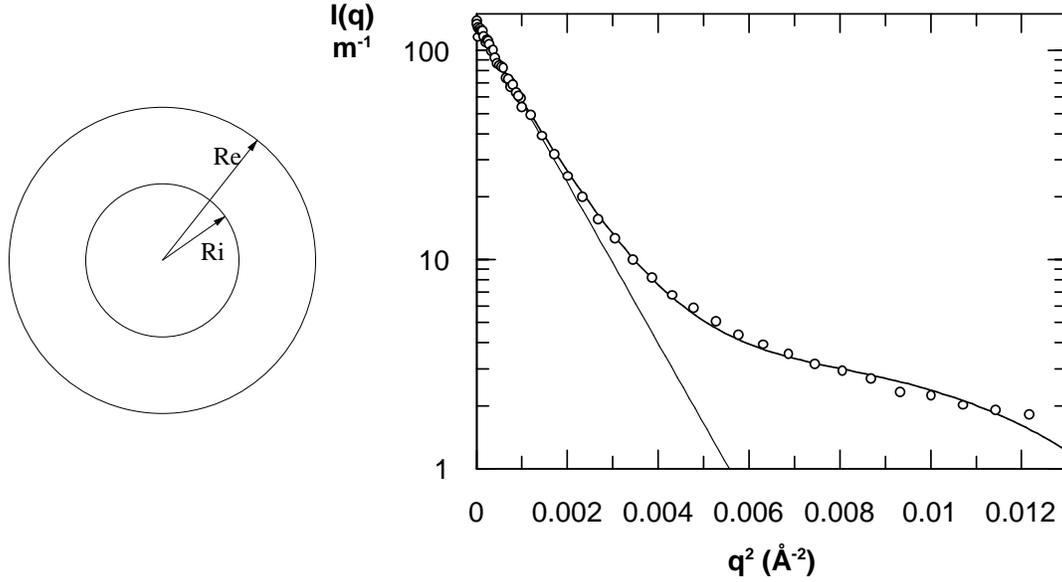


FIG. 4.24 – Spectre d’une micelle de polymère pure ($C_p = 0.4\%$) ajusté au facteur de forme de coquilles sphériques concentriques (ligne courbe). La courbe de Guinier a également été représentée (ligne droite); le rayon de giration correspondant est de 52 nm. L’écart entre la courbure de Guinier et la courbe expérimentale est une mesure de la structure interne de la micelle.

extérieur R_{ext} et intérieur R_{int}):

$$\begin{aligned}
 I(q) &= (A_{int}(q) + A_{ext}(q))^2 \\
 \text{avec } A_{int}(q) &= \frac{3\sqrt{I_{int}}}{x^3} (\sin(x) - x \cos(x)) \\
 A_{ext}(q) &= \frac{3\sqrt{I_{ext}}}{y^3 - x^3} (\sin(y) - y \cos(y) - \sin(x) + x \cos(x))
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

avec $x = qR_{ext}$ et $y = qR_{int}$. A_{int} et A_{out} sont les contributions à l’amplitude totale du cœur et de la couronne.⁷ D’après l’ajustement, la micelle est sphérique et composée d’une douzaine de chaînes. Son rayon extérieur est $R_{ext} = 8nm$ (valeur que nous avons vérifiée par diffusion quasiélastique de la lumière) mais la moitié de la matière est concentrée dans une sphère intérieure de rayon $R_{int} = 3.2 nm$. Les chaînes de polymère sont donc étendues dans cette configuration : le paramètre d’étirement vaut $(R_{ext} - 1nm)/(2R_g) = 1.35$ (la quantité soustraite

7. Noter que sur la figure 4.23, l’intensité diffusée par la micelle de polymère pure reste bien supérieure à l’intensité diffusée par une seule chaîne, ce qui justifie que dans l’ajustement avec la relation 4.5, les termes de corrélations intra-chaîne soient négligés.

1nm correspond à une évaluation du rayon du coeur hydrophobe de la micelle). C'est la raison pour laquelle les chaînes de polymère quittent leurs micelles en présence de la bicouche de tensioactif: en s'ancrant sur cette bicouche, elles relaxent ainsi une partie de leur énergie élastique.

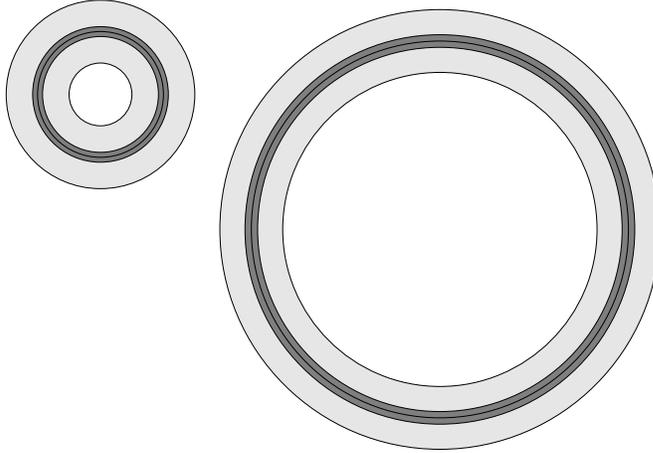


FIG. 4.25 – Représentation schématique, à l'échelle, des deux populations de vésicules dont les spectres en «contraste polymère» ont été mesurés afin de tester une éventuelle asymétrie de greffage du polymère.

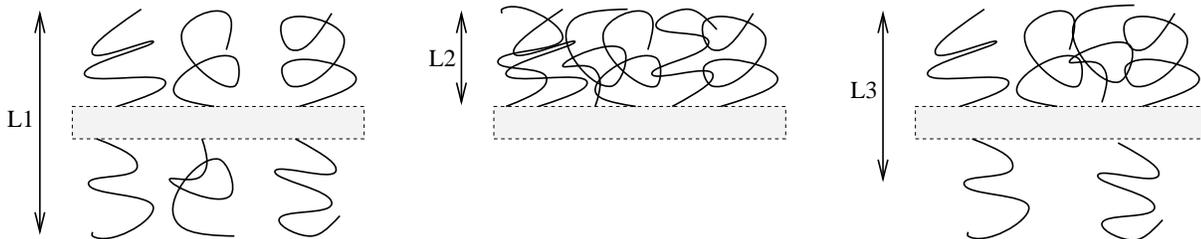


FIG. 4.26 – Représentation schématique de couches de polymères greffés pour différentes asymétries possibles du taux de greffage. On a supposé que les chaînes s'étirent peu, dans la direction perpendiculaire à la membrane, lorsque leurs taux de greffage augmentent. Les épaisseurs apparentes des couches sont $L1$, $L2$ et $L3$ avec $L1 > L3 > L2$. L'épaisseur est donc d'autant plus faible que l'asymétrie est grande.

Possible asymétrie de composition du polymère. Pour toutes les densités de greffage étudiées, il n'a pas été possible de détecter une possible asymétrie de greffage du polymère sur les vésicules (c'est-à-dire $\phi(z) \neq \phi(-z)$) parce qu'il est difficile de différencier par une expérience de diffusion les chaînes intérieures et extérieures. Néanmoins, un tel effet devrait être détectable en comparant les spectres de vésicules de même composition mais de tailles très

différentes. Nous nous attendons à ce que l'asymétrie de $\phi(z)$ soit plus forte pour les vésicules de plus petit rayon et diminue ainsi l'épaisseur apparente de la bicouche de polymère (Fig. 4.26) puisque, dans ce cas, l'équation 3.5 doit être remplacée par l'équation suivante qui est plus générale :

$$L^2 = 12 \left[\frac{\langle z^2 \phi(z) \rangle_z}{\langle \phi(z) \rangle_z} - \left(\frac{\langle z \phi(z) \rangle_z}{\langle \phi(z) \rangle_z} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

Le terme $\langle z \phi(z) \rangle$ mesure l'asymétrie de greffage.

Nous avons donc mesuré les spectres en contraste «polymère» de deux populations de vésicules de même composition (échantillon «e») mais de tailles très différentes (Fig.4.25) : l'une a un rayon moyen $\bar{R} = 17.5 \text{ nm}$, l'autre $\bar{R} = 55 \text{ nm}$. Le premier échantillon a été chauffé à 60°C pendant $10'$, le second pendant $60'$, avant d'être ramené à température ambiante, ce qui est un moyen de contrôler la taille des vésicules, sans changer leur composition, comme nous l'étudierons dans la prochaine section. Les oscillations du facteur de forme des plus petites vésicules sont clairement visibles sur la figure 4.27 et modulent l'intensité diffusée par les plus grosses (Cf équation 3.11 du chapitre 3). Dans le régime asymptotique $q > 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, les deux spectres peuvent être superposés.

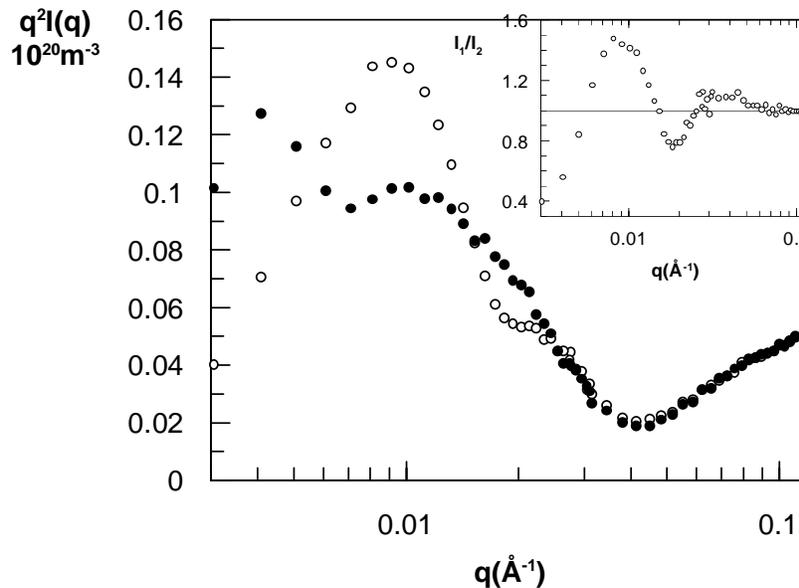


FIG. 4.27 – Spectres en «contraste polymère» de vésicules de même composition ($C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{\text{octanol}} = 1.1\%$, $C_p = 1.6\%$) mais de rayons différents (\circ): 17.5 nm , (\bullet): 55 nm , mesurés pour détecter une éventuelle asymétrie de la membrane. Insert: rapport de ces deux spectres (I_\circ/I_\bullet).

Ceci indique que les conformations locales du polymère sont identiques dans ces deux situations. En particulier, l'épaisseur apparente de la bicouche de polymère est inchangée par la courbure imposée (pour $q = 0.04\text{\AA}^{-1}$, des épaisseurs différentes donneraient des valeurs différentes de l'intensité, comme c'est le cas par exemple dans la Fig.4.20 pour $q^2 = 0.04^2 = 0.0016\text{\AA}^{-2}$ entre des membranes de compositions identiques mais d'épaisseur différentes). Dans l'hypothèse où la quantité $\langle z^2\phi(z) \rangle$ reste inchangée, l'asymétrie de densités de greffage, si elle existe, doit donc être faible. Une limite supérieure de celle-ci peut être calculée : pour $q = 0.04\text{\AA}^{-1}$, les intensités des deux spectres sont égales avec une erreur de 10%, donc les épaisseurs avec 3% d'erreur et l'asymétrie doit satisfaire $(\phi_{out} - \phi_{in})/\phi_{in} < 1/10$.

Résumé et conclusion. Nous concluons qu'il est possible de décorer les bicouches de tensioactifs par du polymère greffé. Le taux de greffage maximum atteint est légèrement supérieur au recouvrement critique (début du régime «brosse»). Le polymère est greffé des deux côtés de la membrane et ne semble pas être greffé de manière asymétrique sur une surface fortement courbée de manière sphérique. Enfin, la température est un moyen très efficace pour modifier radicalement la structure de la chaîne à l'interface car on réduit l'épaisseur de la brosse en chauffant.

4.5 Structure des vésicules.

L'étude de la structure membranaire des vésicules nous a montré qu'il était possible d'en varier certains paramètres comme le taux de greffage en polymère, la composition ou la température, avec une relative liberté, contrôlée toutefois par les limites de la zone de vésicules pures dans le diagramme de phase du système. L'objectif de cette partie est de déterminer dans quelle mesure la structure des vésicules, c'est-à-dire essentiellement leur taille, polydispersité et la nature des interactions existant entre elles, peut être affectée par le choix de ces paramètres. Cette étude porte sur des échelles de longueur de plusieurs dizaines de nm , plus grande que celles que nous avons jusqu'ici rencontrées, et nécessite donc l'emploi de la diffusion de la lumière, conjointement avec la diffusion de neutrons.

Nous montrons que la présence du polymère affecte fortement la polydispersité du système, que les changements de composition imposés aux vésicules en modifient la taille avec une grande

variété de rayons (compris entre 15 et 150 nm), et nous étudions les interactions entre vésicules. Nous montrons également qu'il existe un autre facteur conditionnant dans une large mesure la structure des vésicules et qui n'a pu être abordé dans l'étude de la structure membranaire : l'histoire physico-chimique du système. La taille des vésicules peut en effet présenter de très longs temps d'équilibration alors même que la fabrication de la structure membranaire et le greffage du polymère sont très rapides.

Polydispersité des vésicules. La faible polydispersité des échantillons comportant du polymère est l'une des caractéristiques les plus surprenantes de ces systèmes mixtes : greffé sur la membrane, le polymère semble verrouiller la courbure des vésicules.

Cet effet peut être directement observé en comparant la polydispersité des échantillons mesurée à partir de leurs spectres de diffusion aux neutrons. Le spectre caractéristique de vésicules sans polymère, que nous avons présenté au début de ce chapitre sur la figure 4.5, décroît de manière monotone avec une pente en q^{-2} .

Au contraire, nous voyons en prenant l'exemple, sur les figures 4.28 et 4.29, de l'échantillon de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$ et $C_p = 0.8\%$, que l'intensité $I(q)$ oscille fortement autour de la pente q^{-2} lorsque du polymère est greffé. L'intensité peut être comparée au facteur de forme d'une coquille sphérique, moyenné sur les tailles. L'ajustement numérique est donné pour une distribution de Schultz-Flory de sphères (équations 3.8 et 3.11). L'index de polydispersité est $Z = 16.5$, donc $\frac{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}{\langle R \rangle^2} = 5.8\%$ (Une épaisseur de 2.2 nm et un rayon moyen de 20 nm est également déduit). Nous avons représenté sur la figure 4.28 l'allure de cette fonction de distribution pour $Z = 16.5$.

Des index de polydispersité compris entre 13 et 20 ont été trouvés dans toute la zone de stabilité des vésicules et peuvent être obtenus pour des concentrations remarquablement faibles de polymère, même lorsque les chaînes ne sont pas interpénétrées sur la surface de la membrane. Par exemple, l'échantillon «a» de composition ($C_{sds} = 0.9\%$, $\phi_{octanol} = 0.5\%$, $C_p = 0.5\%$) sur la figure 4.21 présente les oscillations caractéristiques du facteur de forme d'une coquille sphérique, la périodicité des oscillations est celle de sphères de rayons 35 nm . Nous avons par ailleurs déjà étudié cet échantillon page 96 dans le «contraste polymère» à partir de la figure 4.23 et il a alors été montré que les chaînes de polymère était en régime «champignon», c'est-à-dire diluées sur la surface de la membrane.

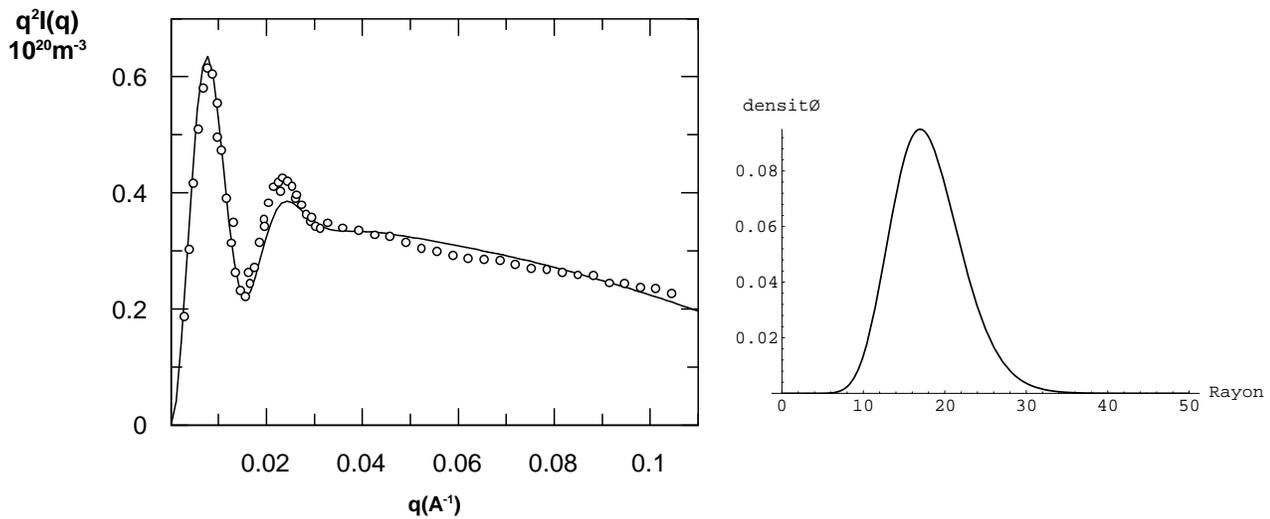


FIG. 4.28 – *Figure de gauche : spectre en contraste «tensioactifs» de vésicules de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{\text{octanol}} = 0.4\%$ et $C_p = 0.8\%$ ajusté au facteur de forme de coquilles épaisses polydisperses: $\bar{R} = 18 \text{ nm}$, $Z = 16.5$ et $D = 2.2 \text{ nm}$. Figure de droite : aspect de la distribution de Schultz en fonction du rayon en nm pour ces paramètres.*

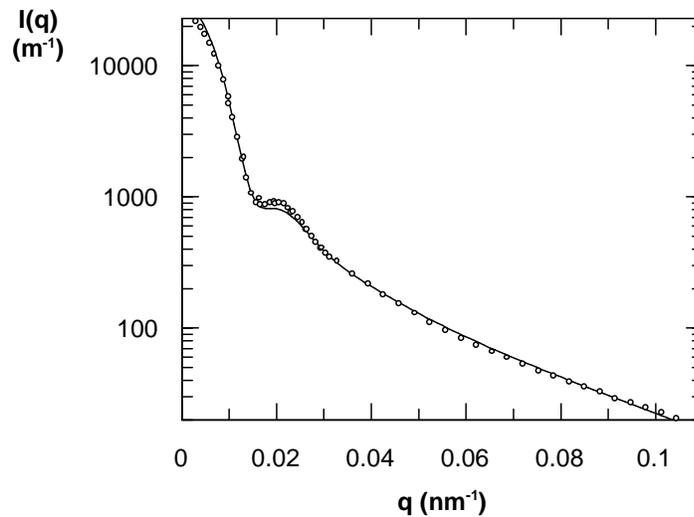


FIG. 4.29 – *Mesure identique à celle de la figure 4.28 dans la représentation $I(q)$ en fonction de q , en échelle semi-logarithmique.*

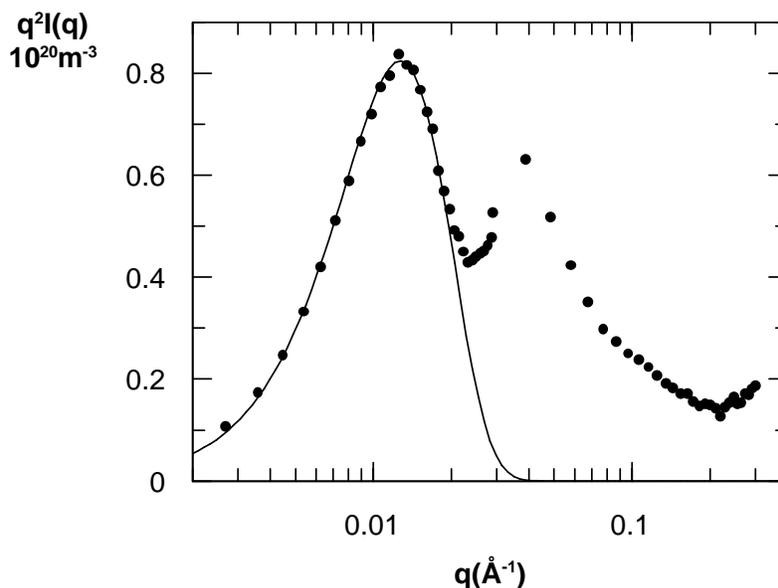


FIG. 4.30 – Spectre en «contraste tensioactif» de l'échantillon de composition $C_{DDAB} = 0.5\%$, $C_p = 1.7\%$ et $C_{NaCl} = 10\%$, ajusté, dans la partie de petits vecteurs de diffusion à la formule de Guinier avec $R_g = 13.7nm$.

Observation sur les autres systèmes étudiés. De tels effets de courbure sont être observés avec d'autres systèmes de membranes. L'exemple de membranes chargées positivement et ne comportant qu'un seul tensioactif bicaténaire (du DDAB) est particulièrement intéressant puisqu'il permet de simplifier le système d'étude en diminuant le nombre de ses composants.

La figure 4.30 représente le spectre diffusé par l'échantillon de composition ($C_{DDAB} = 0.5\%$, $C_p = 1.7\%$, $C_{NaCl} = 10\%$). Les oscillations du facteur de forme de sphères épaisses sont bien reconnaissables, le rayon de giration de ces petites vésicules, fourni par un ajustement à partir de la formule de Guinier $I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$ est $R_g = 13.7nm$.

La première oscillation du facteur de forme s'effectue autour de la valeur $0.65 \cdot 10^{20} m^{-3}$. La valeur du plateau attendue pour une membrane de DDAB pure (Eq.3.8), d'épaisseur 25Å et de concentration $C_{DDAB} = 0.5\%$ est $A/2 = 2\pi (n_{ddab} - n_{d2o})^2 \phi_{ddab} D = 0.3 \cdot 10^{20} m^{-3}$ beaucoup plus faible que la valeur mesurée. L'hypothèse d'une membrane de DDAB nue ne peut donc pas être vérifiée, on en déduit que du polymère est greffé sur cette membrane.

Dépendance de la taille des vésicules avec leur composition. La fonction de distribution des tailles de vésicules que nous étudions étant relativement étroite, il nous a été possible

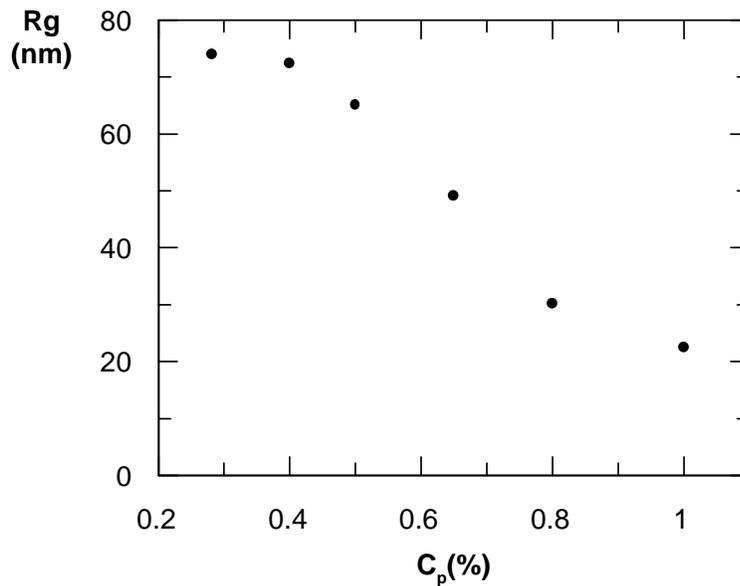


FIG. 4.31 – Dépendance du rayon de giration des vésicules avec leur composition (repérée par C_p). Des vésicules de diverses compositions sont préparées en utilisant la méthode standard décrite dans la partie expérimentale. Les compositions extrêmes (C_{sds} , $\phi_{octanol}$, C_p) sont en % (0.5, 0.28, 0.3) et (0.5, 0.9, 1). Les compositions intermédiaires sont obtenues en combinant linéairement ces valeurs, ce qui donne une ligne de a à d sur le diagramme de phase.

de mesurer leur rayon moyen par diffusion de la lumière dans de bonnes conditions.

Nous avons mesuré le rayon des vésicules du système SDS/octanol/Myrj préparées par la méthode standard décrite dans la partie expérimentale (page 42). Ce rayon varie entre 15 et 150 nm et dépend fortement de la composition de la membrane. Pour étudier cette propriété, nous avons varié la composition des vésicules dans la gamme de densité de greffage la plus grande possible. La forme allongée de la zone de vésicules nécessite de varier simultanément les concentrations de polymère et d'octanol, si nous voulons garder des vésicules sans micelles. La ligne choisie joint les points a et d sur la figure 4.18 (son équation est donnée dans la légende de la figure 4.31). Sur la figure 4.31, la taille des vésicules est tracée en fonction de la quantité de polymère greffé (et d'alcool ajouté). On constate que cette taille diminue jusqu'à des tailles de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la membrane en présence de polymère ($L = 14nm$).

Nous avons également varié indépendamment la concentration en polymère et en octanol. Une telle expérience ne permet pas d'explorer un grand domaine de composition à cause de la forme de la zone de vésicules pures. La taille des vésicules décroît lorsque l'octanol est ajouté (remarque déjà formulée page 80 à partir de l'analyse des spectres de la figure 4.12), mais croît

lorsque le polymère est ajouté à une quantité d'octanol et de SDS fixée.

Enfin, la taille des vésicules varie également lorsque l'on sort de la zone de vésicules pures : à partir de la figure 4.13, on constate que ce rayon augmente d'autant plus que la présence de micelles est grande, c'est à dire lorsqu'il y a plus de polymère ou moins d'octanol dans la solution. Notons que dans un tel équilibre, on ne contrôle pas bien la composition des membranes.

4.6 Traitement thermique et croissance des vésicules.

Influence d'un traitement thermique sur la taille des vésicules. La taille des vésicules dépend de manière cruciale des effets de température. Pour une concentration et une composition fixée de la membrane, le rayon peut en effet être modifié en chauffant les échantillons pendant un temps donné. Sur la figure 4.32, nous avons tracé la variation du rayon des vésicules chauffées à 55 °C en fonction du temps de chauffage donné en abscisse. Ce rayon augmente et atteint un maximum lorsque la fraction volumique d'eau encapsulée est supérieure à environ 20%. On observe alors la formation de vésicules multilamellaires, ces structures permettant de réduire les contraintes stériques qui apparaissent lorsque les vésicules sont trop concentrées et interagissent fortement. Ce seuil de 20% est atteint lorsque le rayon des vésicules est de l'ordre de la valeur $R = \frac{20}{100} \frac{3D}{\phi_s} \simeq 150 \text{ nm}$ pour la fraction volumique de tensioactif utilisée $\phi_s = 0.9\%$.

Nous avons pu suivre par diffusion de la lumière l'évolution des spectres statiques en fonction de la taille obtenue après traitement thermique. Pour comparer de façon équivalente les différentes courbes, nous avons représenté sur la figure 4.33 les valeurs des produits $q^2 I(q)$ en fonction de la variable réduite $q\bar{R}$, ainsi que l'intensité normalisée à la masse $I(q)/\bar{R}^2$. \bar{R} est le rayon moyen des vésicules, obtenu après ajustement. Nous voyons que les courbes se superposent sur une courbe maîtresse dans une gamme relativement large, où la variable $q\bar{R}$ est comprise entre 0.2 et 4.

Cela montre, indépendamment de tout modèle, que l'augmentation du rayon des vésicules s'effectue en préservant la faible polydispersité des échantillons. Pour interpréter quantitativement ces observations, nous considérons l'expression de l'intensité diffusée par des coquilles sphériques polydisperses, en négligeant pour le moment la contribution des fluctuations de forme des vésicules sur l'intensité diffusée. On a :

$$I(q) = A \left\langle R^2 f_0(qR) \right\rangle_{R^2} \quad (4.7)$$

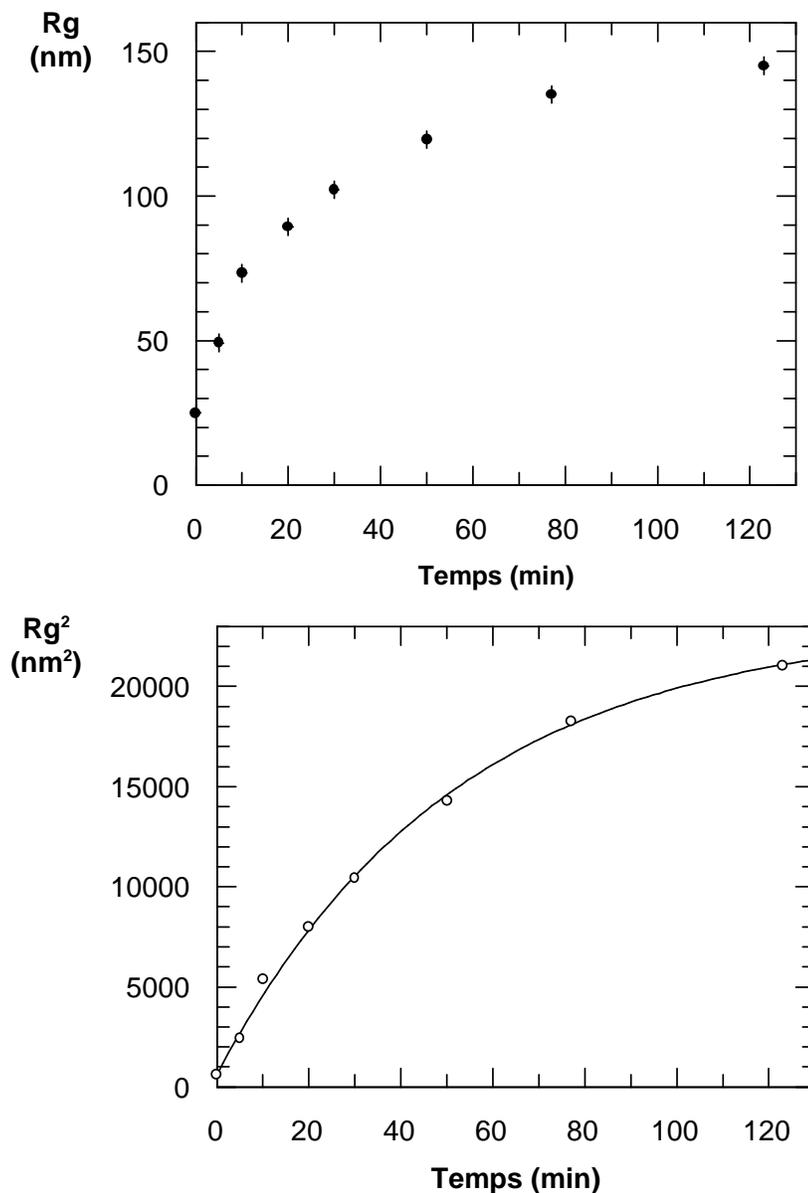


FIG. 4.32 – Evolution du rayon de giration des vésicules avec le temps de chauffage. Leur composition est $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$ et $C_p = 0.45\%$ (échantillon «b»). Les vésicules ont été chauffées à 55°C pendant le temps donné en abscisse et ramenées à 25°C une journée avant la mesure de leur taille. Figure du bas : évolution du carré du rayon de giration, proportionnel à la masse des vésicules, c'est-à-dire à leur nombre d'agrégation, ajusté à l'équation 4.10

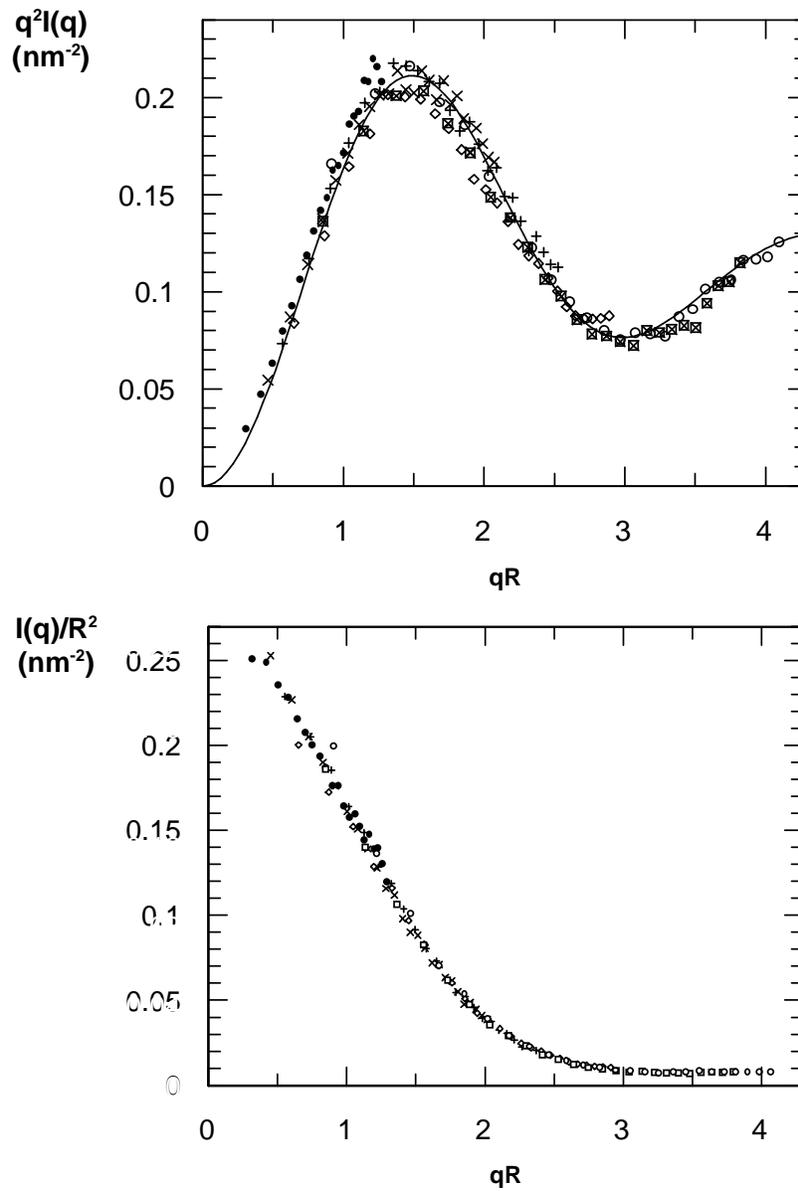


FIG. 4.33 – Diffusion statique de la lumière sur des vésicules (échantillon «b» dilué pour que $C_{sds} = 0.1\%$) de différents rayons dans les représentations $q^2 I(q)$ en fonction de $q\bar{R}$ et $I(q)/\bar{R}^2$ en fonction de $q\bar{R}$: (●) $\bar{R}=39\text{nm}$, (×) 57nm , (+) 70nm , (◇) 80nm , (□) 106nm et (○) 114nm . La ligne continue est le facteur de forme ajusté de coquilles polydisperses.

avec

$$f_0(x) = j_0(x)^2 = \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 \quad (4.8)$$

La moyenne $\langle \rangle_{R^2}$ est une moyenne prise sur les masses des vésicules: $\langle \lambda \rangle_{R^2} = \frac{\sum \lambda R^2}{\sum R^2}$. La constante de normalisation A ne dépend pas de leur taille, mais seulement de la quantité de membrane, de son épaisseur et du taux de greffage de polymère (Cf Eq. 3.8). Une forme réduite de l'équation 4.7 peut être effectivement obtenue en traçant le produit $q^2 I(q)$ en fonction de q . On a en effet :

$$q^2 I(q) = A \left\langle x^2 f_0(x) \right\rangle_{x^2} \quad (4.9)$$

Si la polydispersité des échantillons est inchangée par le traitement thermique, la moyenne s'effectue sur la variable réduite x et les courbes théoriques de diffusion statique de la lumière sont superposables dans cette représentation. C'est bien ce que nous vérifions expérimentalement sur la figure 4.33.

Sur cette figure, la constante A apparaît comme étant la valeur limite de $I(q)/R^2$ pour $q \rightarrow 0$, mais $A/2$ est également la valeur asymptotique de $q^2 I(q)$ pour $q \rightarrow \infty$. La définition de $A/2$ donnée ici rejoint ainsi celle que nous avons prise dans l'écriture de l'équation 3.8 qui se rapportait alors à l'intensité des neutrons diffusés. Dans chacune des deux techniques, diffusion de la lumière ou des neutrons, $A/2$ est la valeur prise par $q^2 I(q)$ pour $qR \gg 1$ et $qL \ll 1$.

Effet analogue sur les autres systèmes étudiés. Cette propriété d'augmentation rapide du rayon des vésicules par traitement thermique est également vérifiée sur les vésicules fabriquées avec d'autres tensioactifs, par exemple le DDAB. Sur la figure 4.34, on observe que le fait de chauffer une solution de ces vésicules permet de déplacer les oscillations de l'intensité diffusée vers les petits vecteurs de diffusion et, donc, d'augmenter leur rayon. Notons que les spectres représentés ici ne sont pas ceux de vésicules pures : il y a aussi des micelles dans ces échantillons (ce qui ne modifie pas les propriétés ici considérées). Leur bosse caractéristique apparaît pour $q = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$ (on a vu page 85 que ces micelles peuvent être supprimées par ajout de sel).

Cinétique de l'accroissement de la taille. Nous avons étudié plus en détail la cinétique de croissance des vésicules du système SDS/octanol/myrj. Une représentation naturelle pour ce faire est de tracer R_g^2 (à un facteur numérique près la masse des vésicules) en fonction du

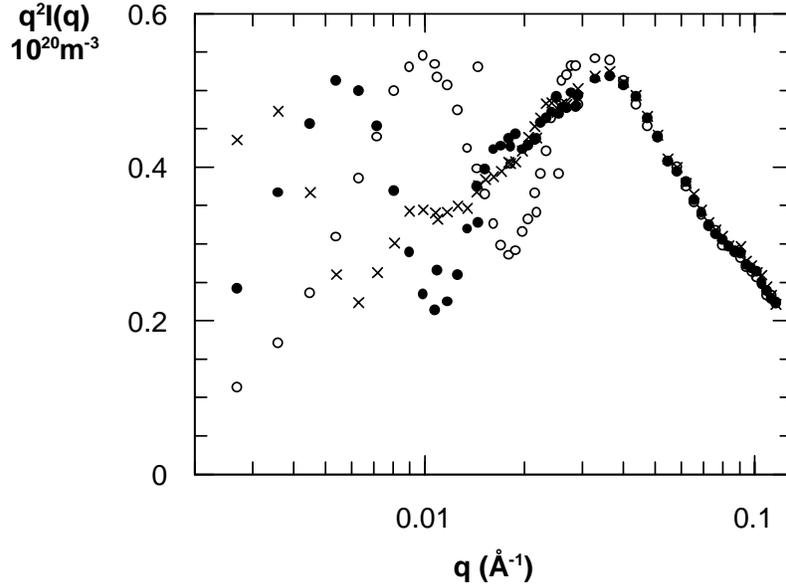


FIG. 4.34 – Spectres en «contraste tensioactifs» de l'échantillon $C_{DDAB} = 0.5\%$, $C_p = 1.7\%$ et $C_{NaCl} = 2\%$ chauffés à $68\text{ }^\circ\text{C}$ pendant (\circ) $0'$, (\bullet) $15'$ et (\times) $30'$.

temps de chauffage. La masse est une variable plus intéressante à reporter que le rayon car c'est la seule quantité géométrique additive dans un processus de fusion entre vésicules, au contraire des rayons ou des volumes. La courbe obtenue est dessinée sur la figure 4.32.

Les points expérimentaux peuvent être correctement ajustés par l'expression suivante :

$$R_g^2(t) = R_g^2(\infty) + (R_g^2(0) - R_g^2(\infty))e^{-t/\tau} \quad (4.10)$$

On trouve dans le cas présent $\tau = 52'$, $R_g(0) = 27\text{ nm}$ et $R_g(\infty) = 152\text{ nm}$. La valeur de $R_g(\infty)$ est aussi celle pour laquelle il se forme des vésicules multilamellaires dans notre système.

Pour des raisons pratiques, nous avons préféré définir le temps caractéristique τ_f de croissance des vésicules, lorsqu'elles sont chauffées, par l'égalité $R(\tau_f) = 63\text{ nm}$. L'avantage d'une telle convention est que lorsque les processus d'équilibration sont particulièrement longs, il est inutile d'attendre que les vésicules aient atteint les plus grandes valeurs de rayons (150 nm) pour pouvoir trouver un temps caractéristique. Il nous suffit juste de constater que la valeur 63 nm , facilement mesurable par diffusion de la lumière, est atteinte.

Nous trouvons que τ_f dépend de la température T , de la concentration totale en tensioactif ϕ_s et de la composition de la membrane (rapports entre C_{sds} , $\phi_{octanol}$ et C_p).

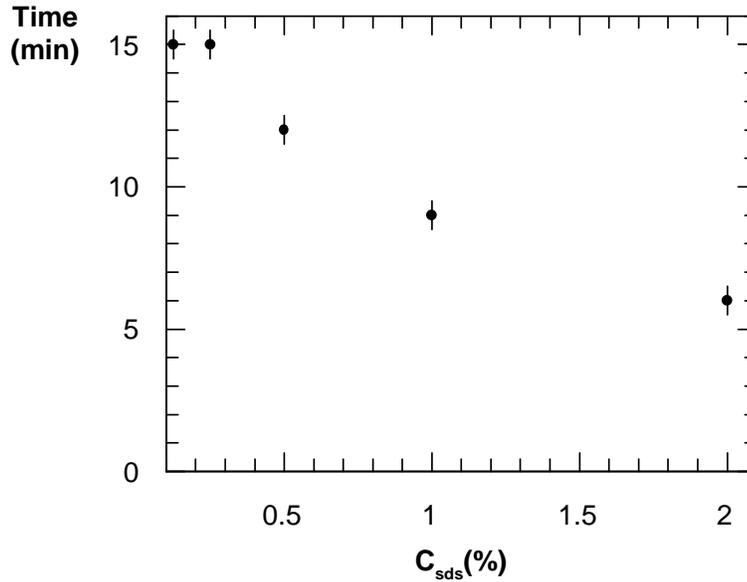


FIG. 4.35 – Dépendance du temps de fusion avec la concentration totale (ici indiquée par la concentration C_{sds}). L'équation de la droite de dilution est (en %): $C_{sds} = 0.035 + \alpha * 0.5$, $\phi_{octanol} = \alpha * 0.4$ et $C_p = \alpha * 0.8$, α étant le paramètre de dilution. $C_{sds}(\alpha = 0) \neq 0$ pour tenir compte de la concentration vésiculaire critique du SDS. $T = 55^\circ C$.

Effet de la concentration totale. Sur la figure 4.35, nous avons indiqué l'évolution de τ_f en fonction de la concentration totale des vésicules, à composition de la membrane fixée. Nous notons que τ_f est plus petit lorsque le système est plus concentré, ce qui ne peut traduire qu'un effet d'interaction entre vésicules. Cette observation permet en particulier d'éliminer l'hypothèse d'une simple incorporation de molécules libres et non agrégées, car la concentration de ces molécules est uniquement déterminée par leur concentration micellaire critique et celle-ci ne dépend pas de la concentration totale utilisée. On aurait observé avec un tel mécanisme une cinétique du premier ordre et τ_f aurait été indépendant de la concentration C_{sds} . Ce n'est ici pas le cas, et l'augmentation de la taille des vésicules doit être due (au moins partiellement) à un mécanisme de fusion. L'évolution de τ_f avec C_{sds} montre qu'il ne s'agit cependant pas d'une cinétique du second ordre. On s'attendrait alors à $\tau_f \propto C_{sds}^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1$ alors que l'on mesure ici un coefficient effectif $\alpha \simeq 0.4$.

Effet de la température. Le temps caractéristique de fusion est changé de manière très significative par la température, comme le montre la figure 4.36.

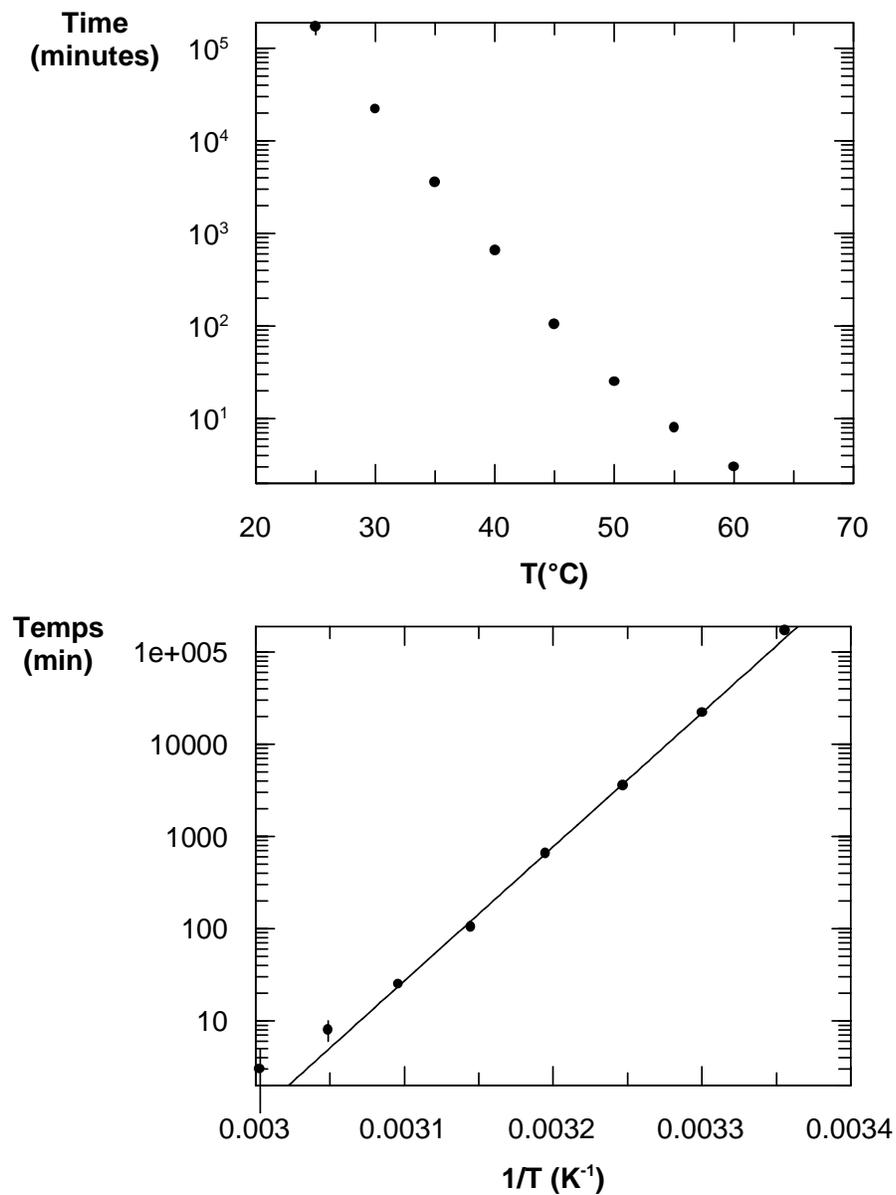


FIG. 4.36 – Temps caractéristique de fusion τ_f en fonction de la température de l'échantillon: $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$ et $C_p = 0.45\%$. La mesure de la taille se fait après avoir chauffé l'échantillon à la température fixée en abscisse, pendant le temps donné en ordonnée. L'échantillon est ensuite trempé jusqu'à la température ambiante pour être mesuré.

Aux grandes températures (en s'approchant de 70 °), les phénomènes ont lieu sur des échelles de temps de l'ordre de la minute et la fusion rapide entre vésicules se traduit, lorsque l'on atteint le point trouble, par une séparation entre un mélange de polymère et de tensioactifs d'une part, et une phase isotrope d'autre part, qui intervient alors sur des échelles de temps de quelques secondes.

A température ambiante (25 °C), les temps de fusion sont beaucoup plus longs, de l'ordre de $\tau_f = 4$ mois pour une densité de greffage pourtant relativement faible ($C_p = 0.45\%$). Ces très longs temps d'équilibration font qu'il est difficile de déterminer si les échantillons à température ambiante sont à l'équilibre thermodynamique ou non ; la taille des vésicules est manifestement une propriété cinétique de ce système.

Effet de la composition. Nous avons peu d'éléments quantitatifs sur l'évolution du temps caractéristique τ_f avec le taux de greffage du polymère. Nous avons toutefois constaté que la turbidité des vésicules obtenues sans polymère, est stable au bout d'à peu près 24 heures. Les temps d'équilibration de ce système sont donc de l'ordre de la journée. Nous avons précédemment mesuré que le temps caractéristique de croissance de vésicules avec peu de polymère (échantillon «b», $C_p = 0.4\%$) est de l'ordre de 4 mois et nous estimons qu'il atteint plusieurs années pour de plus fortes densités de greffage. Le polymère ralentit donc très nettement les cinétiques d'équilibration.

Par ailleurs, nous avons vérifié que l'augmentation rapide de $1/\tau_f$ avec la température ne peut être expliquée par une dégradation chimique des produits utilisés car l'utilisation de composants chauffés de manière préliminaire, avant d'être mélangés, donne des résultats identiques.

Interprétation. La loi la plus simple que vérifient nombre de processus cinétiques dépendant de la température est celle d'Arrhénius selon laquelle le temps caractéristique du processus varie en fonction de la température de la façon suivante :

$$\tau = \tau_0 e^{Ea/k_B T}$$

Ea a en général la signification d'une énergie d'activation et τ_0 est un temps microscopique.

Nous avons tracé sur la figure 4.36 les données correspondant à notre système dans la représentation $\log \tau$ en fonction de $1/T$. Si le comportement est Arrhénien, on doit observer

une droite, ce qui est le cas. Mais les paramètres que l'on trouve après ajustement sont très surprenants. L'énergie d'activation vaut $Ea = 111k_B T$, ce qui est une énergie d'activation bien supérieure à l'énergie thermique élémentaire. τ_0 vaut $1.3 \cdot 10^{-42}$ secondes, ce qui bien sûr complètement irréaliste car les temps caractéristiques des processus de diffusion dans ce système sont de l'ordre de la milliseconde.

Plusieurs mécanismes permettent d'interpréter la forte valeur de Ea .

- Un mécanisme basé sur les déformations de la membrane lors du processus de fusion.
- Un mécanisme faisant intervenir la barrière stérique due au polymère.

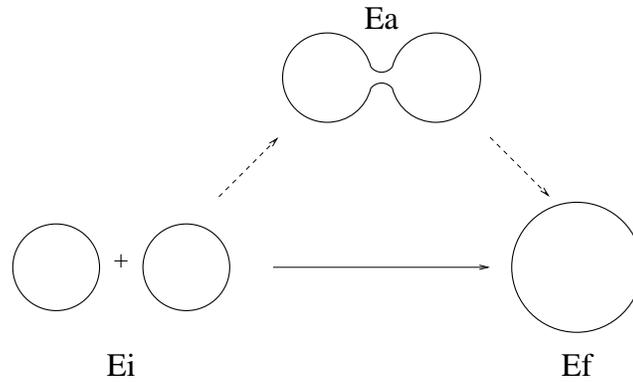


FIG. 4.37 – Intermédiaire possible dans la fusion entre deux vésicules. Les énergies de courbure des différents états sont $E_i = 16\pi(\kappa + \bar{\kappa}/2)$, $E_f = 8\pi(\kappa + \bar{\kappa}/2)$ et $E_a = 8\pi(\kappa + \bar{\kappa}/2) + 8\pi\kappa$ dans la limite d'un petit col.

En supposant que l'état intermédiaire de deux vésicules en train de fusionner a la forme dessinée sur la figure 4.37, c'est-à-dire faisant intervenir un col et respectant la topologie du film, on calcule que l'énergie de courbure de cet état intermédiaire est :

$$8\pi\left(\kappa + \frac{\bar{\kappa}}{2}\right) + 8\pi\kappa$$

Si les vésicules sont proches de la stabilité thermodynamique, $\kappa + \frac{\bar{\kappa}}{2} \simeq 0$, et l'énergie d'activation du système est $8\pi\kappa$. Si on l'impose égale à $111k_B T$, on trouve $\kappa = 4.4k_B T$, ce qui est tout à fait raisonnable. On montrera au chapitre 5 que les rigidités moyennes sont comparables à cette valeur de κ . Ce mécanisme ne permet toutefois pas de rendre compte de la très faible valeur trouvée pour τ_0 , et d'expliquer l'influence du polymère.

Nous sommes donc conduit à privilégier le second mécanisme de stabilisation stérique qui est d'ailleurs classique pour des particules colloïdales solides [23], où le greffage est permanent et

irréversible (ce qui n'est ici toutefois pas exactement le cas). Ce mécanisme permet également d'interpréter la faible valeur du coefficient τ_0 . Nous savons que l'épaisseur de la couche de polymère diminue avec la température, à cause des propriétés de solubilité du PEG. La valeur de l'énergie d'activation associée au franchissement de cette barrière doit donc diminuer avec la température. Si on suppose une simple dépendance linéaire on a :

$$E^* = E_a - \lambda T$$

avec $\lambda > 0$. Le temps τ varie comme

$$\tau'_0 \exp((E_a - \lambda T)/k_B T) = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$$

Le comportement est Arrhénien avec un temps microscopique apparent $\tau_0 = \tau'_0 \exp(-\lambda/k_B)$. Si τ'_0 est un temps typique de la dynamique de diffusion et que λ/k_B est grand, alors τ_0 peut être extrêmement petit. Il nous est ainsi possible de calculer le paramètre λ de deux façons différentes.

- On connaît τ_0 et on suppose que τ'_0 est le temps moyen de collision entre deux vésicules. $\tau_0 = R^2/(6D\nu)$ où D est le coefficient de diffusion d'une vésicule $D = 3.5 \text{ nm}^2/\mu\text{s}$ pour une vésicule de rayon $R = 60 \text{ nm}$. $\nu = 5\%$ est la fraction volumique qu'elles occupent, c'est à dire le rapport entre le volume d'eau compris à l'intérieur des vésicules sur le volume total. On trouve alors $\tau'_0 = 3.4 \text{ ms}$ donc $\lambda = 91k_B$.
- Si l'on suppose qu'au point trouble $E^*(T = 70^\circ) \simeq 0$, c'est à dire que la barrière énergétique est inexistante, on trouve $\lambda = 96k_B$.

Ces deux valeurs sont parfaitement concordantes. C'est donc probablement bien l'existence d'une barrière stérique qui est responsable de la stabilité et de l'évolution lente du système. Nous avons peu d'informations sur le mécanisme précis de franchissement de cette barrière. Nous pouvons imaginer qu'il comprend une étape de compression de la couche de polymère dans une direction normale à la membrane, accompagnée d'un écartement des molécules et d'une compression latérale sur la surface. On peut évaluer le coût énergétique d'une telle opération. En supposant que la pression latérale entre chaînes est donnée par une loi de gaz parfait $P = k_B T \sigma$, on a au recouvrement critique, $\sigma = 1/(\pi R_g^2)$. La fusion faisant entrer en contact deux surfaces d'aire environ égale à $4RR_g$ sur chacune des deux vésicules participant à la fusion, on en déduit une énergie $\frac{8}{\pi} k_B T \frac{R}{R_g} = 56k_B T$ pour une vésicule de rayon 60 nm , ce qui est l'ordre de grandeur

trouvé pour $E_a = 111k_B T$. Ceci nous conforte de nouveau dans l'hypothèse de la stabilisation stérique due au polymère.

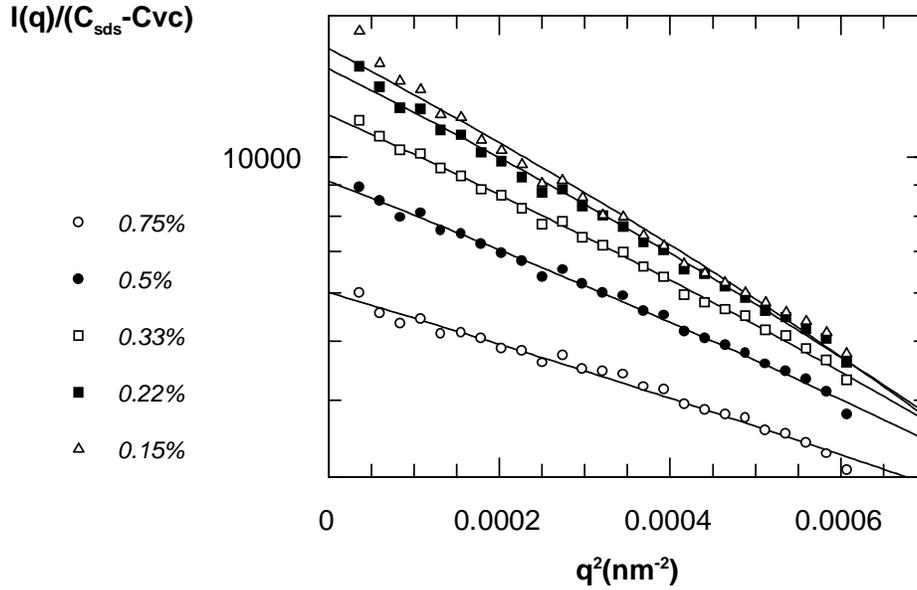


FIG. 4.38 – Spectres de diffusion statique de la lumière ($\lambda = 647 \text{ nm}$) sur des vésicules de rayon $R = 72 \text{ nm}$ à différentes dilutions. La concentration est repérée par C_{sds} . Un échantillon de composition ($C_{sds} = 0.75\%$, $\phi_{octanol} = 0.6\%$, $C_p = 1.2\%$) a été dilué dans l'eau (2% en sel). La c.v.c. est choisie pour superposer les spectres les plus dilués ($C_{sds} = 0.035\%$).

Interactions entre vésicules. L'existence d'un mécanisme de fusion doit dépendre des interactions entre vésicules. Il est donc intéressant de les étudier directement.

L'étude est faite en mesurant les spectres statiques $I(q, C_{sds})$ d'un échantillon de composition $C_{sds} = 0.75\%$, $\phi_{octanol} = 0.6\%$ et $C_p = 1.2\%$ et ses dilutions dans l'eau salée (Fig.4.38).

L'intensité extrapolée pour $q = 0$, tracée sur la figure 4.39, tombe à 0 pour $C_{sds} < 0.035\%$ ce qui est caractéristique d'une concentration vésiculaire critique (c.v.c.) [32]. Cette c.v.c. est un analogue de la c.m.c. : où que l'on se place dans le diagramme de phase il n'y a pas d'agrégats bien définis lorsque la concentration de SDS est inférieure à la c.v.c. Cette concentration vésiculaire critique, due à la solubilité non nulle du SDS dans l'eau, dépend de la concentration des autres constituants : par exemple, la c.v.c. de l'échantillon ($C_{sds} = 0.5$, $C_p = 0.8$, $\phi_{octanol} = 0.7$) n'est que de $C_{sds} = 0.019\%$ en SDS.

$I(0, C_{sds})$ n'est pas une fonction linéaire de $C_{sds} - c.v.c$ mais une fonction concave ce qui

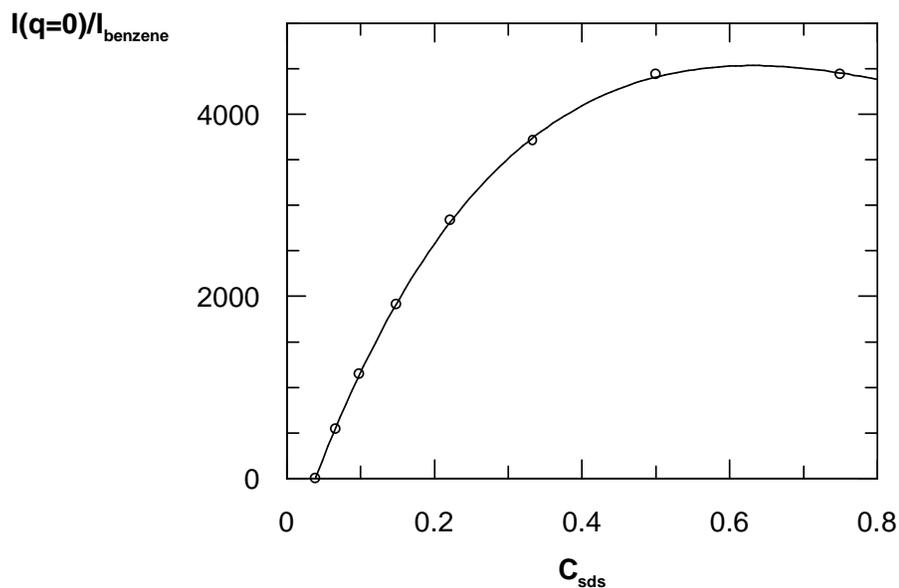


FIG. 4.39 – Intensité extrapolée à $q = 0$ en fonction de C_{sds} . L'ajustement est donné pour une compressibilité de sphères dures (formule de Carnahan-Starling). La fraction volumique résultante est $\nu = 0.16$ pour $C_{\text{sds}} = 0.75\%$

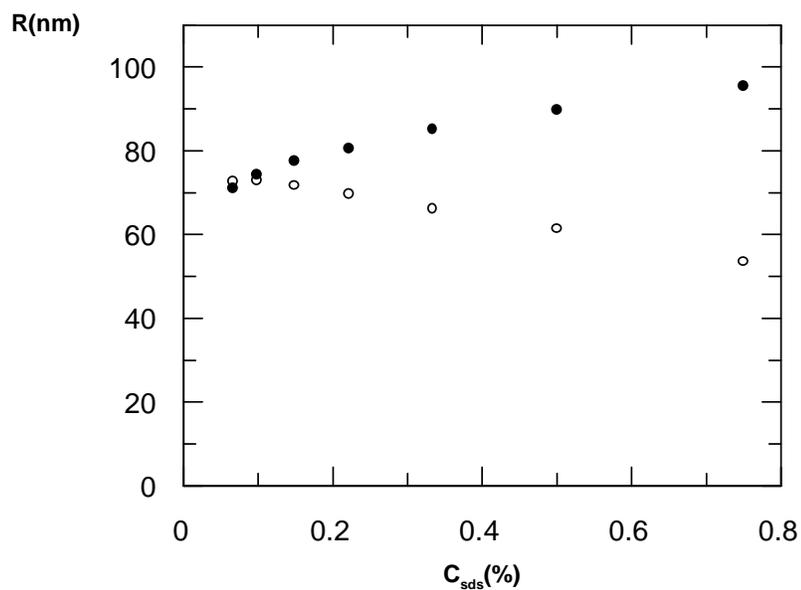


FIG. 4.40 – Rayons de giration (○) et hydrodynamiques (●) apparents de l'échantillon ($C_{\text{sds}} = 0.75\%$, $\phi_{\text{octanol}} = 0.6\%$, $C_p = 1.2\%$) dilué. La dilution est repérée par la concentration en SDS (C_{sds}).

s'explique par des interactions répulsives entre vésicules. La simple utilisation d'un second coefficient du viriel n'est pas suffisante pour reproduire la forme de $I(q = 0, C_{sds})$ car les sphères interagissent trop fortement. Nous avons trouvé qu'un modèle de compressibilité de sphères dures peut reproduire la compressibilité observée. La variable importante est alors ν , la fraction volumique enfermée dans les vésicules. Cette compressibilité théorique est déduite de la formule de Carnahan-Starling (Eq.3.16). La valeur ajustée de ν est $\nu = 0.16$ pour $C_{sds} = 0.75\%$. Cette valeur est compatible avec une valeur déduite de l'évaluation de l'aire de la bicouche : pour une fraction volumique ϕ_s de tensioactif, la fraction volumique de vésicules est

$$\nu = \frac{R}{3D}\phi_s ,$$

D étant l'épaisseur de la bicouche. Pour la composition étudiée, $D = 2.2 \text{ nm}$, $\phi_s = 10^{-2}$ et nous trouvons $\nu = 0.13$. Donc, le rayon d'interaction est légèrement plus grand que R_g . Ces effets d'interaction se traduisent également par des rayons de giration apparents et rayons hydrodynamiques mesurés qui dépendent de la concentration (Fig.4.40) mais qui atteignent le rayon physique de la vésicule aux grandes dilutions.

Ces observations montrent qu'il n'y a pas d'interactions à longues distances et pas d'agrégation des vésicules dans le régime dilué. Pour des concentrations plus fortes de tensioactif ($\nu > 20\%$), les vésicules sont suffisamment confinées pour que la solution devienne complètement transparente et hautement visqueuse, mais des observations par microscopie optique révèlent que des sphérulites sont également formées. Pour relaxer la pression osmotique, le système fabrique des vésicules multilamellaires. Nous pouvons cependant affirmer que les vésicules sont «robustes» : elles peuvent être relativement concentrées et avoir toujours des interactions de type «sphères dures».

Résumé et conclusion. Nous concluons que le polymère greffé stabilise la formation de vésicules dans une zone relativement grande de concentration et de température. Leur rayon (variant entre 15 et 150 nm) dépend à la fois de la composition de la membrane et d'un mécanisme de fusion entre elles dont la rapidité dépend de manière cruciale de la température. Cette fusion, qui peut être conditionnée par des interactions de type «sphères dures» existantes entre vésicules, préserve de manière remarquable une faible polydispersité des échantillons (index de polydispersité Z voisin de 16).

4.7 Structure de la phase éponge décorée de polymère.

Il est intéressant d'étudier l'effet du polymère sur une autre structure que celle des vésicules. La phase éponge a l'avantage d'être un système isotrope, donc simple à observer, à la géométrie ouverte, donc posant moins de problèmes d'équilibration que les vésicules. Elle peut également être suffisamment diluée pour que des expériences de diffusion de la lumière permettent d'étudier la dynamique locale de la membrane dans une gamme de vecteurs de diffusion où celle-ci peut être considérée comme plate. Ces expériences de dynamique seront décrites au chapitre suivant.

Dans le système sans polymère, la phase éponge (L_3) est observée dans le diagramme de phase lorsque la proportion d'octanol dans la membrane est importante (environ 28 molécules d'octanol pour 10 molécules de SDS). De nombreuses observations sur différents systèmes montrent en effet que l'ajout d'alcool stabilise des déformations en «selle de cheval»⁸ des membranes, et donc la phase L_3 . A de plus faibles concentrations d'octanol, il se produit une séparation de phase entre L_3 et une phase lamellaire biréfringente. A de plus fortes concentrations, on observe une séparation de phase avec une phase transparente isotrope.

Lorsque le polymère est ajouté, la phase éponge garde sa stabilité dans une zone étroite diagramme de phase, qui se réduit pratiquement à une ligne. Cette ligne est pratiquement verticale sur la figure 4.18 donc la phase éponge doit être enrichie en octanol au fur et à mesure que l'on ajoute le polymère, comme indiqué par la table 4.2. Le polymère ralentit également la cinétique de séparation de phase. Lorsque la concentration de polymère C_p est plus grande que 0.35% pour $C_{sds} = 0.5\%$, la phase éponge n'est plus stable et on observe à la place une coexistence entre de l'octanol insoluble et une phase trouble de membranes.⁸ Notons qu'il s'agit d'à peu près la même concentration nécessaire à la stabilisation des vésicules ($C_{sds} = 0.5\%$, $C_p = 0.25\%$, $\phi_{octanol} = 0.25\%$). L_3 a donc une position exactement symétrique de celle de L_4 par rapport à la phase lamellaire, d'où une parenté suggérée entre le mécanisme de déstabilisation de la phase éponge et celui de stabilisation des vésicules.

La phase éponge est faite de membranes interconnectées. Il est bien connu [33] que l'existence d'une distance de corrélation ξ entre les membranes est associée à une bosse caractéristique dans les spectres de diffusion statique de la lumière ou des neutrons, centrée autour de la valeur $q_0 = 2\pi/\xi$. Sur des échelles de longueur plus petites que ξ , la structure de la membrane est

⁸. La nature de ces points de taux de greffage maximal en polymère n'a pas été déterminée (transition du premier ou du second ordre).

C_p	ϕ_{octanol}
0	0.75
0.20	0.84
0.30	0.90
0.35	0.92

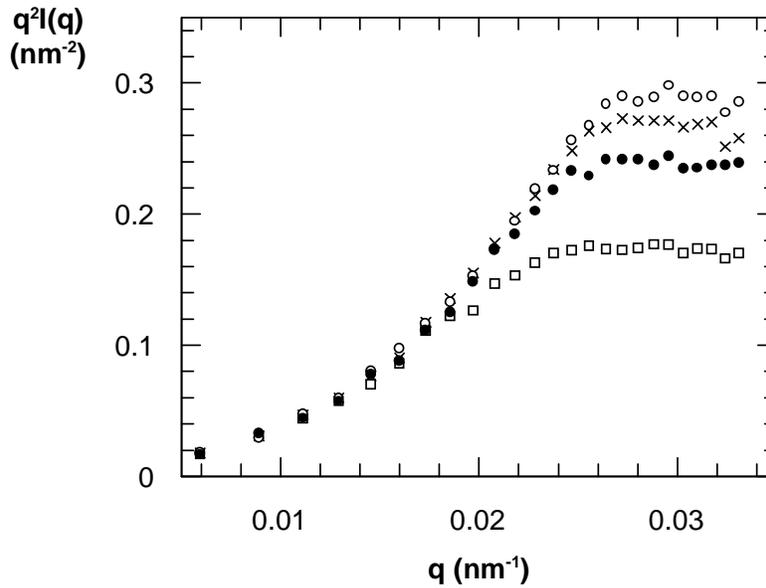
TAB. 4.2 – Coordonnées de la phase éponge pour $C_{sds} = 0.5\%$ 

FIG. 4.41 – Spectres de diffusion statique de la lumière sur des échantillons de composition $C_{SDS} = 0.5\%$ et $(C_p, \phi_{\text{octanol}})$ respectivement en % \square : (0, 0.75), \bullet : (0.2, 0.84), \times : (0.30, 0.90), \circ : (0.35, 0.92)

celle d'une surface plate et l'intensité diffusée doit atteindre une limite asymptotique vérifiant $q^2I(q) = A/2$ (Eq.3.8). Nous avons choisi d'étudier ce régime de diffusion par diffusion de la lumière en utilisant pour cela des phases éponge pour lesquelles le paramètre ξ est de l'ordre de 400 nm . Pour ce faire, les systèmes étudiés sont très dilués, à des concentrations comparables à celles que nous avons utilisé pour les vésicules ($C_{sds} = 0.5\%$).

Sur la figure 4.41, nous avons reporté les spectres de phases éponge faites à une concentration fixée de SDS ($C_{sds} = 0.5\%$), mais à des quantités croissantes de polymère (ainsi, la quantité d'octanol doit également être augmentée en accord avec la Table 4.2), ce qui correspond à la ligne $k \rightarrow l$ sur le diagramme de phase (Fig.4.18). Nous notons d'une part que la transition entre le régime où la quantité $q^2I(q)$ est croissante et le régime où $q^2I(q)$ est constante est

obtenue avec de plus grands vecteurs de diffusion quand C_p augmente. D'autre part, la limite asymptotique $A/2$ croît nettement avec l'ajout de polymère (et d'octanol).

Le premier point s'explique par une réduction de la distance de corrélation ξ qui est inversement proportionnelle à l'aire spécifique de membrane S/V . En effet, l'ajout d'octanol augmentant la fraction volumique ϕ_s de tensioactifs, augmente par là même l'aire spécifique de membrane. Entre $C_p = 0\%$ et $C_p = 0.35\%$, l'apostrophe se référant à $C_p = 0.35\%$, $\frac{\phi'_s}{\phi_s} = \frac{\phi_{sds} + \phi'_{octanol}}{\phi_{sds} + \phi_{octanol}} = 1.14$, ce qui correspond effectivement au déplacement que l'on peut observer de la transition entre le régime où la quantité $q^2 I(q)$ est croissante puis constante (Fig.4.41).

Le deuxième point montre que le polymère est réellement greffé sur la membrane. Pour expliquer ce point, supposons pour simplifier que le contraste du polymère et des tensioactifs sont identiques. La constante $A/2$ est alors proportionnelle au produit $\frac{S}{V}(D + 2\frac{v_p}{\Sigma_p})^2$, ce qui est exactement l'analogue, pour la diffusion de la lumière, de l'équation 4.3 que nous avons déduit pour la diffusion de neutrons. Nous avons montré qu'entre $C_p = 0\%$ et $C_p = 0.35\%$, le rapport S/V augmente d'un facteur 1.14. Le facteur $D + 2\frac{v_p}{\Sigma_p}$ augmente lui dans un rapport $(\phi_s + \phi_p)/\phi_s = 1.26$ si tout le polymère est greffé. La quantité $A/2$ augmente donc dans un rapport 1.75, ce qui est effectivement observé : le polymère ajouté s'est donc bien greffé sur la membrane. Notons que nous avons obtenu une conclusion similaire sur le greffage du polymère dans la phase éponge, par diffusion de neutrons, avec des spectres en contraste «polymère» analogues à ceux que nous avons présenté dans la partie 4.4 pour les vésicules.

Une quantité limitée de polymère peut donc être greffée sur la phase éponge du système SDS/octanol, avant que des changements structuraux n'interviennent et que cette phase ne soit détruite au profit de structures plus stables, phase lamellaire ou vésicules. Il apparaît une fois de plus que l'ajout d'une grande quantité de polymère favorise des structures courbées de manière sphérique.

De tels changements de courbure peuvent être observés avec d'autres systèmes de tensioactifs présentant une phase éponge, tel le mélange $C_{12}E_5$ /hexanol de composition $C_{C_{12}E_5} = 1\%$ et $\phi_{hexanol} = 0.8\%$ (Fig.4.42). Le pic de corrélation de la phase éponge du système sans polymère est clairement visible, centré autour de $q_0 = 0.018 \text{ nm}^{-1}$, donc $\xi = 350 \text{ nm}$.

Lorsque l'on ajoute le polymère à ce système, on note que la structure membranaire locale, caractérisée par le comportement de l'intensité aux grands vecteurs de diffusion, est conservée. L'ajout de polymère induit un changement radical de forme de l'intensité diffusée. Cependant, la

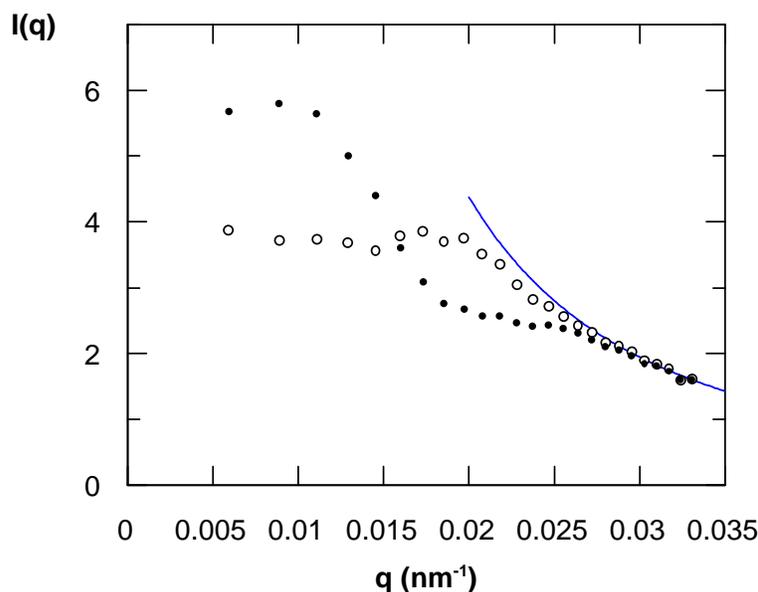


FIG. 4.42 – Ajout de polymère sur la phase éponge du système $C_{12}E_5$ /Hexanol de composition $\phi_{C_{12}E_5} = 1\%$ et $\phi_{hexanol} = 0.8\%$. Les spectres de diffusion de la lumière ne sont pas normalisés au spectre du benzène. Les concentrations de polymère sont (\circ) $C_p = 0$, (\bullet) $C_p = 0.4\%$. La courbe pleine a une décroissance en q^{-2}

bosse de la phase éponge correspond à un noeud de l'intensité diffusée par le système contenant beaucoup de polymère : les échelles de taille sont conservées.

Nous avons vérifié que la position de ce noeud ne change pas après une expérience de dilution ; l'échelle caractéristique des objets formés est invariante par dilution. Les structures formées sont grandes, on estime leur taille ξ à 350 nm , comme dans la phase éponge initiale. Il s'agit probablement de vésicules, sans que l'on puisse conclure à ce stade, de la possibilité d'une phase éponge asymétrique. Des observations par microscopie optique montrent par ailleurs que des sphérulites sont aussi présentes en solution. On en conclut que dans ce système également, l'ajout de polymère a permis de stabiliser des objets déconnectés indépendants, plus courbés et moins symétriques que la phase initiale.

4.8 Discussion et conclusion.

Les polymères amphiphiles produisent donc une déformation sphérique de la membrane fluide de tensioactifs sur laquelle ils sont greffés. Ces déformations induisent la stabilisation de deux structures de géométries distinctes, des micelles et des vésicules, dans de larges zones du

diagramme de phase.

L'apparition des micelles peut être parfaitement comprise au moyen de la courbure spontanée que même des chaînes de polymère isolées exercent localement sur une monocouche [27, 28] : le polymère tend à maximiser son espace libre en courbant la membrane envers lui. Lorsque la monocouche sur laquelle le polymère est greffé est déjà de forte courbure spontanée (ce qui est le cas lorsque cette monocouche contient principalement du SDS), l'apparition de micelles est favorisée. Lorsque la courbure spontanée de la monocouche est réduite (comme c'est le cas lorsque la proportion d'octanol est augmentée), les micelles apparaissent à de plus fortes concentrations en polymère. Ceci explique, au moins qualitativement, qu'environ 25 molécules d'octanol doivent être ajoutées à la membrane si l'on veut greffer une chaîne de polymère supplémentaire dans le système SDS/octanol, ou que du sel doit être ajouté aux bicouches faites de DDAB (le sel réduit l'aire des têtes polaires donc la courbure spontanée). Une telle transition entre micelles et membranes, contrôlée par les courbures spontanées des tensioactifs utilisés, a été observée et modélisée dans des systèmes mixtes de lipides et de détergents [3, 71]. Plus que l'excès de pression

$$\int p(z,0)dz$$

qui s'exerce dans la monocouche de polymère, il semble donc que la courbure spontanée de l'ensemble formé par une monocouche de tensioactif et une monocouche de polymère soit le paramètre déterminant de la transition vésicules-micelles.

La stabilisation de la phase de vésicules est beaucoup plus délicate à comprendre car, pour une membrane symétrique plane, la courbure spontanée exercée par le polymère d'un côté de la membrane est exactement contrebalancée par la courbure spontanée exercée de l'autre côté de celle-ci. En terme de distribution de la pression osmotique dans la membrane, le terme (Eq. 2.12) :

$$\kappa\tilde{C}_0 = \frac{1}{2} \int zp(z,0)dz$$

est nul parce que d'ordre impair en z . Seuls les termes d'ordre 2 en $p(z)$, les termes de rigidité, interviennent donc dans la possible stabilisation d'une vésicule. L'énergie de formation d'une vésicule à partir d'une membrane plane (de courbure spontanée nulle du fait de la symétrie) s'écrit : $H_{sphere} = 8\pi(\kappa + \bar{\kappa}/2)$, κ et $\bar{\kappa}$ étant les modules élastiques de Helfrich. Les contributions logarithmiques à l'énergie libre de chaque vésicule sont : $F_{sphere} = H_{sphere} + \alpha_v k_B T \ln(n)$ où n

est le nombre de molécules de tensioactifs et le coefficient α_v égale $7/6$ d'après Morse et Milner [43]. Lorsque $H_{sphere}/(8\pi) < 0$, la formation de vésicules est énergétiquement favorable. Lorsque $H_{sphere}/(8\pi)$ est légèrement positif (inférieur à environ $0.7k_B T$ pour une fraction volumique de tensioactif $\phi = 1\%$), des vésicules de petite taille sont stabilisées entropiquement. Ainsi, afin d'avoir une phase de vésicules stables, le paramètre $\kappa + \bar{\kappa}/2$ doit être inférieur à la valeur $0.7k_B T$.

En courbant la bicouche de tensioactifs pour former des vésicules, et en supposant que l'effet observé est thermodynamique, la présence du polymère réduit la somme $H_{sphere}/8\pi = \kappa + \bar{\kappa}/2$, ce qui est effectivement prédit par les calculs théoriques effectués pour les polymères dans le régime brosse (voir p.33) ou pour les polymères au voisinage du recouvrement critique, ce qui est la situation explorée ici. Cet effet escompté sur les rigidités n'est pas surprenant car il faut rappeler que $\bar{\kappa} = -\int z^2 p(z,0) dz$. Greffées sur la membrane, les chaînes de polymère modifient $p(z,C)$ de façon importante, loin de la membrane et le terme d'ordre 2 devant $\bar{\kappa}$ donne une importance prédominante à ces effets. Il est intéressant de comparer la contribution relative de κ et $\bar{\kappa}$ à H_{sphere} . Cette comparaison ne peut être faite qu'en mesurant au moins l'une des deux rigidités. C'est ce que nous effectuons dans le chapitre suivant par une analyse quantitative des spectres de fluctuation de vésicules et de phases éponge.

Les très longs temps d'équilibration observés sur les tailles des vésicules sont tout à fait compatibles avec un paramètre $2\kappa + \bar{\kappa}$ proche de 0. En effet, nous avons montré que le grossissement des vésicules est dû au moins partiellement à un mécanisme de fusion entre elles. L'énergie élastique de formation d'une grosse vésicule à partir de deux petites étant quasiment nulle, il n'existe plus de «moteur énergétique» à leur fusion, hormis la présence de termes entropiques. Le polymère stabilisant en outre stériquement la membrane, la fusion a difficilement lieu.

Enfin, si les modèles théoriques existants permettent de rendre compte de l'instabilité de courbure d'une membrane sur laquelle sont greffées des chaînes de polymère, ils ne permettent pas de calculer la courbure effectivement adoptée par le système, donc de prévoir des tailles ou des polydispersités. En particulier, nous avons montré dans la partie 2.1 que l'existence de faibles polydispersités est liée à la présence de termes non harmoniques importants dans l'énergie de courbure du film interfacial. Le calcul de ces termes est très délicat pour une couche de polymère, car ils sont d'ordre 4 en la courbure et ne sont pas universels : ils dépendent en

particulier de la qualité du solvant.

Chapitre 5

Observation de la dynamique d'ondulation des membranes.

Du fait de l'agitation thermique et des faibles valeurs des constantes de rigidité, le contour d'une vésicule ne reste pas figé mais fluctue autour d'une forme moyenne. Ce phénomène a très tôt été observé par microscopie optique sur le globule rouge qui présente un remarquable phénomène de scintillement [15]. On l'observe aussi sur les vésicules artificielles géantes, dont le diamètre est de quelques dizaines de μm [16, 114].

C'est une des grandes réussites du modèle de Helfrich que d'avoir permis d'analyser quantitativement ces ondulations. L'étude des fonctions de corrélation temporelles et spatiales de l'épaisseur des globules rouges par Brochard et Lennon [15] a montré en effet que la résistance à la déformation est seulement due à l'énergie de courbure. Il en est de même pour les vésicules géantes. Les fluctuations du contour de vésicules quasi-sphériques sont observées dans le plan focal de l'objectif d'un microscope et analysées par des logiciels de reconnaissance de forme qui les décomposent en modes de différentes longueurs d'onde. Mathématiquement, ces modes correspondent à une décomposition en harmoniques sphériques. L'amplitude des modes, ainsi que leur relaxation dans le temps, est ensuite comparée aux expressions théoriques calculées par Schneider, Jenkins et Webb [16], et par Milner et Safran [113]. La rigidité des membranes déterminée par cette méthode est typiquement de 10 à $20k_B T$ pour les bicouches de phospholipides [16, 114]. Plus récemment, ces fluctuations de forme ont été étudiées sur des vésicules de forme non sphérique, par exemple des vésicules toroïdales par Michalet et Bensimon [115].

Les techniques de diffusion de rayonnement peuvent également être utilisées pour étudier la dynamique des fluctuations de forme de films interfaciaux. Une seule série d'expériences a

jusqu'ici été effectuée sur un système voisin des phases de vésicules, celui des microémulsions sphériques par spectrométrie neutronique d'échos de spin. Cette technique, qui sonde la dynamique des fluctuations de concentrations d'un système sur des échelles spatiales correspondant au nanomètre et sur des échelles temporelles de l'ordre de la dizaine de nanoseconde, est particulièrement bien adaptée au cas des microémulsions. Farago et ses collaborateurs ont montré que la fonction de relaxation mesurée est principalement due au mouvement de translation et aux déformations quadrupolaires des gouttelettes sphériques [116, 117], la contribution de ces dernières au signal étant particulièrement forte pour des vecteurs de diffusion voisins de l'inverse du rayon des gouttelettes, à condition de n'observer que le film interfacial de tensioactif par marquage isotopique adéquat. Cette observation avait permis, à l'époque, d'obtenir la première estimation directe de la rigidité des films interfaciaux dans ces systèmes.

On aurait pu penser que, *mutatis mutandis*, les mêmes idées et le même formalisme pouvaient être facilement utilisés pour étudier les fluctuations de forme de vésicules par diffusion quasi-élastique de la lumière, car les échelles spatiales et temporelles de cette technique conviennent bien à ces systèmes. Il n'en a rien été probablement par manque d'échantillons adéquats, qui ne soient ni trop rigides, ni trop fluctuants. Si l'étude des ondulations des membranes dans les phases où celles-ci sont quasi planes, cas correspondant aux phases smectiques et aux phases éponges gonflées, a progressé relativement rapidement [118], il n'en a pas été de même de l'étude de la dynamique des films courbes. Il s'est révélé que nos systèmes de vésicules semblaient présenter les bonnes caractéristiques pour permettre une confrontation intéressante entre les théories et les mesures par diffusion de lumière. Nous les présentons ci-dessous en les comparant aux mesures équivalentes effectuées sur des systèmes voisins de géométrie différente, les phases éponges.

5.1 Facteur de structure dynamique des membranes ondulantes.

L'analyse théorique des fluctuations de courbure d'une membrane autour de sa forme plane a été faite pour la première fois par Papoular et de Gennes en 1969 [41]. Pour de petites ondulations d'une membrane plane de hauteur $h(r)$ par rapport à un plan de référence, l'énergie

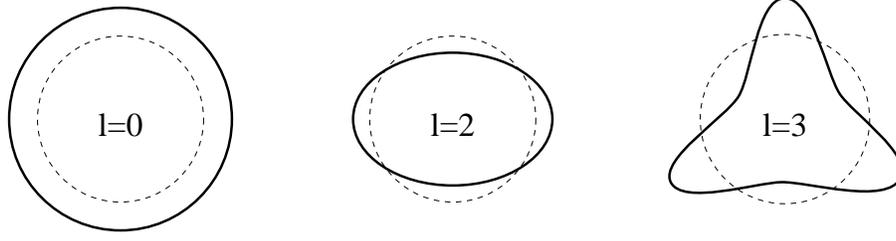


FIG. 5.1 – Représentation schématique des premiers modes d'ondulation de la sphère.

de courbure (Eq.2.1) s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} \kappa \sum_q q^4 h_q h_{-q}$$

Le plan de référence est supposé d'aire unité et les modes h_q sont les amplitudes de Fourier des déformations de la membrane. Ces modes sont indépendants et, en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, il vient : $\langle h_q h_{-q} \rangle = k_B T / (\kappa q^4)$ où $\langle \rangle$ est la moyenne thermodynamique. Une analyse hydrodynamique, qui remonte à Rayleigh dans le cas simple où les fluctuations sont amorties par la viscosité η_{eau} du solvant et où on néglige les phénomènes de dissipations internes de la membrane, permet de calculer les temps de relaxation : $\omega_q = \frac{\kappa}{4\eta_{eau}} q^3$. La fonction de corrélation temporelle des fonctions h_q s'écrit donc :

$$\langle h_q(t) h_{-q}(0) \rangle = \langle h_q h_{-q} \rangle e^{-\omega_q t} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \langle h_q h_{-q} \rangle = \frac{k_B T}{\kappa q^4} \\ \omega_q = \frac{\kappa}{4\eta_{eau}} q^3 \end{cases} \quad (5.1)$$

Un calcul analogue peut être effectué pour les ondulations de forme d'une vésicule sphérique [113, 16]. La déformation $r(\Omega)$ est développée sur la base des harmoniques sphériques ($Y_{l,m}$) : $r(\Omega) = R [1 + \sum_{l,m} u_{l,m} Y_{l,m}(\Omega)]$. l et m sont des entiers, $l \geq 0$, $m \in [-l, l]$. $r(\Omega)$ est le rayon vecteur de la vésicule pour un angle solide Ω et R est le rayon de la sphère de référence (Fig.5.1). Les modes $u_{l,m}$ sont des variables aléatoires gaussiennes indépendantes dont les fonctions de corrélation s'écrivent :

$$\langle u_{l,m}(t) u_{l,m}(0) \rangle = \langle |u_{l,m}|^2 \rangle e^{-\omega_{l,m} t}$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \langle |u_{l,m}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa} \frac{1}{(l+2)(l-1)[l(l+1) - \gamma]} \\ \omega_{l,m} = \frac{\kappa}{\eta_{eau} R^3} \frac{(l+2)(l-1)[l(l+1) - \gamma] l(l+1)}{(2l+1)(2l^2 + 2l - 1)} \end{cases} \quad (5.2)$$

γ est un paramètre homogène à une tension de surface et permet de tenir compte de la contrainte d'aire constante de la vésicule. En posant $q_l^2 = l(l+1)/R^2$ (Eq. 2.4) et en identifiant $\omega_{l,m}$ à ω_q et h_q à $Ru_{l,m}$ les équations 5.1 et 5.2 sont équivalentes dans la limite des grands q_l , ce qui reflète que la dynamique locale de la sphère est la même que celle du plan. Notons aussi qu'à ces fluctuations internes se superpose le mouvement brownien de diffusion de translation de la vésicule auquel est associé le coefficient de diffusion $D_l = k_B T / 6\pi\eta_{eau}R$.

La quantité extraite d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière est le facteur de structure dynamique :

$$S(q,t) = \left\langle \sum_{i,j} e^{iq[R_i(t) - R_j(0)]} \right\rangle \quad (5.3)$$

où $R_i(t)$ est la position de la molécule «i» appartenant à la bicouche, au temps t. $S(q,t)$ est liée à $g(q,t)$ par la relation $g(q,t) = \frac{S(q,t)}{S(q,0)}$. On sait évaluer analytiquement $S(q,t)$ pour différentes géométries et différentes gammes de vecteurs de diffusion.

Cas d'une coquille sphérique fluctuante. Il n'existe pas de formule analytique simple exprimant le facteur de structure dynamique d'une coquille sphérique, même en supposant que les fluctuations $u_{l,m}$ sont bien gaussiennes. Milner et Safran [113] ont toutefois mené un calcul de $S(q,t)$ dans l'approximation des petits vecteurs de diffusion : $qRu_{l,m} \ll 1$. Il est alors possible de linéariser la contribution des termes en $u_{l,m}$ dans l'exponentielle de l'équation 5.3. En se limitant à la contribution des modes de déformation quadrupolaire ($l=2$), on obtient :

$$S(q,t) = A \left\langle e^{-D_l q^2 t} R^2 \left(f_0(qR) + \frac{5}{4\pi} f_2(qR) \langle |u_2^2| \rangle e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \right\rangle_{R^2} \quad (5.4)$$

avec

$$\begin{aligned} f_0(x) &= j_0(x)^2 + \frac{5}{4\pi} \langle |u_2^2| \rangle j_0(x) \left([2 - x^2] j_0(x) - 2x j_1(x) \right) \\ f_2(x) &= [4j_2(x) - x j_3(x)]^2 \end{aligned} \quad (5.5)$$

j_l est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l et $\langle \rangle_{R^2}$ est la moyenne sur la distribution de masse des objets. En posant $t=0$ dans $S(q,t)$, on obtient le facteur de structure statique qui généralise l'équation 4.7 que nous avons obtenue en ne tenant compte que d'une polydispersité de taille. Dans l'analyse des données expérimentales, il est utile de choisir le facteur de normalisation A de telle façon que l'intensité diffusée statique tende vers la limite $A/2q^2$, notre notation est ainsi cohérente avec celle introduite au chapitre 3 (Eq.3.8). Notons que l'expression

de $f_0(x)$ initialement présentée dans les références [116, 117] est erronée, la forme correcte est celle donnée dans la référence [119].

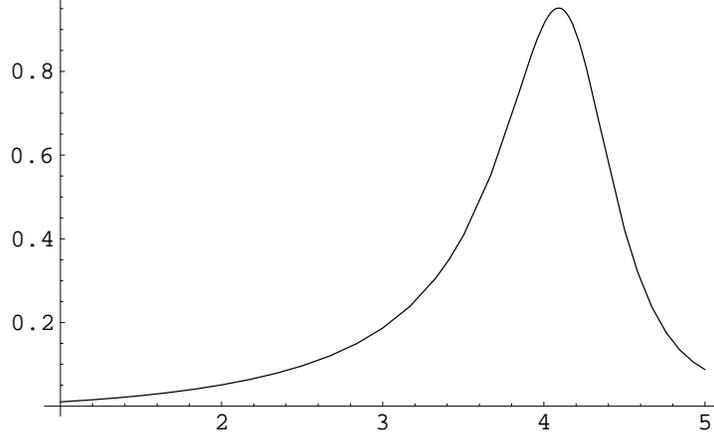


FIG. 5.2 – Rapport théorique entre les intensités des modes $l = 3$ et $l = 2$ en fonction de $q\bar{R}$, pour un indice de polydispersité $Z = 16.5$.

Milner et Safran ont effectué le calcul de $S(q,t)$ en tenant compte des modes de déformation d'ordre supérieur ($l > 2$). Le rapport entre les intensités des modes $l = 3$ et $l = 2$ sont représentés sur la figure 5.2. Pour $q\bar{R} = \pi$ ce rapport est de 0.2. Si, comme on le mesurera, l'intensité du mode $l = 2$ par rapport à l'intensité totale est d'environ 10%, la contribution du mode $l = 3$ n'est que de 2% de l'intensité totale. Cette contribution sera difficile à détecter expérimentalement et sera donc négligée.

Définissons, comme c'est souvent l'usage, un coefficient de diffusion effectif par le premier cumulant de $S(q,t)$. On obtient dans notre cas :

$$D_i(q) = -\frac{1}{q^2} \left(\frac{\partial \log S(q,t)}{\partial t} \right)_{t=0} = D_l + \frac{5}{4\pi} f_2(qR) \frac{\langle |u_2^2| \rangle}{\tau_2} \frac{AR^2}{q^2 I(q)} \quad (5.6)$$

Compte tenu de notre définition du facteur de normalisation A , nous avons introduit dans l'expression précédente l'intensité expérimentale statique $I(q)$, mesurée soit par diffusion de la lumière soit par diffusion des neutrons. Insistons sur le fait que le quotient $A/(q^2 I(q))$ est indépendant de la normalisation des mesures et tend par définition vers 1/2 aux grands vecteurs de diffusion (si les membranes sont minces).

Le coefficient de diffusion effectif $D_i(q)$ (ou son temps associé $\tau_i(q) = 1/(D_i q^2)$) dépend des deux types de mouvements distincts de la membrane dans une vésicule : la diffusion de

translation globale caractérisée par le coefficient d'autodiffusion D_l (associé à un temps $\tau_l(q)$) et les mouvements d'ondulation caractérisés par leur temps $\tau_2(q)$. D'après l'équation 5.6, la contribution de la dynamique d'ondulation des membranes au coefficient de diffusion effectif $D_i(q)$ est d'autant plus grande que le produit $q^2 I(q)$ est petit : c'est donc au minimum local de $q^2 I(q)$ (correspondant éventuellement à un noeud du facteur de structure statique) que l'on observe le mieux les ondulations de la membrane.

Remarquons que le coefficient de diffusion D_i ne dépend de $\langle |u_2^2| \rangle$ et τ_2 que par leur rapport. Or, ces quantités étant toutes deux proportionnelles à la rigidité κ des bicouches, le rapport

$$\frac{\langle |u_2^2| \rangle}{\tau_2} = \frac{6}{55} \frac{kT}{\eta_{eau} R^3} \quad (5.7)$$

ne dépend pas de la rigidité. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la seule mesure de $D_i(q)$ n'apporte pas plus d'information sur la rigidité des membranes κ qu'une simple expérience de diffusion statique puisque les spectres $I(q)$ et $D_i(q)$ se déduisent l'un de l'autre par l'équation 5.6. Cette propriété résulte du fait que, dans le cas présent, l'expression du coefficient de diffusion pondère les temps caractéristiques des modes du système par leurs amplitudes relatives. Dans ces conditions, seule une analyse détaillée de la fonction de relaxation $S(q,t)$ elle-même doit permettre de remonter aux constantes élastiques des bicouches. Dans notre cas, l'outil d'analyse privilégié sera la décomposition de $S(q,t)$ en somme de deux exponentielles.

Cas d'une membrane plane fluctuante. Le calcul du facteur de structure dynamique d'une membrane plane ondulante est dû à Zilman et Granek [120]. L'un des intérêts de ce calcul est qu'il doit pouvoir s'appliquer à n'importe quel type de structure membranaire dans la limite où on peut la considérer comme plane, c'est-à-dire dans la limite des grands vecteurs de diffusion. L'intensité diffusée totale peut en effet être considérée dans cette limite comme la somme des intensités diffusées par des domaines corrélés de taille q^{-1} . Ces auteurs utilisent le fait que la variable de position $h(r,t) - h(r',0)$ est une variable aléatoire gaussienne dont la fonction d'autocorrélation se déduit de l'expression 5.1, pour trouver dans le régime asymptotique $qR \gg 1$ l'expression suivante du facteur de structure dynamique:

$$S(q,t) = \frac{A}{2q^2} e^{-D_l q^2 t} e^{-(\Gamma_q t)^{2/3}} \quad \text{avec} \quad \Gamma_q = 0.019 \left(\frac{k_B T}{\kappa} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{\eta_{eau}} q^3 \quad (5.8)$$

La forme de cette fonction est dite «en exponentielle étirée». Notons que la fréquence d'ondulation ω_q donnée par l'équation 5.1 et la fréquence mesurée Γ_q (Eq.5.8) dépendent différemment

de la rigidité κ puisque $\omega_q \propto \kappa$ alors que $\Gamma_q \propto \kappa^{-1/2}$.

La forme 5.8 de la fonction de relaxation a déjà pu être vérifiée expérimentalement par Freyssingéas et Nallet [122] sur plusieurs systèmes de phases éponges de compositions chimiques différentes, la dépendance de Γ_q en fonction de la rigidité étant qualitativement vérifiée.

Remarque. Les deux calculs précédents supposent implicitement des membranes homogènes, conservant en tout point une aire constante. Au contraire, les membranes que nous étudions sont hétérogènes. Il est donc possible que leur composition fluctue, et que cette fluctuation soit couplée aux ondulations. Ramaswamy, Prost et Lubensky ont montré que de telles fluctuations sont susceptibles de contribuer à la fonction de relaxation [121]. Ces auteurs considèrent qu'à des échelles de taille suffisamment grandes, la masse du système diffusant doit être conservée au cours de la fluctuation (au besoin en permettant à l'épaisseur de la membrane de fluctuer), ce qui conduit à un facteur de structure dynamique de la forme donnée par l'équation 5.8, mais avec une constante γ_q proportionnelle à $(k_B T / \eta_{eau}) q^3$, donc indépendante de κ , ce qui est en contradiction avec les résultats de Zilman et Granek.

5.2 Dynamique des vésicules.

Puisque nous avons pu observer de façon satisfaisante la structure interne des vésicules de plus grande taille par diffusion statique de la lumière (Cf page 107), nous avons aussi cherché à détecter leurs éventuels modes de déformation par diffusion quasi-élastique. Les conditions expérimentales ont été décrites au chapitre 3. Nous présentons sur la figure 5.3 les fonctions d'autocorrélation normalisées du champ électrique diffusé, $g_{ves}(q,t)$, ou son carré car c'est cette quantité qui est mesurée, obtenues pour une suspension diluée de vésicules de rayon moyen 114 nm, pour trois angles de diffusion correspondant respectivement à $q\bar{R} = 0.8$, $q\bar{R} = 3$ et $q\bar{R} = 4$. Les courbes sont tracées dans deux représentations, $\log(g_{ves}(q,t))$ fonction du produit $q^2 t$ (en haut) et $g_{ves}^2(q,t)$ en fonction de $\log(q^2 t)$. Cette dernière représentation permet de mieux rendre compte des mesures effectuées sur cinq décades en temps. Nous observons d'abord que la courbe obtenue pour $q\bar{R} = 0.8$ est une simple exponentielle décroissante en fonction du temps. Ceci est une constatation générale pour toutes les fonctions mesurées pour $qR < \pi/2$ et non représentées sur la figure. Par contre les deux autres courbes ne peuvent pas être décrites par de simples

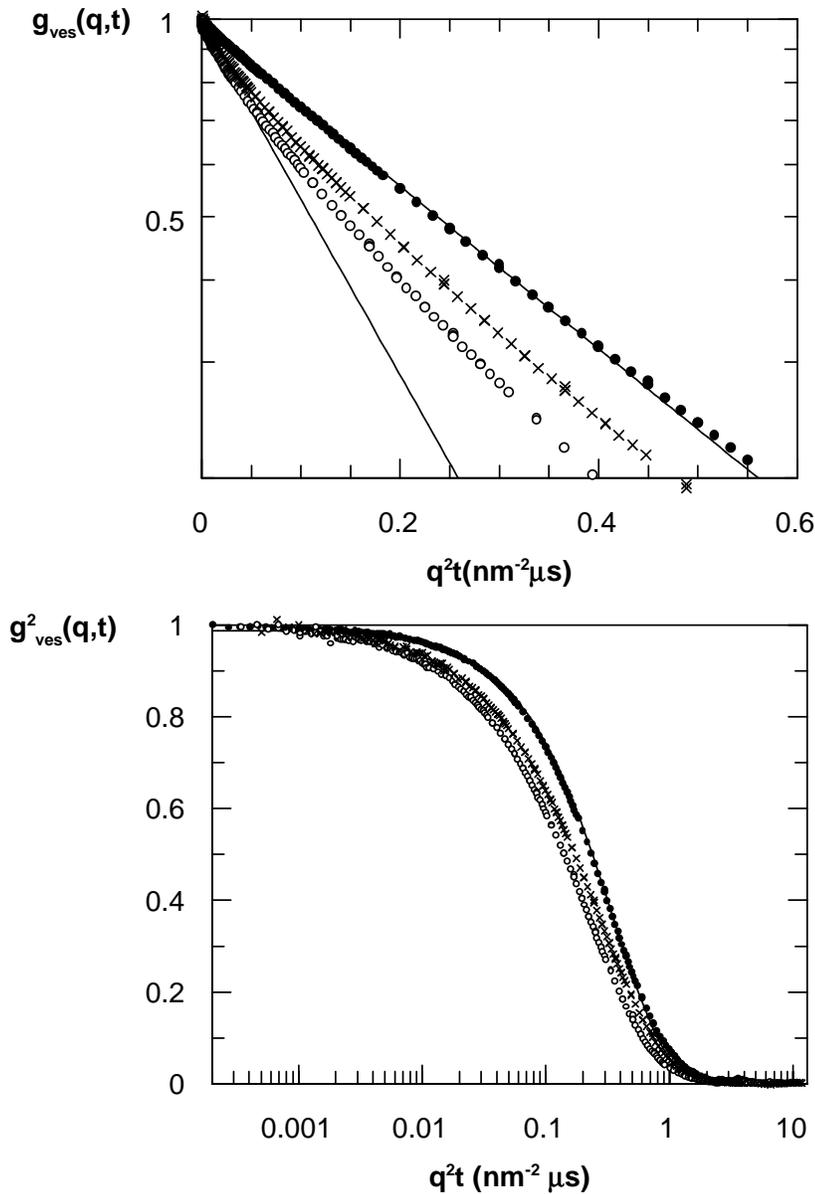


FIG. 5.3 – En haut : fonction de relaxation de l'échantillon «b» de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$ et $C_p = 0.45\%$ et de rayon moyen $\bar{R} = 114\text{nm}$, dans la représentation $g_{ves}(q,t)$ en fonction de q^2t (échelle logarithmique sur $g_{ves}(q,t)$). $g_{ves}(q,t)$ a été mesurée à (\bullet) $q\bar{R} = 0.8$, (\circ) $q\bar{R} = 3$ et (\times) $q\bar{R} = 4$. Les lignes droites ont les pentes initiales des fonctions de relaxation obtenues pour $q\bar{R} = 0.8$ et 3 . En bas : autre représentation des fonctions de relaxation $g_{ves}(q,t)$ en fonction de q^2t (échelle logarithmique sur q^2t). La courbe pleine est une exponentielle simple, ajustée sur la fonction de relaxation obtenue pour $q\bar{R} = 0.8$.

exponentielles. La relaxation aux temps courts se fait plus rapidement que la relaxation aux temps longs. Nous voyons aussi dans la représentation $\text{Log}(g_{ves}(q,t))$ en fonction de q^2t que la pente initiale n'est pas une fonction monotone de $q\bar{R}$. La décroissance de $g_{ves}(q,t)$ pour $q\bar{R} = 4$ est intermédiaire entre celle mesurée pour $q\bar{R} = 0.8$ et celle mesurée pour $q\bar{R} = 3$.

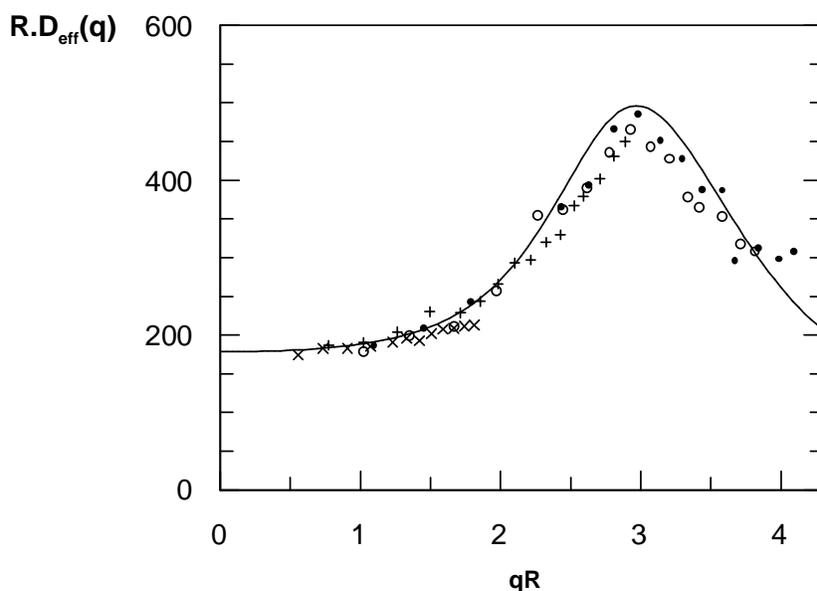


FIG. 5.4 – Coefficient de diffusion effectif défini à partir du cumulants de $g_{ves}(q,t)$, pour des vésicules de différents rayons \bar{R} (\times) 57 nm, (+) 80 nm, (\circ) 106 nm et (\bullet) 114 nm. La ligne continue est la courbe théorique définie dans le texte.

Nous avons mesuré systématiquement les fonctions de relaxation $g_{ves}(q,t)$ de différents échantillons de vésicules de rayons variables mais de compositions constantes, obtenues après des traitements thermiques de différentes durées comme nous l'avons décrit page 105.

Analyse en cumulants. La première analyse que nous effectuons est en cumulants, c'est-à-dire en terme de coefficient de diffusion effectif, défini par la pente initiale $-D_i$ de $\log(g_{ves}(q,t))$ en fonction de q^2t . En pratique, cette pente est mesurée en ajustant $g_{ves}(q,t)$ à une simple exponentielle sur les 20 premières μs de la courbe mesurée. Nous avons cherché à représenter les données obtenues en fonction de variables réduites $\bar{R}D_i$ et $q\bar{R}$ pour comparer les résultats obtenus sur les différents échantillons. Ces résultats sont représentés sur la figure 5.4. Nous observons qu'ils définissent une courbe maîtresse dans la représentation choisie et que le produit $\bar{R}D_i$ présente un maximum très marqué au voisinage de $q\bar{R} = 3$, précisément à l'endroit où les

spectres statiques $q^2 I(q)$ (qui, rappelons-le, sont également superposables quand on les trace en fonction de $q\bar{R}$ (cf. page 107)) présentent un minimum.

Le fait que le produit $\bar{R}D_i$ ne dépende expérimentalement que de la variable réduite $q\bar{R}$ impose des contraintes très fortes sur l'origine physique de la relaxation dans les systèmes étudiés, comme l'ont déjà discuté Farago et Richter [116, 117]. Les temps de relaxation des modes internes de la membrane doivent en effet croître comme le cube du rayon. Ceci permet d'éliminer l'hypothèse d'une relaxation régie par une énergie interfaciale, à laquelle on associerait un temps de relaxation variant seulement comme le carré du rayon et d'affirmer que les modes d'ondulations doivent être gouvernés par une énergie de courbure. En effet, seule l'énergie de courbure avec un module élastique κ , défini en unité d'énergie, ne fait pas apparaître de nouvelles échelles de longueur caractéristique.

Nous notons que cette invariance d'échelle est vérifiée en particulier par l'expression 5.6 de Milner et Safran que nous réécrivons sous la forme :

$$\bar{R}D_i(q) = \frac{kT}{6\pi\eta_{eau}} \left(h + \frac{9}{11} f_2(x) \frac{A}{q^2 I(q)} \right) \quad (5.9)$$

Nous avons remplacé le rapport $\frac{\langle |u_2^2| \rangle}{\tau_2}$ par sa valeur. Rappelons que $x = q\bar{R}$. Le coefficient h est défini par $h = \bar{R}/R_h$, R_h étant le rayon hydrodynamique moyen des vésicules. Pour une distribution de Schultz-Flory, $h = \frac{Z+1}{Z+4}$. Rappelons encore que le produit $q^2 I(q,0)$ mesuré expérimentalement n'est lui-même fonction que de $q\bar{R}$.

Puisque nous connaissons la quantité $A/q^2 I(q)$ et le paramètre de polydispersité Z par les expériences de diffusion statique, nous pouvons calculer chacun des termes de l'expression théorique précédente sans paramètre ajustable. Nous avons représenté les résultats de ce calcul par une ligne continue sur la figure 5.4. Nous observons un excellent accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de $\bar{R}D_i(q)$. Il semblerait donc que la dynamique des vésicules étudiées soit bien décrite par la théorie de Milner et Safran. Malheureusement, comme nous l'avons déjà souligné, nous ne pouvons tirer de ces mesures de coefficient de diffusion aucune information sur la rigidité des membranes. Nous devons nous en remettre pour cela à l'analyse complète des fonctions de relaxation.

Analyse des fonctions de relaxation. Quand une fonction de relaxation n'est pas exactement exponentielle, la stratégie généralement suivie par les expérimentateurs est de tenter

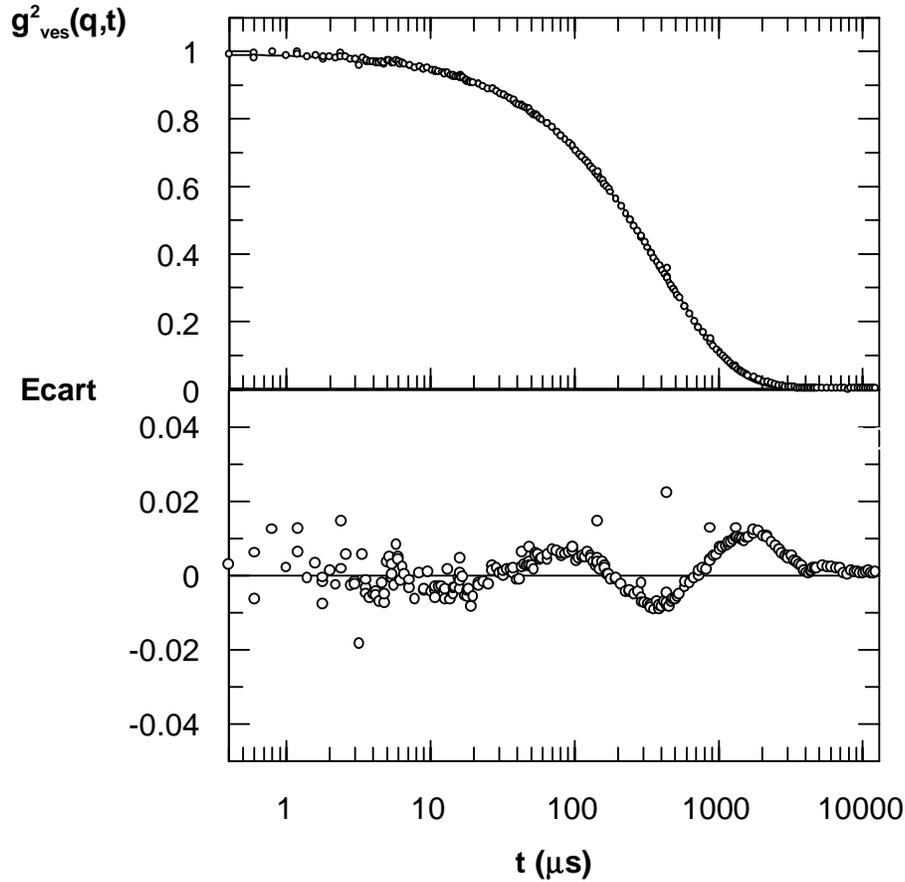


FIG. 5.5 – En haut : fonction de relaxation obtenue pour $q\bar{R} = 3$ sur l'échantillon «b» de rayon moyen 114nm, ajustée par une somme de deux exponentielles (courbe pleine). En bas : écart entre les points expérimentaux et l'ajustement.

de la décrire par des fonctions mathématiques plus compliquées. Ces fonctions mathématiques, plus ou moins justifiées par des modèles théoriques, sont souvent soit des exponentielles dites «étirées» de la forme $\exp(-[t/\tau(q)]^\beta)$ soit des combinaisons linéaires d'exponentielles simples. C'est la démarche que nous avons aussi suivie. Bien que l'analyse de la pente à l'origine semble en accord avec la description en mode discret de Safran et Milner, il ne faut pas négliger l'analyse en exponentielle étirée qui, d'après les prédictions théoriques de Granek sur le facteur de structure dynamique d'une membrane plane, pourrait décrire nos données à grand vecteur de diffusion.

Il est parfaitement possible d'ajuster les courbes expérimentales à une exponentielle étirée. L'exposant β décroît de 1 à 0.82 quand qR croît de 0 à 3 et se remet à croître pour $qR > 3$ quand les courbes se rapprochent à nouveau d'une simple exponentielle. Cette évolution traduit dans

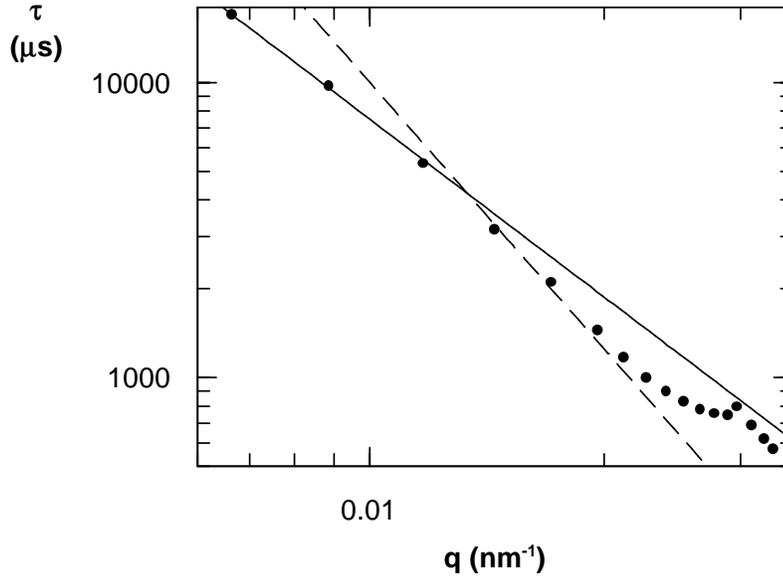


FIG. 5.6 – Dépendance du temps ajusté $\tau(q)$ avec q pour les vésicules de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{\text{octanol}} = 0.4\%$, $C_p = 0.45\%$ de rayon moyen $\bar{R} = 114 \text{ nm}$. Ligne pleine : pente en q^{-2} . Ligne en pointillés : pente en q^{-3} .

un autre langage l'évolution des facteurs de structure aux temps courts que nous avons déjà notée. Nous notons que l'exposant mesuré, relativement proche de 1, est nettement supérieur à l'exposant $2/3$ prédit par Granek pour décrire les ondulations d'une membrane plane. Nous observons par ailleurs que le temps $\tau(q)$ de l'exponentielle étirée n'obéit pas à une simple loi de puissance. Nous comparons sur la figure 5.6 l'évolution observée de $\tau(q)$ avec celles attendues pour une dynamique d'ondulations planes (en q^{-3}) et pour une dynamique de translation (en q^{-2}). Ni l'une ni l'autre ne décrit le comportement observé.

L'autre façon d'analyser les courbes est de tenter d'ajuster $g_{ves}(q,t)$ à une somme de deux exponentielles, écrite sous la forme :

$$g_{ves}(t) = \left(\alpha e^{-t/\tau_2} + (1 - \alpha) \right) e^{-t/\tau_1} \quad (5.10)$$

α , τ_2 et τ_1 étant les paramètres ajustables, avec, par convention $\tau_2 < \tau_1$. L'ajustement que nous avons réalisé ne laisse toutefois pas ces trois paramètres complètement libres de flotter car la théorie de Safran et Milner nous permet de lier les paramètres α , τ_2 et τ_1 par la relation 5.6, dont nous avons vérifié la validité par l'analyse en cumulant. Pour ce faire, nous imposons à α , τ_1 et τ_2 de respecter la condition $1/\tau_i = 1/\tau_1 + \alpha/\tau_2$ où τ_i est le temps de décroissance

initial que nous avons mesuré indépendamment sur la fonction de relaxation et qui a permis de définir le coefficient de diffusion D_i reproduit sur la figure 5.4 ($\tau_i = 1/D_i q^2$). L'ajustement ainsi réalisé fait apparaître que l'amplitude du mode rapide est plus petite que l'amplitude du mode lent ($\alpha = 0.08$ pour le spectre de la figure 5.5). L'ajustement reproduit correctement la courbe expérimentale (avec une marge de 1%), tout particulièrement sur les 100 premières μs (Fig.5.5) où l'écart entre les courbes théoriques et expérimentales apparaît comme un bruit sans structure. Ce n'est plus le cas aux temps plus longs où des écarts systématiques petits mais nets apparaissent entre courbes théoriques et expérimentales. Il est possible que ces écarts soient dus à la polydispersité de taille des vésicules, petite polydispersité, nous l'avons vu, mais qui pourrait faire apparaître une distribution de temps de relaxation.

Nous avons représenté par ailleurs sur la figure 5.7 les rapports entre les temps déduits de l'ajustement ainsi que les rapports entre les amplitudes associées. Nous voyons que le temps court, typiquement 10 à 15 fois plus petit que le temps long, est bien séparé de celui-ci, mais que par contre, le poids associé au temps court est beaucoup plus petit (dans un rapport de 10 à 20) que le poids associé au temps long dans le facteur de structure. Si le premier facteur est favorable à la qualité et à la sensibilité de l'ajustement, le second l'est moins. Les barres d'erreurs sur la mesure du temps court sont donc relativement grandes, surtout aux petits vecteurs de diffusion. Précisons que le temps court τ_2 n'est simplement pas mesurable pour $q\bar{R} < 1.5$.

Nous voyons sur la figure 5.8 que le coefficient de diffusion effectif défini à partir de la mesure du temps de relaxation le plus long par la relation $D_l = 1/\tau_l q^2$ est en première approximation indépendant du vecteur q et que sa valeur est la même que celle du coefficient de diffusion de translation $D_l = k_B T / 6\pi\eta_{eau} R$ directement mesuré aux plus petits vecteurs de diffusion satisfaisant $q\bar{R} < \pi/2$.

Si l'on excepte les deux premiers points de mesures, il apparaît sur la figure 5.9 que le temps court appelé τ_2 est approximativement indépendant de q . On mesure $\tau_2 = 70\mu s$ pour des vésicules de rayon moyen $\bar{R} = 114 nm$. Si l'on identifie ce temps au temps de relaxation associé aux déformations quadrupolaires des vésicules, on déduit que l'amplitude du mode associé est $\langle |u_2^2| \rangle = 0.02$. En supposant que la membrane est sans tension ($\gamma = 0$), nous pouvons déduire des valeurs de la rigidité de la bicouche à partir des deux expressions 5.2. Ces valeurs sont expérimentalement identiques, ce qui n'est pas surprenant, car la relation 5.7, $\frac{\langle |u_2^2| \rangle}{\tau_2} = \frac{6}{55} \frac{kT}{\eta_{eau} R^3}$

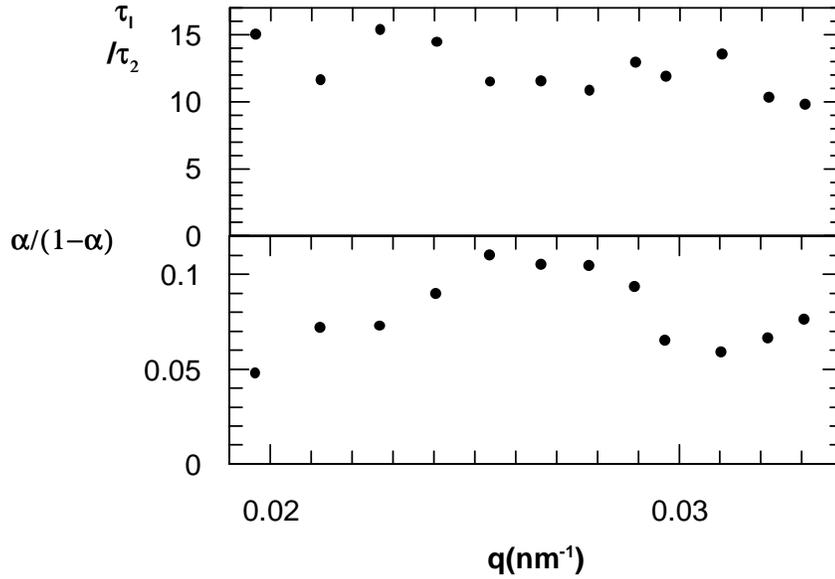


FIG. 5.7 – *Rapports entre temps longs et temps courts ajustés (τ_1/τ_2) et rapports entre leurs amplitudes ($\alpha/(1-\alpha)$).*

est également observée expérimentalement. Nous obtenons $\kappa = 2.1k_B T$.

Nous avons également étudié par les mêmes techniques des vésicules de compositions différentes, contenant plus de polymère ($C_p = 1.2\%$) que les échantillons précédents et donc davantage d'alcool ($\phi_{octanol} = 0.8\%$) à concentration en SDS équivalente ($C_{sds} = 0.5\%$). Chauffées durant 25 minutes à $55^\circ C$, ces vésicules atteignent un rayon moyen de 100 nm . En mesurant et en analysant les fonctions de relaxation de ces échantillons, nous avons observé qu'il était également possible de définir deux coefficients de diffusion distincts associés au temps de décroissance initial τ_i et au temps long. Ces coefficients de diffusion sont reportés tout deux sur la figure 5.10 et nous observons des comportements tout à fait similaires à ceux que nous avons décrits précédemment mais l'accord entre la théorie et l'expérience est moins bon.

La détermination des temps courts dans le modèle d'analyse à deux modes que nous utilisons s'est révélée très imprécise. Le poids du mode d'ondulation apparaît 2 fois plus petit dans cette série d'échantillons que dans la précédente. L'intensité du mode d'ondulation est ainsi ajusté par $\alpha = 5\%$ (cf Eq.5.10) au lieu de $\alpha = 8\%$ à 12% pour les échantillons précédents. Il semble qu'une origine possible de cette difficulté se trouve dans la plus grande polydispersité des échantillons. Le coefficient de polydispersité mesuré sur les spectres statiques est $Z = 9$ au lieu de $Z = 16.5$. A cause de cette plus grande polydispersité, le minimum de l'intensité du facteur de structure

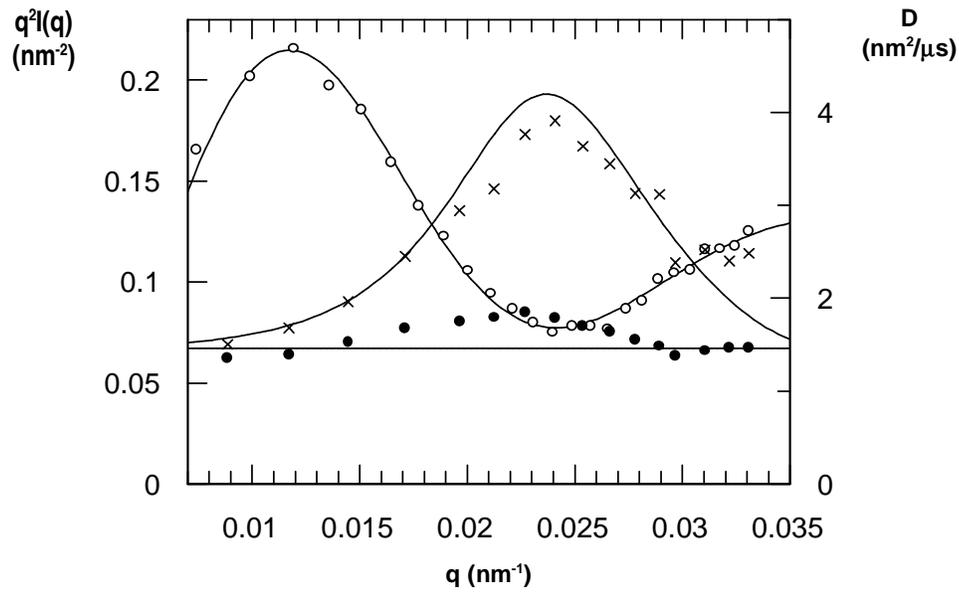


FIG. 5.8 – *Superposition des spectres statiques et dynamiques pour l'échantillon «b» de rayon moyen 114 nm. Ordonnée de gauche : intensité diffusée statique dans la représentation $q^2I(q)$ (\circ). Ordonnée de droite : coefficients de diffusions effectifs définis d'une part en mesurant le temps initial de décroissance des spectres de relaxation (\times) et d'autre part en mesurant le temps de relaxation long (\bullet). On voit que le ventre du coefficient de diffusion effectif (\times) correspond au noeud de l'intensité diffusée statique.*

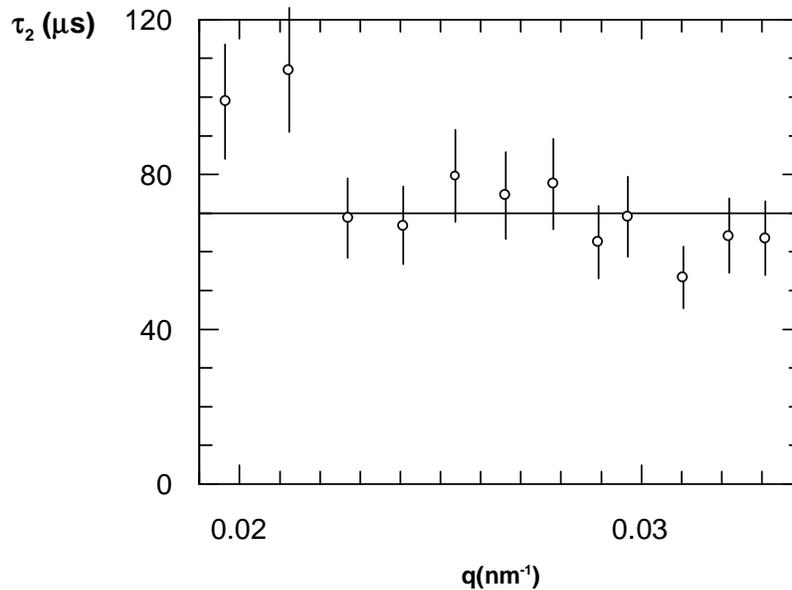


FIG. 5.9 – *Temps court ajusté τ_2 pour l'échantillon «b» de rayon $\bar{R} = 114$ nm.*

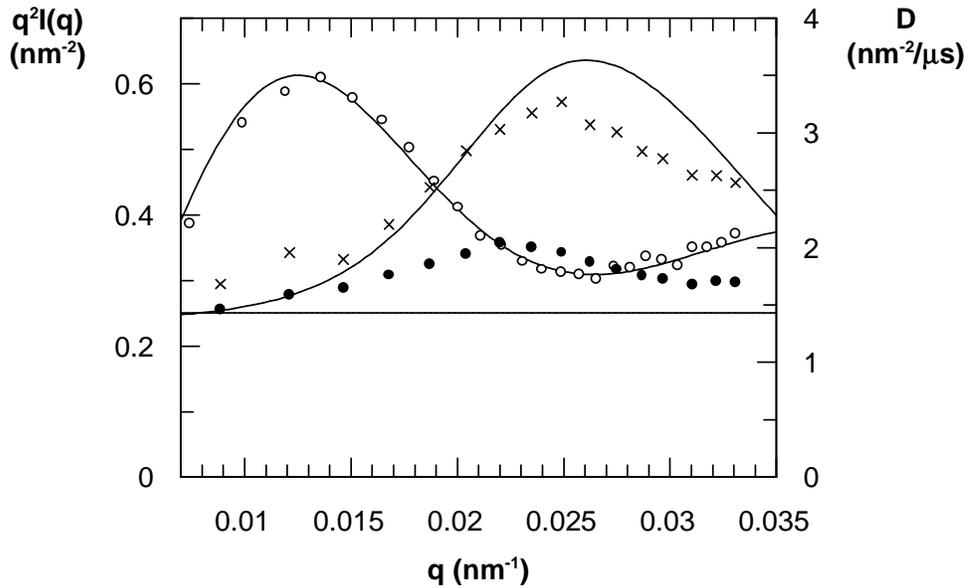


FIG. 5.10 – *Superposition des spectres statiques et dynamiques pour l'échantillon de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.8\%$ et $C_p = 1.2\%$ chauffé 25' à $55^\circ C$. Ordonnée de gauche : intensité diffusée statique dans la représentation $q^2I(q)$ (\circ). Ordonnée de droite : coefficients de diffusions effectifs définis d'une part en mesurant le temps initial de décroissance des spectres de relaxation (\times) et d'autre part en mesurant le temps de relaxation long (\bullet). On voit là aussi que le ventre du coefficient de diffusion effectif (\times) correspond au noeud de l'intensité diffusée statique.*

statique ($q\bar{R} = \pi$) n'est pas suffisamment marqué pour que l'on puisse isoler facilement le mouvement de translation (donc la contribution s'annule en principe pour cette valeur) et le mode d'ondulation. Malgré toutes ces réserves, on peut quand même avancer une estimation (très imprécise) du temps court τ_2 dans ce système, $\tau_2 = 40 \pm 15 \mu s$. On en déduit une valeur de la rigidité $\kappa = 3 \pm 1 k_B T$, elle aussi très imprécise, d'autant plus imprécise que cette quantité est proportionnelle à R^3/τ_2 et que 20% d'incertitude sur les tailles implique une incertitude de 60% sur κ . La rigidité mesurée pour un échantillon contenant davantage de polymère est cependant du même ordre de grandeur que celle mesurée précédemment. Il apparaît ainsi que les effets du polymère greffé sur la rigidité κ sont donc faibles.

Nous avons donc deux modes d'analyse des données de diffusion de la lumière qui rendent compte phénoménologiquement de nos résultats, l'analyse en exponentielle étirée et l'analyse en modes. Il est clair que ces deux analyses sont mutuellement incompatibles et n'ont aucun paramètre physique en commun. Une analyse en exponentielle étirée suppose toujours un système très désordonné, multiéchelle, où un grand nombre de modes interfèrent. Au contraire l'analyse

en deux modes discrets suppose un système où les fluctuations sont petites à des échelles spatiales bien définies. Considérant que les mesures de diffusion statique montrent que le système de vésicules étudié est justement un système où les fluctuations sont petites et leurs effets faibles, nous donnons la préférence à l'analyse en modes plutôt qu'à l'analyse en exponentielles étirée. Seule la première rend compte précisément et de façon cohérente de la diffusion de translation et confirme les résultats obtenus par diffusion statique, à savoir que les mouvements d'ondulation ne sont qu'une petite perturbation du mouvement de translation. Dans ces conditions, nos résultats indiquent clairement que le polymère greffé a peu d'influence sur la rigidité des membranes, puisque les valeurs obtenues, comprises entre 2 et $3 k_B T$, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur des systèmes équivalents sans polymères.

5.3 Dynamique de la phase éponge décorée de polymère

Afin de vérifier le résultat précédent qui, par certains aspects, semble paradoxal, nous avons mesuré, toujours par diffusion quasi-élastique de la lumière, la dynamique d'ondulation de la phase éponge du même système SDS/octanol/Myrj, la proportion d'octanol dans la membrane étant toutefois plus importante que dans la phase de vésicules (Fig.4.18). L'étude de la dynamique des phases éponges présente certains avantages par rapport à l'étude des vésicules.

1. Comme le montrent les spectres statiques obtenus sur la figure 4.41, on peut se placer dans un régime de diffusion asymptotique où la membrane peut être considérée comme plane. Les conditions d'application du calcul de Zilman et Granek sont donc strictement vérifiées et l'analyse des fonctions de relaxation doit permettre de mesurer κ . En particulier, les membranes observées peuvent être considérées comme infinies. Ceci entraîne qu'il n'y a pas de quantification des modes propres d'ondulations avec tous les effets de taille finie discutés au chapitre 2.
2. Comme le système est multiconnecté, il n'a pas de dynamique de translation brownienne. Cela simplifie l'analyse des fonctions de relaxation. Si l'incrément d'indice des différentes molécules amphiphiles est le même, on ne voit que des modes d'ondulations.

Nous avons mesuré les fonctions de relaxation dynamique de différentes phases éponge obtenues en variant le taux de greffage du polymère, pour des concentrations toutefois limitées ($C_p \leq 0.35\%$). Nous observons dans tous les cas que les fonctions de relaxation $g_{\text{éponge}}(q, t)$

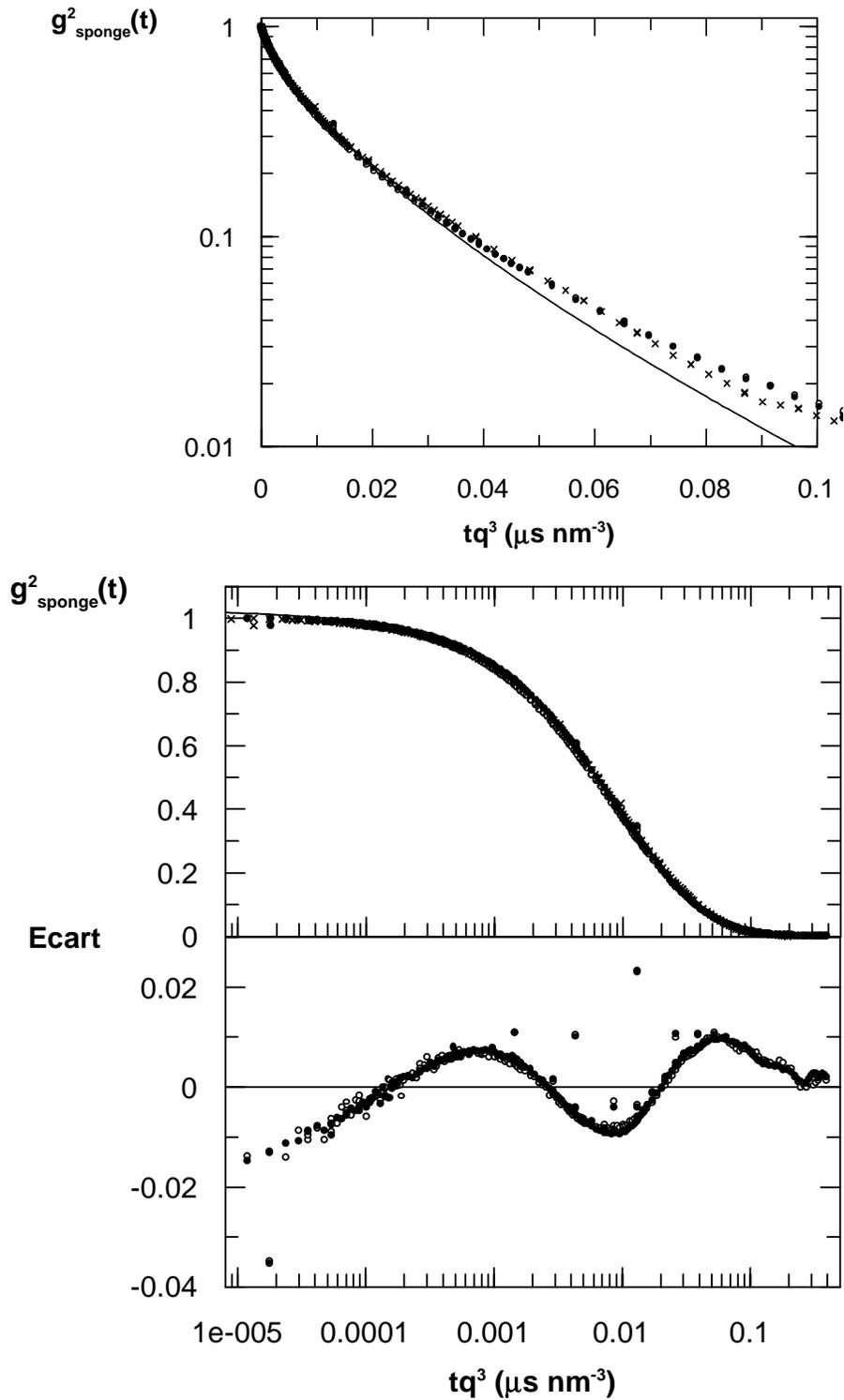


FIG. 5.11 – Spectres de diffusion quasi-élastique de la lumière mesurés sur des échantillons de phase éponge de composition $C_{sds} = 0.5\%$ et $(C_p, \phi_{octanol})$ correspondant respectivement à : \circ : $(0, 0.75)$, \bullet : $(0.35, 0.92)$ à $q = 0.033\text{nm}^{-1}$ et \times : $(0, 0.75)$ à $q = 0.025\text{nm}^{-1}$. La courbe continue correspond au meilleur ajustement par une exponentielle étirée.

mesurées n'ont pas du tout une forme exponentielle, particulièrement aux grands vecteurs de diffusion quand q est supérieur au vecteur d'onde caractéristique q_0 (Fig.5.11).

L'analyse des spectres n'en reste pas moins remarquablement simple. Comme le suggère les calculs de Zilman et Granek [120] et les expériences obtenues sur des phases éponge usuelles, sans polymère, par Freyssingeas et col. [122], nous avons ajusté les fonctions de relaxation du système, obtenues à différents angles, à une exponentielle étirée prise sous la forme

$$g_{\text{éponge}}(t) = e^{-(t/\tau)^\alpha}$$

La dépendance du temps τ ajusté avec q est représentée sur la figure 5.12; nous avons mesuré par diffusion statique $q_0 = 0.021nm^{-1}$. Dans le régime $q > q_0$, on constate que τ a une dépendance en q^{-3} , ce qui est bien prévu théoriquement par Zilman et a déjà été observé par Freyssingeas. Notons que de plus grandes valeurs du rapport q/q_0 ont été obtenues avec le système $C_{12}E_5$ /hexanol¹ et confirment ce résultat sur une plus grande gamme de valeurs de q .

Cette dépendance du temps caractéristique en q^{-3} est directement vérifiée en superposant les spectres obtenus à différents angles dans la représentation $g_{\text{éponge}}$ en fonction de tq^3 , comme sur la figure 5.11. La forme réduite de $g_{\text{éponge}}$ est donc :

$$g_{\text{éponge}}(t) = e^{-(\gamma q^3 t)^\alpha}$$

donc $\tau = 1/\gamma q^3$, le coefficient γ étant indépendant de q pour $q \gg q_0$.

Comparaison avec les vésicules. L'exposant déterminé expérimentalement est $\alpha \in [0.68, 0.71]$, également en bon accord avec les prédictions de Granek ($\alpha = 2/3$). Nous notons que cet exposant est bien inférieur à celui qu'on aurait pu définir empiriquement à partir des mesures des spectres des vésicules, pour lesquelles α reste supérieur à 0.82. La différence entre la dynamique des vésicules et de la phase éponge ne s'arrête pas là. Nous avons représenté sur la figure 5.13 les résultats des temps caractéristiques de fluctuation des vésicules, tracés cette fois-ci en coordonnées réduites τ en fonction de $q\bar{R}$. En comparant les évolutions de τ obtenues pour les deux géométries (Fig.5.12 et Fig.5.13), pour $q\bar{R} \gg 1$, on n'obtient pas sur le système de vésicules, le régime asymptotique en q^{-3} , qui est lui parfaitement net sur système de phases éponges dès $q/q_0 > 1$.

1. Pour augmenter la gamme q/q_0 accessible, il faut diluer la phase éponge afin de diminuer q_0 . Cela se révèle impossible sur le système SDS/octanol, car celui-ci transite alors vers une phase éponge asymétrique.

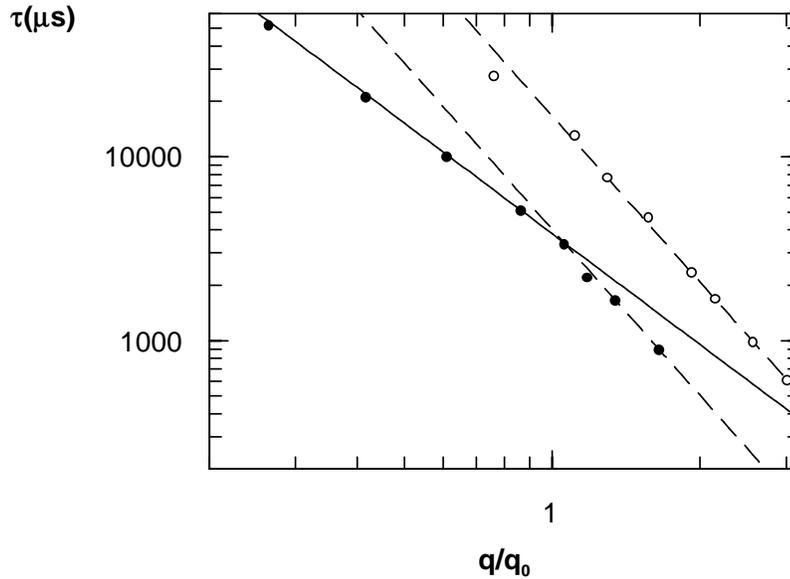


FIG. 5.12 – (●) : dépendance du temps ajusté $\tau(q)$ avec q pour la phase éponge sans polymère, de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.75\%$, $C_p = 0\%$. (○) temps ajusté $\tau(q)$ pour la phase éponge du système $C_{12}E_5$ /hexanol. Ligne pleine : pente en q^{-2} . Lignes en pointillés : pente en q^{-3} .

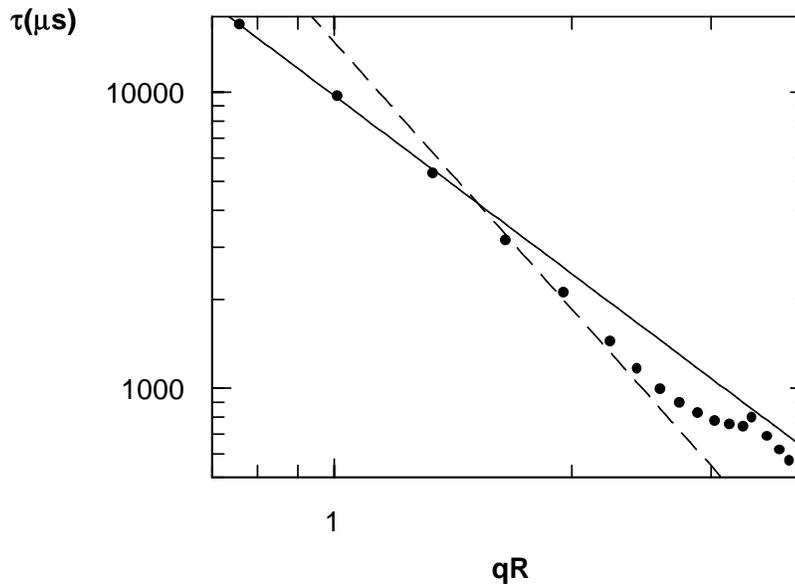


FIG. 5.13 – Dépendance du temps ajusté $\tau(q)$ avec $q\bar{R}$ pour les vésicules de composition $C_{sds} = 0.5\%$, $\phi_{octanol} = 0.4\%$, $C_p = 0.45\%$ de rayon moyen $\bar{R} = 114$ nm. Ligne pleine : pente en q^{-2} . Ligne en pointillés : pente en q^{-3} .

Influence du polymère sur la dynamique de la phase éponge Afin d'étudier l'influence du polymère sur la rigidité des membranes, nous avons mesuré les fonctions de relaxation des phases éponges dans le régime asymptotique statique $q^2 I(q) = A/2$, correspondant au régime asymptotique dynamique $g_{\text{éponge}}(t) = e^{-(\gamma q^3 t)^{2/3}}$. Nous constatons que les dynamiques des systèmes avec et sans polymère sont identiques (Fig. 5.11) Le préfacteur caractéristique γ de l'argument de l'exponentielle étire est donc indépendant de la densité de greffage du polymère et du vecteur de diffusion tant que q reste supérieur à q_0 (c'est-à-dire que le régime $q^2 I(q) = A/2$ est atteint). Il vaut $\gamma = 35 \pm 4 \text{ nm}^3 / \mu\text{s}$ même en l'absence de polymère. La mesure de γ nous permet de calculer une valeur de la rigidité de la membrane d'après l'équation 5.8. Nous obtenons $\kappa = 4.7 k_B T$. Il apparaît donc que pour les faibles densités de greffage étudiées compatibles avec la stabilité de la phase, la rigidité de la membrane κ reste inchangée dans une marge d'incertitude de 10%. Bien que l'ajout de polymère modifie la stabilité de la phase éponge jusqu'à une destruction éventuelle, cela s'effectue sans modification notable de κ . Nous confirmons donc les observations faites sur les vésicules. Remarquons finalement que, dans l'état actuel des études théoriques et expérimentales sur ces systèmes, nous ne savons pas s'il faut prendre au sérieux la différence des rigidités mesurées entre les vésicules et les phases éponge, respectivement $2.1 k_B T$ et $4.7 k_B T$, cette différence peut peut-être s'expliquer par le fait que les compositions en octanol sont différentes.

5.4 Conclusion

Nous avons tiré de l'étude de la dynamique des vésicules et de la phase éponge plusieurs informations précieuses, concernant

1. l'influence générale de la géométrie des systèmes sur les spectres d'ondulations de la membrane,
2. les valeurs, toujours difficiles à mesurer, des rigidités des membranes
3. et l'influence du polymère greffé sur ce paramètre.

La première constatation est que les fonctions de relaxation de vésicules ou de phase éponge sont très différentes. Une première différence doit être reliée au mouvement de diffusion de translation des vésicules, qui n'est pas corrélé en première approximation à la relaxation associée aux fluctuations de forme. Ainsi, la fonction de relaxation mesurée peut s'écrire sous

la forme : $g_{ves}(q,t) = \exp(-D_l q^2 t) g'_{ves}(q,t)$, où D_l est le coefficient de diffusion de translation de la vésicule. Une seconde différence se trouve dans la dépendance des fonctions de relaxation $g_{eponge}(q,t)$ et $g'_{ves}(q,t)$ en fonction des paramètres de longueur. D'un côté, $g_{eponge}(t)$ est indépendante de la distance de corrélation de la phase éponge ξ dans le domaine de vecteurs de diffusion observé, et il apparaît qu'on observe une superposition continue de modes alors que de l'autre côté, $g_{ves}(t)$ dépend fortement et de façon cruciale du rayon R des vésicules et il semble que les effets de quantification des modes soient forts. Pour $qR < 4$, les seules ondulations observables semblent être les modes de déformation quadrupolaires.

Il peut sembler paradoxal qu'on observe dans la même gamme d'observations des comportements si différents sur des objets dont la structure locale est similaire mais la différence de géométrie entre la phase éponge et les vésicules et la petite dispersion en taille de ces dernières peuvent suffire à expliquer ces différences. On peut mentionner qu'en régime de diffusion statique, il en est déjà ainsi. Ainsi, pour un même comportement asymptotique en q^{-2} , les spectres de diffusion statique des vésicules présentent des oscillations fortes alors que ceux des phases éponges n'en présentent pas. Les effets de taille finie d'une vésicule jouent à plein en statique comme en dynamique : les modes de longueur d'onde plus grande que la circonférence de la vésicule sont impossibles, et les modes de longueur d'onde plus petite sont sélectionnés par des conditions aux limites qui n'existent pas dans un système ouvert comme une phase lamellaire ou une phase éponge. Il est d'ailleurs important de rappeler que de ces effets de taille finie contribuent à l'énergie libre des vésicules (cf Eq.2.7).

Les temps de relaxation caractéristiques mesurés sur les différents systèmes étudiés nous permettent d'évaluer les rigidités κ des membranes de surfactants (et de polymère) présentes dans les échantillons. Les valeurs mesurées semblent dépendre de la nature de la phase étudiée mais restent constante à 10% près sur toute la zone de stabilité des phases. Bien qu'il induise souvent de grands changements structuraux, le polymère ne modifie donc pas de manière significative la rigidité κ de la membrane sur des échelles de 100 nm pour les taux de greffage réalisés. Notons aussi que la rigidité mesurée est une rigidité *dynamique* qui peut être différente de celle qui détermine l'énergie de formation d'un objet. La rigidité d'un système hétérogène qui fluctue dépend à la fois de l'échelle de longueur à laquelle elle est mesurée (renormalisation de κ par les ondulations thermiques [45, 46]) et de l'échelle de temps caractéristique des fluctuations (qui laisse le temps, ou non, aux inclusions de se réorganiser [67]). Le moyen de

séparer expérimentalement ces deux notions de rigidité statique et dynamique n'a cependant pas encore été imaginé.

Chapitre 6

Conclusion générale.

En conclusion, notre étude montre que des quantités significatives d'un polymère amphiphile peuvent être greffées sur des membranes modèles de tensioactifs. Les chaînes peuvent être diluées à la surface de la membrane ou la recouvrir complètement. Elles commencent dans ce cas à s'interpénétrer.

Le polymère induit une séquence de changements structuraux qui sont communs aux divers systèmes de tensioactifs explorés, tous constitués de bicouches neutres ou chargées, positivement ou négativement, faites d'un seul type de tensioactif bicaténaire ou d'un mélange de tensioactifs monocaténaires et de co-tensioactifs. Ces changements peuvent être interprétés en termes de modifications des propriétés mécaniques de la membrane induites par la présence du polymère.

Les effets observés s'interprètent principalement par les couples de flexion que les chaînes de polymère exercent sur les monocouches sur lesquelles elles sont greffées, couples de flexion qui changent la courbure spontanée des monocouches. Aux plus fortes concentrations en polymère, la courbure spontanée est grande et cela stabilise en général la formation de micelles mixtes de polymère et de tensioactif. Le niveau de cette transition membrane/micelles peut être contrôlé par la composition même des tensioactifs employés : une plus forte proportion du co-tensioactif dans un mélange SDS/octanol ou une salinité plus forte pour du DDAB permettent par exemple de greffer plus de polymère sur la membrane. Ce phénomène est bien compris d'un point de vue théorique en terme de la pression osmotique que les chaînes, même isolées, exercent autour de leur point d'ancrage [27, 28], cette pression pouvant être contrebalancée par une courbure spontanée opposée de la monocouche de tensioactifs. Bien que souvent négligée, parce que difficile à étudier expérimentalement, l'étude de la transition membrane/micelles est nécessaire si on veut contrôler précisément la composition des membranes. Elle est aussi utile si on cherche

à quantifier les rigidités, car la présence des micelles peut avoir une influence sur ces propriétés [123].

Nous avons observé que le polymère modifie également les propriétés élastiques de la membrane dans son ensemble. Ces propriétés sont associées aux différents paramètres de rigidité κ et $\bar{\kappa}$. Seule la diminution de la somme $2\kappa + \bar{\kappa}$ permet d'expliquer les déformations sphériques observées, conduisant à la déstabilisation des phases éponges et lamellaires au profit de la stabilisation de la phase de vésicules quand on augmente la concentration de polymère greffé.

Nous avons mesuré la rigidité κ des membranes des systèmes étudiés en observant leurs ondulations thermiques par diffusion de la lumière. L'étude a été réalisée à la fois pour les vésicules et pour la phase éponge, à des vecteurs de transfert voisins de l'inverse de l'échelle caractéristique de ces systèmes, c'est-à-dire le rayon pour les vésicules ou la longueur de corrélation pour la phase éponge, et pour des quantités de polymère greffé voisines de celles qui induisent les changements structuraux observés, la déstabilisation de la phase L_3 et la stabilisation de la phase L_4 . Nous avons tout d'abord montré que les spectres d'ondulation sont très différents dans l'une ou l'autre géométrie. Il apparaît que, contrairement à ce qu'on observe dans la phase éponge, les fluctuations de forme des vésicules sont bien quantifiées. Les spectres de diffusion dynamique de la lumière des vésicules sont alors bien décrits par une analyse en mode assez ancienne de Safran et Milner qui n'avait jusqu'à présent jamais été testée sur des vésicules. Les spectres des phases éponges sont eux aussi bien décrits par la théorie (due à Zilman et Granek), au moins dans la limite des grands vecteurs de diffusion où on peut considérer que les membranes sont isolées et planes. Notre constatation principale est que les rigidités κ mesurées pour ces systèmes ne semblent pas modifiées par la présence du polymère ; les changements structuraux apparaissent avant toute modification notable de κ .

Dans ces circonstances, seule une décroissance significative (en valeur algébrique) de $\bar{\kappa}$ quand on augmente le taux de polymère greffé peut expliquer la séquence des phases observée. Une baisse de $\bar{\kappa}$ résulte à la fois de la courbure spontanée que le polymère exerce sur la membrane épaisse (d'où la proximité avec la phase de micelles) et de la pression osmotique qui apparaît loin du centre de la bicouche, et qui est relaxée lorsque la membrane se courbe de façon sphérique. Un tel comportement est en accord avec les prédictions théoriques faites pour des chaînes en régime de brosse [89, 90, 91], et les simulations numériques effectuées lorsque ces chaînes sont au recouvrement critique [92, 93]. Le comportement de chaînes chargées (polyélectrolytes) pourrait

également être étudié dans la mesure où l'on peut contrôler la charge de la membrane en variant les proportions de tensioactifs.

Si nous voulons expliquer selon les théories existantes le fait observé que le polymère greffé verrouille la courbure des vésicules c'est-à-dire favorise la formation de coquilles sphériques monodisperses, même pour des tailles relativement grandes correspondant à des rayons supérieurs à 100 *nm*, nous sommes conduits à admettre que la composition en polymères des monocouches intérieures et extérieures d'une vésicule doivent être différentes. Cependant, malgré tous nos efforts, il ne nous a pas été possible de détecter une éventuelle asymétrie de greffage entre monocouches internes et externes.

L'identification des facteurs qui déterminent la taille des vésicules se heurte à deux problèmes. L'un est théorique : l'énergie de courbure ne permet pas de faire apparaître facilement d'échelle caractéristique. Cela signifie que la taille est fixée par des termes anharmoniques de l'énergie libre, termes dont les origines peuvent être très variées et qui sont peu universels. L'autre problème est expérimental puisque la taille des vésicules est manifestement une propriété métastable dans nos systèmes. Par un traitement thermique adéquat, il est en effet possible de fabriquer des vésicules de même composition mais de tailles très différentes, stables pendant plusieurs mois. Cette propriété semble résulter à la fois d'effets énergétiques et topologiques si l'on admet que l'évolution du système de vésicules se produit par coalescence et fusion :

1. lorsque la combinaison $2\kappa + \bar{\kappa}$ est proche de 0, ce qui pourrait être notre cas, l'énergie de formation d'une vésicule à partir de deux petites est nulle. Le moteur de la croissance des vésicules par fusion s'arrête.
2. En stabilisant stériquement les vésicules (effet d'autant plus grand que la température est basse car la bicouche de polyoxyéthylène est alors la plus étendue), le polymère ralentit de manière dramatique le mécanisme de coalescence.

Il serait intéressant de séparer ces deux origines possibles. L'une des manières de le faire serait d'utiliser des chaînes de polymère plus longues qui, en principe, augmenteraient encore l'effet de stabilisation stérique. L'emploi de chaînes longues serait aussi un moyen de jouer plus finement sur l'architecture des structures. D'une façon générale, il conviendrait de varier davantage que nous l'avons fait les paramètres des polymères utilisés, non seulement la longueur de la partie hydrophile, mais aussi celle de la partie hydrophobe. Ce dernier paramètre conditionne en effet

l'ancrage des chaînes, et on peut s'attendre à de jolis effets de confinements des chaînes, de déformations des bicouches et d'interactions induites entre «*ancres*».

Par ailleurs, nous ne nous sommes jamais vraiment préoccupé des applications pratiques de nos systèmes, qui sont simples à préparer et bons marchés. Il serait intéressant d'étudier leurs capacités éventuelle d'encapsulation, la perméabilité de leur membrane, et l'influence du polymère sur celle-ci.

Bibliographie

- [1] A.D. Bangham, M.M. Standish et J.C. Watkins, *J. Mol. Biol.*, **13**, 238 (1965).
- [2] A.D. Bangham, M.M. Standish, J.C. Watkins et G. Wessmann, *Protoplasma*, **63**, 183 (1967).
- [3] S.Almog, T.Kushnir, S.Nir et D.Lichtenberg, *Biochemistry*, **25**, 2597 (1986).
- [4] P.F. Devaux, *Current Opinion in Structural Biology*, **32**, 489 (1993).
- [5] A. Carruthers and D.L. Melchior, *Biochemistry*, **22**, 5797 (1983).
- [6] *Les Liposomes*, J. Delattre et al. Eds., (Les éditions INSERM) (1993).
- [7] D.D. Lasic, *Liposomes, from physics to applications* (Elsevier, Amsterdam, 1993)
- [8] D. Needham, T.J. McIntosh et D.D. Lasic, *B.B.A.*, **1108**, 40 (1992).
- [9] P.B. Canham, *J. Theor. Biol.*, **26**, 61 (1970).
- [10] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **28**, 693 (1973).
- [11] H.J. Deuling et W. Helfrich, *J. Phys (Paris)*, **37**, 1335 (1976).
- [12] H.J. Deuling et W. Helfrich, *Biophys. J.*, **16**, 861 (1976).
- [13] E. Sackmann, H.P. Duwe et H. Engelhardt, *Discuss. Chem. Soc.*, **81**, 281 (1986).
- [14] U. Seifert, *Advances in Physics*, **46**, 13 (1997).
- [15] F. Brochard et J.F. Lennon, *J.Phys. (Paris)*, **36**, 1035 (1975).
- [16] M.B. Schneider, J.T. Jenkins et W.W. Webb, *J. Phys. France* **45**, 1457 (1984).
- [17] D.C. Morse, *Phys. Rev. E*, **50**, R2423 (1994).
- [18] C. Ligoure, G. Bouglet et G. Porte, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3600 (1993); C. Ligoure, G. Bouglet, G. Porte et O. Diat, *J.Phys II (France)* **7**, 473 (1997).
- [19] M.-F. Ficheux, A.-M. Bellocq et F. Nallet *J.Phys. II France* **5**, 823 (1995).
- [20] J. Lal, L. Auvray, *J.Phys. II France* **4**, 2119 (1994).
- [21] B.Cabane, R.Duplessix, *J.Physique*, **43**, 1529 (1982).

- [22] W. Meier, J. Hotz et S. Günther-Ausborn, *Langmuir*, **12**, 5028 (1996).
- [23] D. Napper, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions* (Academic Press, New York, 1983).
- [24] P. Pincus, *Lectures on Thermodynamics et Statistical Mechanics*, edited by A. Gonzales et C. Varea, p.74 (World Scientific, Singapore, 1988).
- [25] *Stealth Liposomes*, edited by D.D. Lasic et F. Martin (CRC Press, Boca Raton, 1995). D.D. Lasic et D. Needham, *Chem. Rev.*, **95**, 2601 (1995).
- [26] P.-G. de Gennes, *J. Phys. Chem.* **94**, 8407 (1990).
- [27] R. Lipowsky, *Europhys. Lett.* **30**, 197 (1995).
- [28] C. Hiergeist et R. Lipowsky, *J. Phys. II France*, **6**, 1465 (1996).
- [29] G. Decher, E. Kuchinka, H. Ringsdorf, J. Venzmer, D. Bitter-Suermann et C. Weisgerber, *Angew. Mak. Chemie* **166/167**, 71 (1989).
- [30] E. Kaler, A. Murthy, B. Rodriguez et J. Zasadzinski, *Science*, **245**, 1371, (1989).
- [31] E. Kaler, K. Herrington, A. Murthy et J. Zasadzinski, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698 (1992).
- [32] P. Hervé, D. Roux, A.-M. Bellocq, F. Nallet et T. Gulik-Krzywicki, *J. Phys II France* **3**, 1255 (1993).
- [33] G. Porte, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 8649 (1992).
- [34] R. Joannic, L. Auvray et D. Lasic, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3402 (1997).
- [35] R. Joannic et L. Auvray, Soumis à *Langmuir*.
- [36] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell et B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **72**, 1525 (1976).
- [37] Israelachvili *Intermolecular and surface forces*, (Academic Press, Orlando, 1991).
- [38] F. Bouchama et J.M. di Meglio, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**, 9525 (1996).
- [39] E. Evans et D. Needham, *J. Phys. Chem*, **91**, 4219 (1987).
- [40] W. Helfrich, *J. Phys. France*, **47**, 321 (1986).
- [41] P.G. de Gennes et M. Papoular, dans: *Polymérisation, Matière, Rayonnement*, Volume jubilaire en l'honneur de A. Kastler, (P.U.F., Paris, 1969).
- [42] W. Helfrich, *J. Phys. France*, **46**, 1263 (1985).
- [43] D.C. Morse et S.T. Milner, *Europhys. Lett.*, **26**, 565 (1995).

- [44] B. Simons et M. Cates, *J. Phys. II France* **2**, 1439 (1992).
- [45] L. Peliti et S. Leibler, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1690 (1985).
- [46] F. David dans : *Statistical mechanics of membranes and surfaces*, D. Nelson, T. Piran et S. Weinberg, eds., (World Scientific, Singapore, 1989).
- [47] D.C. Morse et S.T. Milner, *Phys. Rev. E*, **52**, 5918 (1995).
- [48] J. Oberdisse, C. Couve, J. Appell, J.F. Berret, C. Ligoure et G. Porte, *Langmuir*, **12**, 1212 (1996).
- [49] P.G. de Gennes et C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2294 (1982).
- [50] S.A. Safran, P.A. Pincus, D. Andelman, F.C. MacKintosh, *Phys. Rev. A* **43**, 1071 (1991).
- [51] D. Lasic, *Biochem. J.*, **256**, 1 (1988).
- [52] G. Porte, J. Appell, P. Bassereau et J. Marignan, *J. Phys. France* **50**, 1335 (1989).
- [53] D. Anderson, H. Wennerström, U. Olsson, *J. Phys. Chem.* **93**, 4243 (1989).
- [54] J. Daicic, U. Olsson, H. Wennerström, G. Jerke et P. Shurtenberger, *J. Phys. II France* **5**, 199 (1995).
- [55] L. Golubović, *Phys. Rev. E*, **50**, R2419 (1994).
- [56] S.A. Safran, *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces and membranes*, (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994).
- [57] L.D. Landau et E.M. Lifshitz, *The theory of elasticity*, (Pergamon, 1981).
- [58] M. Bergström et J.C. Eriksson, *Langmuir*, **12**, 624 (1996).
- [59] M. Bergström et J.C. Eriksson, *Langmuir*, **12**, ? (1996).
- [60] P.K. Yuet et D. Blankschtein, *Langmuir*, **12**, 3819 (1996).
- [61] A.G. Petrov et J. Bivas, *Progress Surf. Sci.*, **18**, 389 (1984).
- [62] Y. Talmon, D.F. Evans et B.W. Ninham, *Science*, **?**, 1047 (1983).
- [63] E. Radlinska, T. Zemb, J.-P. Dalbiez, et B. Ninham, *Langmuir*, **9**, 2844 (1993).
- [64] L. Cantù, M. Corti, M. Musolini et P. Salina, *Europhys. Lett.*, **13**, 561 (1990).
- [65] L. Cantù, M. Corti, E. Del Favero et A. Raudino, *J. Phys II France*, **4**, 1585 (1994).
- [66] S.A. Safran, P. Pincus et D. Andelman, *Science*, **248**, 354 (1990).
- [67] S. Leibler, *J. Phys. France* **47**, 507 (1986).
- [68] S. Leibler et D. Andelman, *J. Phys. France* **48**, 2013 (1987).

- [69] M.M. Kozlov et W. Helfrich, *Langmuir* **8**, 2792 (1992).
- [70] G. Porte et C. Ligoure, *J.Chem.Phys.* **102**, 4290 (1995).
- [71] D. Andelman, M.Koslov et W.Helfrich, *Europhys. Lett.* **25**, 231 (1994).
- [72] L. Brasher, K. Herrington et E. Kaler, *Langmuir*, **11**, 4267 (1995).
- [73] P.A. Hassan, B.S. Valaulikar, C. Manohar, F. Kern, L. Bourdieu et S. J. Candau, *Langmuir*, **12**, 4350 (1996).
- [74] F.C. MacKintosh et S.A. Safran, *Phys. Rev. E*, **47**, 1180 (1993).
- [75] S. Ristori, J. Appell et G. Porte, *Langmuir*, **12**, 686 (1996).
- [76] H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel et U. Munkert, *Langmuir* **10**, 3982 (1994).
- [77] H. Hoffmann,U. Munkert, C. Thunig et M. Valiente, *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 217 (1994).
- [78] R. Schomacker, R. Strey, *J. Phys. Chem*, **98**, 3908 (1994).
- [79] S. Alexander, *J. Phys. (Paris)*, **38**, 983 (1977).
- [80] P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4756 (1980).
- [81] P. Auroy, L. Auvray et L. Léger, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 719 (1991).
- [82] P. Auroy, L. Auvray et L. Léger, *Macromolecules*, **24**, 2523 (1991).
- [83] P. Auroy, Y. Mir et L. Auvray, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 93 (1992).
- [84] S.T. Milner, T.A. Witten et M.E. Cates, *Macromolecules*, **21**, 2610 (1988).
- [85] N. Dan et M. Tirrell, *Macromolecules*, **25**, 2890 (1992).
- [86] H. Li et T.A. Witten, *Macromolecules*, **27**, 449 (1994).
- [87] J.C. Castaing, Thèse de doctorat, Université de Paris XI (1995).
- [88] S.T. Milner et T.A. Witten, *J. Phys. France*,**49**, 1951 (1988).
- [89] T.M. Birshtein and E.B. Zhulina, preprint.
- [90] N. Dan et S.A. Safran, *Europhys. Lett.*, **21**, 975 (1993).
- [91] N. Dan et S.A. Safran, *Macromol.*, **27**, 5766 (1994).
- [92] M.A. Carignano, I. Szleifer, *Macromolecules* **28**, 3197 (1995).
- [93] M.A. Carignano et I. Szleifer, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8662 (1995).
- [94] M.S. Kent, L.T. Lee, B.J. Factor, F. Rondelez, G.S. Smith, *J. Chem. Phys* **103**, 2320 (1995).

- [95] S. Chiruvolu, J.N. Israelachvili, E. Naranjo, Z. Xu, J.A. Zasadzinski, E.W. Kaler et K.L. Herrington, *Langmuir*, **11**, 4256 (1995).
- [96] F. Auguste, J.-P. Douliez, A.-M. Bellocq, E. J. Dufourc et T. Gulik-Krzywicki, *Langmuir* **13**, 666 (1997).
- [97] T.L. Kuhl, D.E. Leckband, D.D. Lasic et J.N. Israelachvili, *Biophys. Journal*, **66**, 1479 (1994).
- [98] L. Golubovič, 1996 MRS Fall Meeting Symposium EE Proceedings-Statistical Mechanics in Physics and Biology (1996).
- [99] R.L. Birkmeier et J.D. Brandner, *Agricultural and Food Chemistry*, **6**, 471 (1958).
- [100] L. Auvray, P. Auroy, *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, P. Linder et Th. Zemb Eds, Elsevier Science Publishers B. V., 199, (1991)
- [101] P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.*, **51**, 18 (1947).
- [102] *Vesicles*, M. Rossoff Eds., (surfactant science series **62**, Marcel Dekker Inc, New York, 1996).
- [103] J. Van Zanten et H. Monbouquette, *Journal. Col. Interf. Sci.*, **146**, 330 (1991).
- [104] J. Van Zanten et H. Monbouquette, *Journal. Col. Interf. Sci.*, **165**, 512 (1994).
- [105] S. Luzzati, M. Adam et M. Delsanti, *Polymer*, **27**, 834 (1986); M. Adam, M. Delsanti, J.-P. Munch and D. Durand, *J. Phys. France*, **48**, 1809 (1987).
- [106] B.J. Berne et R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, (John Wiley, New-York, 1976).
- [107] N.F. Carnahan, K.E. Starling, *J. Chem. Phys*, **51**, 635 (1969).
- [108] B. Chu, *Laser light scattering: Basic principles and Practice*, 2ndEd. (Academic Press, San Diego, 1991).
- [109] *Mixed Surfactant Systems*, K. Ogino et M. Abe Eds., (surfactant science series **46**, Marcel Dekker Inc, New York) (1993).
- [110] P. Ekwall p.134 dans *Advances in Liquid Crystals*, G.H. Brown, ed., (Academic Press, New York, 1975)
- [111] W. Hargreaves et D.W. Deamer, *Biochemistry*, **17**, 3759 (1978).
- [112] F. Auguste, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (1993).
- [113] S.T. Milner et S.A. Safran, *Phys. Rev. A*, **36**, 4371 (1987).

-
- [114] J. Faucon, M. Mitov, P. Meleard, I. Bivas et P. Bothorel, *J. Phys. France*, **50**, 2389 (1989).
- [115] X. Michalet, F. Julicher, B. Fourcade, U. Seifert et D. Bensimon, *La Recherche*, **25**, 1012 (1994).
- [116] J.S. Huang, S.T. Milner, B. Farago et D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2600 (1987).
- [117] B. Farago, D. Richter, J.S. Huang, S.A. Safran et S.T. Milner, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3348 (1990).
- [118] F. Nallet, D. Roux and J. Prost, *J. Phys. France*, **50**, 3147 (1989).
- [119] M. Gradzielski, D. Langevin et B. Farago, *Phys. Rev. E* **53**, 3900 (1996).
- [120] A. Zilman et R. Granek, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4788 (1996).
- [121] S. Ramaswamy, J. Prost et T. Lubensky, *Europhys. Lett.* **27**, 285 (1994).
- [122] E. Freyssingeas, D. Roux an F. Nallet, *J. Phys. II (France)*, **7**, 913 (1997).
- [123] K. Yaman, P. Pincus et C.M. Marques, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4514 (1997).