



HAL
open science

Contributions des techniques de RMN avancées à la déformulation de systèmes fluides complexes

Anne-Gaëlle Fournial

► **To cite this version:**

Anne-Gaëlle Fournial. Contributions des techniques de RMN avancées à la déformulation de systèmes fluides complexes. Chimie. Université du Droit et de la Santé - Lille II, 2008. Français. NNT : . tel-00347883

HAL Id: tel-00347883

<https://theses.hal.science/tel-00347883>

Submitted on 17 Dec 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale Biologie Santé

**Thèse de doctorat
de l'Université de Lille 2**

Discipline : Chimie théorique, physique, analytique

Spécialité : Sciences physico-chimiques et technologies pharmaceutiques

Anne-Gaëlle FOURNIAL

**Contributions des techniques de
RMN avancées à la déformulation de
systèmes fluides complexes**

Directrice de thèse : Mme Nathalie Azaroual

Jury :

M. Gaston Vermeersch,

Professeur à l'Université de Lille 2

Mme Myriam Malet-Martino,

Professeur à l'Université de Toulouse 3

Mme Mireille Turmine,

Maître de conférences à l'Université de Paris VI

M. Dominique Favier,

Directeur du Laboratoire d'application

Société International Flavors and Fragrances

Mme Nathalie Azaroual,

Professeur à l'Université de Lille 2

M. Jean-Marie Aubry,

Professeur à L'ENSCL

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire sont le fruit d'une collaboration entre deux équipes du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, LCOM, UMR CNRS 8009, l'équipe « **RMN et photochimie** » dirigée par le Professeur Gaston Vermeersch et l'équipe « **Oxydation et formulation** » dirigée par le Professeur Jean-Marie Aubry.

Je voudrais donc tout d'abord exprimer mes plus vifs remerciements au **Professeur Gaston VERMEERSCH**, qui m'a accueillie au sein de son équipe. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance pour votre soutien inconditionnel et vos encouragements, précisément aux périodes où j'en ai eu le plus grand besoin. Merci pour la confiance que vous m'avez toujours témoignée, en me permettant notamment de présenter mes travaux et de réaliser un monitorat conseil au cours de cette dernière année de thèse. Merci d'avoir fait en sorte que venir chaque jour au laboratoire soit un plaisir. Trouvez ici la marque de mon plus profond respect et de mon admiration.

Je souhaite ensuite adresser mes plus chaleureux remerciements au **Professeur Nathalie AZAROUAL**, qui a dirigé mes travaux pendant ces trois années. C'est grâce à toi que j'ai découvert la RMN, que ces travaux ont vu le jour et qu'ils ont finalement abouti. Ta présence quotidienne, tes conseils avisés, tes encouragements, ta disponibilité et ta constance ont été essentiels. Si ma gratitude t'est évidemment acquise, ma profonde amitié l'est tout autant.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au **Professeur Jean-Marie AUBRY**. J'ai fait votre connaissance lors de mon année de Master Recherche Chimie et Ingénierie de la Formulation et vous m'avez alors proposé ce sujet de thèse qui me permettait de travailler à l'interface de l'analyse et de la formulation. Vous êtes donc à l'origine de ce travail et je vous en remercie chaleureusement, je vous remercie également pour vos conseils précieux, l'intérêt que vous avez toujours manifesté à l'égard de mon travail, ainsi que votre regard critique mais toujours enthousiaste sur les différents sujets d'étude.

Je tiens à remercier Mme **Myriam MALET-MARTINO**, **Professeur** à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, ainsi que Mme **Mireille TURMINE**, **Maître de conférences** à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, pour m'avoir fait l'honneur de consacrer leurs temps précieux à la lecture de ce mémoire, et pour le juger en tant que rapporteur.

Monsieur le **Docteur Dominique FAVIER**, directeur du Laboratoire d'application de la **société International Flavors and Fragrances**, vous m'avez fait l'honneur d'accepter de siéger dans ce jury, soyez en vivement remercié.

Je voudrais remercier chaleureusement le **Docteur Valérie MOLINIER** pour sa gentillesse, sa bonne humeur, et sa faculté d'écoute. Tes précieux conseils, ton soutien et ton esprit critique ont été indispensables, mais au delà du caractère professionnel, d'autres liens se sont tissés et ils ont été sinon plus, au moins tout aussi importants, dans l'aboutissement de ce travail et tout au long de ce périple. Soit assurée de ma gratitude et de mon amitié sincère.

Un grand merci au **Professeur Véronique RATAJ** pour les conseils qu'elle m'a prodigués et pour m'avoir donné l'occasion d'enrichir ces travaux, notamment avec la thématique de l'oxydation des terpènes. Merci pour tes remarques pertinentes lors de la rédaction de ce manuscrit et pour l'intérêt que tu as toujours manifesté pour ce travail.

Merci au **Docteur Christel PIERLOT**, pour les traitements en Analyse en Composante Principale réalisés dans ce manuscrit, mais également pour son aide dans leur interprétation.

Je souhaiterais exprimer ma plus profonde sympathie et mes plus vifs remerciements à **Jacques CRIQUELION, Gaëtan RAUWEL, et Carole BOLOT**, pour m'avoir permis de réaliser pour **les laboratoires ANIOS**, un monitorat conseil, qui s'est révélé enrichissant à tout point de vue.

Je voudrais exprimer mon amitié aux membres du Laboratoire de RMN :

M^{lle} Stéphanie DELBAERE, ton enthousiasme pour la recherche a été pour moi un élément moteur, au-delà de ça, j'ai évidemment apprécié tous les moments que nous avons partagés, nos conversations interminables autour d'un petit verre, qu'elles concernent la recherche, la politique, les restaurants lillois ou nos goûts littéraires. Un grand merci pour tes encouragements, ton soutien (dans les moments de doutes) et tes précieux conseils.

M. Jérôme BERTHET, merci pour la gentillesse, la sympathie et l'intérêt dont tu as toujours fait preuve à mon égard.

M. Christophe BOCHU, merci pour ton aide précieuse, notamment pour avoir *shimmé* certains échantillons difficiles, pour tes conseils avisés lors de l'utilisation des spectromètres et d'Excel, ainsi que pour la sympathie que tu m'as toujours témoignée.

M. Pierre LARZILLIERE, je te remercie pour ta bonne humeur et la rapidité avec laquelle tu es toujours intervenu en cas de difficultés, aussi diverses qu'elles furent.

M. Vincent ULTRE, merci pour ton aide au quotidien.

De même, je tiens à exprimer mon amitié aux étudiants de l'équipe « Oxydation et Formulation » que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de ces trois années. Mention très spéciale à **Aldo et Laëtitia**, avec qui toute cette aventure lilloise a commencé. Merci à **Ying** pour la synthèse des tensioactifs étudiés et sa gentillesse, une pensée pour **Cédric et Morgan**, entre autres, avec qui j'ai eu le plaisir de partir en congrès.

Je n'oublie pas **mes amis de Normandie, de Lille, de CPE-Lyon, ou ceux rencontrés en Allemagne**. Vous êtes pour beaucoup dans la réussite de ce travail. La liste est un peu longue, mais j'ai une pensée toute particulière pour **Caroline** qui a partagé, de Lyon, ces trois années de thèse, les doutes et les interrogations quotidiennes.

Merci à **mes parents, mes deux frérots (Loïc et Brieuç), et Virginie** pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements de chaque instant. Merci d'avoir toujours cru en moi. Ce travail en est le résultat.

Merci enfin à **Daniel** pour avoir partagé grandes joies et petits soucis depuis trois ans. Merci pour ton soutien sans faille, ton enthousiasme, ta patience ; Merci pour tout, et bien plus encore. GRACIAS TOTALES.

Tables des Matières

REMERCIEMENTS	1
TABLES DES MATIÈRES	3
RÉSUMÉ	7
ABSTRACT	8
LISTES DES ABRÉVIATIONS, PRODUITS ET SYMBOLES LES PLUS UTILISÉS	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
CHAPITRE 1 : SYSTÈMES FORMULÉS FLUIDES RENCONTRÉS EN DÉTERGENCE ET EN COSMÉTIQUE ET EXPÉRIENCES DE RMN ADAPTÉES À LEUR DÉFORMULATION	17
1. Principales matières premières et structurations rencontrées dans les formulés fluides utilisées en cosmétique et détergence	19
1.1 Diversité des matières premières dans les systèmes formulés fluides de type cosmétique ou détergent	19
1.2 Microstructures rencontrées dans les systèmes formulés fluides	21
1.2.1 Auto-organisation des tensioactifs dans l'eau	21
1.2.2 Microémulsions et émulsions	24
1.3 Deux matières premières à l'étude : les tensioactifs et les molécules parfumées	26
1.3.1 Les tensioactifs	26
1.3.2 Les molécules parfumées	29
2. Vision d'ensemble des expériences de rmn adaptées a la déformulation de systèmes fluides complexes	32
2.1 Interactions scalaires, analyses structurales et phénomènes d'association	34
2.1.1 Expériences dites classiques	34
2.1.1.1 Informations extraites des expériences classiques	34
2.1.1.2 Exemples d'application	35
2.1.2 Expériences sélectives	38
2.1.3 Autres noyaux	40
2.2 Interactions dipolaires et détermination de proximités spatiales inter- et intra-moléculaires	41
2.2.1 Principe	41
2.2.2 Expériences sélectives	41
2.2.3 Applications à l'étude de micelles mixtes	41
2.3 Etude des mobilités : caractérisation des phénomènes d'auto-association, des tailles et des formes d'agrégats	42
2.3.1 Mesures des temps de relaxation	42
2.3.2.1 La diffusion moléculaire en milieu isotrope	45
2.3.2.2 Les expériences RMN pour mesurer la diffusion	47
2.3.2.2.1 L'expérience « <i>Spin Echo</i> » modifiée	47
2.3.2.2.2 Amélioration de la séquence PGSE	49
2.3.2.2.3 Valeurs de D accessibles et échelles de temps	50
2.3.2.3 Diffusion dans des solutions de tensioactifs ^[53]	51
2.3.2.3.1 Intérêt pour les systèmes de tensioactifs : agrégation et tailles des assemblages	51
2.3.2.3.2 Exemples d'étude de systèmes de tensioactifs par PGSE	53

2.3.2.3 Etude en milieu non isotrope : diffusion restreinte et diffusion anisotrope -----	55
2.3.3 L'expérience DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) ^[77] -----	56
2.4 RMN du deutérium et <i>splitting</i> quadripolaire : caractérisation des phases cristal liquide. ---	57
2.5 HR-MAS (High Resolution – Magic Angle Spinning): Etude de phases non homogènes ou visqueuses-----	60
3. Conclusions-----	61

CHAPITRE 2 : CARACTÉRISATION DE SPÉCIALITÉS CHIMIQUES COMPLEXES (ÉCHELLE MOLÉCULAIRE)----- 63

1. Introduction-----65

2. Caractérisation de matières premières commerciales-----66

2.1. Caractérisation directe de mélanges commerciaux d'alcools gras polyethoxylés (C_iE_j)-----66

2.1.1. Etude des C_iE_j dans la littérature -----66

2.1.2. Stratégie développée : étude progressive de mélanges de C_iE_j monodisperses de complexités croissantes -----67

2.1.2.1 Caractérisation complète du C₁₂E₆ monodisperse -----68

2.1.2.2 Mélanges de C_iE_j monodisperses de compositions connues : étude systématique par RMN ¹H et ¹³C -----69

2.1.2.2.1 Informations extraites du spectre ¹H -----69

2.1.2.2.2 Informations extraites du spectre ¹³C-----72

2.1.2.2 Conclusions -----78

2.2.3 Applications à la caractérisation de solutions commerciales -----79

2.2.3.1 Cas du Brij 30-----79

2.2.3.2 Tensioactifs de grade narrow-range et broad-range -----81

2.2.3.3 Caractérisation des chaînes ramifiées : HSQC, HMBC et TOCSY -----82

2.2.4 Conclusions -----85

2.2. Etude de mélanges terpéniques par DOSY : séparation virtuelle de terpènes en fonction de leur longueur-----87

2.2.1 Caractéristiques des composés terpéniques -----87

2.2.2 Différenciation par DOSY de terpènes de longueurs différentes -----88

2.2.2.1 Etude de terpènes « purs » -----88

2.2.2.2 Etude de mélanges synthétiques de terpènes purs-----90

2.2.3 Application à l'étude d'échantillons complexes d'origine industrielle -----93

2.2.3.1 Quelques informations sur les échantillons étudiés -----93

2.2.3.2 Résultats et discussion-----94

2.2.3.2.1 Essence de térébenthine-----94

2.2.3.2.2 Huile M et huile MSEM -----96

2.2.3.2.3 Colophane de gemme-----98

2.2.4 Conclusions ----- 100

3. Matières premières et dégradations----- 101

3.1 Photooxydation de molécules parfumées : application à l'étude du limonène ----- 101

3.1.1 Introduction ----- 101

3.1.2 Photooxydation sensibilisée du limonène (oxygène singulet) : identification in situ des hydroperoxydes formés----- 101

3.1.2.1 Caractérisation du limonène dans CD₃OD ----- 102

3.1.2.2	Caractérisation des produits de photooxydation du limonène par sensibilisation	102
3.1.2.3	Conclusions	106
3.1.3	Photooxydation par irradiation <i>full-spectrum</i> : suivi cinétique de la dégradation oxydante.	106
3.1.4	Traitements chimiométriques des spectres enregistrés au cours de la photooxydation par irradiation <i>full-spectrum</i> du limonène	109
3.1.4.1	Traitements des spectres RMN	111
3.1.4.2	Résultats	111
3.1.5	Conclusions	115
3.2	Hydrolyse de tensioactifs éthoxylés à biodégradabilité accrue : application à l'étude du C ₉ COE ₄	116
3.2.1	Les esters d'alcool gras éthoxylés	116
3.2.2	Hydrolyse du C ₉ COE ₄ en milieu aqueux	117
3.2.2.1	Caractérisation du C ₉ COE ₄	117
3.2.2.2	Hydrolyse en milieu alcalin	118
3.2.3	Conclusions	122
4.	Conclusions du Chapitre 2	123
5.	Partie Expérimentale du chapitre 2	125
CHAPITRE 3 : AUTO-ORGANISATION DE MOLÉCULES AMPHIPHILES DANS DES SYSTÈMES T/E ET T/E/H (ECHELLE SUPRAMOLÉCULAIRE)		133
1.	Introduction	135
2.	Propriétés en phase aqueuse de molécules amphiphiles	136
2.1	Caractérisation en phase aqueuse d'un nouveau tensioactif non-ionique, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C ₉ COE ₄)	136
2.1.1	C ₉ COE ₄ et C ₁₀ E ₄ : intérêt et littérature	136
2.1.2	Etude des régions micellaires par RMN ¹ H et PGSE	138
2.1.2.1	Détermination des CMC	138
2.1.2.2	Tailles et formes des agrégats	143
2.1.2.3	Comportement à l'approche du point de trouble	146
2.1.3	Etude des régions cristal liquide par RMN du deutérium	148
2.1.3.1	Spectres RMN ² H	148
2.1.3.2	Splitting quadripolaire	151
2.1.4	Conclusions	153
2.2	Caractérisation en phase aqueuse d'un nouvel amphiphile à chaînes courtes, le C ₃ COE ₁ - comparaison avec ses homologues éthers C ₃ E ₁ , C ₄ E ₁	154
2.2.1	Intérêt et spécificité des molécules amphiphiles à chaînes courtes	154
2.2.2	CAC (Concentration d'agrégation critique) et tailles des agrégats	155
2.2.2.1	Evolution des coefficients de diffusion	155
2.2.2.2	Estimation des tailles d'agrégats	158
2.2.3	Conclusions	159
3.	Comportement en systèmes ternaires de molécules amphiphiles : étude de microémulsions et systèmes associés	160
3.1	Etude du système ternaire C ₁₀ E ₄ / Eau / Octane	160
3.1.1	Evolution des coefficients de diffusion le long d'une ligne de dilution	161

3.1.2 Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température-----	165
3.1.3 Conclusions -----	167
3.2 Etude du système ternaire C ₃ COE ₁ / Eau / Propylbenzène - comparaison avec ses homologues éthers C ₃ E ₁ et C ₄ E ₁ -----	168
3.2.1 Contexte de l'étude-----	168
3.2.2 Etude des coefficients de diffusion en systèmes T/E/H -----	168
3.2.3 Conclusions -----	170
4. Conclusions du chapitre 3 -----	171
5. Partie expérimentale du chapitre 3-----	172
CHAPITRE 4 : DÉFORMULATION D'UN PRODUIT FINI - APPLICATION À L'ÉTUDE D'UN SHAMPOOING -----	175
1. Introduction-----	177
2. Description de la formule étudiée : shampoing fourni par la société Sarbec -----	178
3. Caractérisation et comportement en phase aqueuse des Tensioactifs utilisés dans cette formule (« CAPB » / « SLES ») -----	182
3.1 Caractérisation de chaque tensioactif -----	182
3.1.1 Caractérisation des tensioactifs à l'échelle moléculaire: composition, présence d'homologue et d'impureté-----	183
3.1.1.1 Spectres enregistrés dans D ₂ O -----	183
3.1.1.2 Solubilités dans différents solvants et informations extraites -----	185
3.1.1.3 Bilan sur la composition des SLES et CAPB commerciaux -----	189
3.1.2 Etude des régions micellaires de chaque tensioactif par RMN de diffusion-----	190
3.1.2.1 Courbes de diffusion obtenues en fonction de la concentration -----	190
3.1.2.2 Concentrations micellaires critiques-----	191
3.1.2.3 Tailles des agrégats -----	192
3.2 Etude de la solution aqueuse mixte (« SLES » / « CAPB ») dans sa région micellaire -----	194
3.2.1 Evolution du système (« SLES » / « CAPB ») (1/1 : w/w) dans D ₂ O en fonction de la concentration totale en tensioactif. -----	194
3.2.2 Effets synergiques d'une solution mixte « SLES » / « CAPB » pour un mélange à 10% en masse dans D ₂ O -----	197
3.3 Conclusions -----	199
4. Etudes prospectives de déformulation d'un shampoing par RMN 1D, 2D, et DOSY -	199
4.1 Etude à l'échelle moléculaire par les expériences de RMN dites classiques -----	200
4.2 Etude de la structuration du shampoing par DOSY-----	205
4.3 Conclusions -----	207
5. Conclusions du chapitre 4 -----	209
6. Partie expérimentale du chapitre 4-----	210
CONCLUSION GÉNÉRALE -----	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	221
LISTES DES FIGURES -----	235
LISTE DES TABLEAUX-----	241
ANNEXES -----	241

Résumé

La déformulation d'un produit consiste à déterminer sa composition (échelle moléculaire) et sa microstructure (échelle supramoléculaire) pour expliquer son mécanisme de fonctionnement. Elle se distingue d'une simple analyse chimique par deux aspects : (i) La complexité de constitution des produits formulés résultant du nombre élevé d'ingrédients (5 à 40), qui sont très souvent eux-mêmes des mélanges de molécules (ii) la présence de systèmes microstructurés (émulsions, suspensions, cristaux liquides...) au sein des produits formulés qui sont à l'origine de leurs propriétés d'usage. L'objectif de ces travaux a été d'examiner comment les méthodes de RMN (RMN 1D et 2D, DOSY, ^2H , HR-MAS) permettent de fournir des informations sur la nature, la composition et la dégradation éventuelle d'ingrédients complexes utilisés en formulation, comme les tensioactifs et les parfums, et sur les microstructures présentes dans des formules liquides à base aqueuse, utilisées en détergence ou cosmétique.

La première partie de ce travail souligne l'intérêt de la RMN (expériences 1D et 2D et DOSY) pour la caractérisation à l'échelle moléculaire de matières premières complexes et de leurs dégradations (oxydation et hydrolyse). La RMN s'est en effet révélée très performante pour la différenciation et la quantification d'homologues de tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés dans des mélanges commerciaux, mais également pour la séparation virtuelle de composés terpéniques dans des huiles essentielles. Elle a également permis l'identification des différents produits d'oxydation de molécules parfumées, sans nécessiter de séparation physique préalable, l'analyse en composante principale (ACP) des spectres ayant finalement permis de mettre en évidence l'existence d'intermédiaires réactionnels instables. Enfin, l'étude détaillée de la cinétique d'hydrolyse d'un tensioactif présentant une biodégradabilité élevée a pu être complètement réalisée par RMN.

Le deuxième volet de ces travaux concerne l'étude à une échelle supramoléculaire de deux nouveaux composés à biodégradabilité élevée, un tensioactif vrai (C_9COE_4) et un amphiphile à chaîne courte (C_3COE_1). Cette étude a permis d'évaluer l'apport des expériences de diffusion et de deutérium à la caractérisation de microstructures (Micelles, Cristaux liquides, microémulsions), en systèmes binaires (Tensioactif / Eau) et ternaires (Tensioactif / Eau / Huile), et de confirmer la difficulté de caractériser des systèmes formulés avec des amphiphiles courts.

Finalement, les méthodologies développées sur ces systèmes simplifiés ont été appliquées à l'étude d'un produit formulé fini, un shampoing. Les expériences réalisées ont permis de mettre en évidence un effet synergique lors du mélange des deux tensioactifs utilisés dans la formule (SLES et CAPB). Grâce notamment à l'utilisation d'une sonde HR-MAS, les techniques de RMN développées ont permis d'accéder à des informations sur la composition et la structuration de ce produit fini, montrant que la RMN peut être un outil puissant de déformulation.

Mots clés : RMN, DOSY, RMN ^2H , mélanges complexes, tensioactifs, microstructurations, terpènes, oxydation, parfums

Abstract

The deformation of end-use products consists in determining its composition (molecular scale) and its microstructure (supramolecular scale) in order to explain its mechanism of action. Two aspects make a deformation distinct from a classical analysis: (i) The complexity of the formulated products, resulting from the numerous components (5 à 40) present in most formulations, and the complexity of the components themselves, often composed of a mixture of molecules (ii) The presence of microstructured systems (emulsions, liquid crystals, suspensions, ..) in the formulated product, giving it its properties of use. The purpose of this work was to examine how NMR experiments could provide information about the nature, the composition and eventual degradations of complex raw materials used in formulation, as surfactants and perfumes, as well as on the microstructures formed in aqueous based liquid formulation, used for instance in detergency and cosmetics.

The first part of this work underlines the benefit of NMR experiments (1D and 2D, DOSY) for the characterisation, at a molecular scale, of complex raw materials, and their degradation. NMR was found highly efficient for the differentiation and the quantification of surfactants homologues in commercial non-ionic polyethoxylated mixtures, but also for the virtual separation of terpenes in essential oils. NMR also allows the identification of different oxidation products of perfumes molecules, without the need of a preliminary physical separation of the components. A Principal Component Analysis (PCA) finally helped to confirm the existence of instable intermediates. In addition, a detailed study of the kinetics of hydrolysis of a surfactant exhibiting biodegradable properties could be entirely performed by NMR.

The second part of this work deals with the study, at a supramolecular scale, of two new amphiphiles exhibiting biodegradable properties, one real surfactant (C₉COE₄) and one with a short alkyl chain (C₃COE₁). This study allows to evaluate the contribution of diffusion and deuterium NMR to the characterisation of self-assembled systems, in binary (surfactant / water) and ternary systems (surfactant / water / oil), and to confirm the difficulty to characterize the systems formulated with short chain amphiphiles.

Finally, the methodologies developed on simplified systems were applied to the study of a formulated end-product, a shampoo. The experiments performed allowed to put forward a synergism effect resulting from the mixing of the two main surfactants in the formula. Then different experiments, noteworthy realised with an HR-MAS probe, allowed to obtain a first insight into the composition and the microstructure of this end-use product, showing that NMR can be a powerful tool for deformation.

Keywords: NMR, DOSY, ²H NMR, complex mixtures, surfactants, microstructures, terpenes, oxidation, perfumes

Listes des abréviations, produits et symboles les plus utilisés

Abréviations

ACP	Analyse en Composante Principale
CAC	Concentration d'Agrégation Critique
CMC	Concentration Micellaire Critique
COSY	COrrélation SpectroscopY
CP	Composante Principale
DOSY	Diffusion Ordered SpectroscopY
FID	Free Induction Decay (RMN)
FID	Flame Ionization Detector (GC)
GC	Chromatographie en phase Gazeuse
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR-MAS	High Resolution – Magic Angle Spinning
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
PGSE	Pulsed field Gradient Spin Echo
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
T/E	Tensioactif / Eau
T/E/H	Tensioactif / Eau / Huile
TOCSY	Total Correlation Spectroscopy

Produits

C ₃ COE ₁	Monobutyrate d'éthylène glycol
C ₃ E ₁	Monopropyléther d'éthylène glycol
C ₄ E ₁	Monobutyléther d'éthylène glycol
C ₅ Glyc ₁	Monopentyléther de glycérol
C ₉ COE ₄	Monodécanoate de tétraéthylène glycol
C ₁₀ E ₄	Monodécyléther de tétraéthylène glycol
CAPB	Cocoamidopropyl bétaine
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CD ₃ OD	Méthanol deutéré
C _i E _j	Alcools gras éthoxylés avec i la longueur de la chaîne carbonée et j le degré d'éthoxylation
D ₂ O	Eau deutérée
SDS	Dodécyl sulfate de sodium
SLES	Lauryl éther sulfate de sodium

d₄-TSPA ((acide 3-trimethylsilyl)3,3,2,2-tetra-deutéropionique)

Symboles

¹ H	Proton-1
¹³ C	Carbone-13
¹⁹ F	Fluor-19
¹⁵ N	Azote-15
D	Coefficient de diffusion exprimé en m ² .s ⁻¹
D _{obs}	Coefficient de diffusion observé exprimé en m ² .s ⁻¹
D _{libre}	Coefficient de diffusion des molécules libres exprimé en m ² .s ⁻¹
D _{mic}	Coefficient de diffusion des micelles exprimé en m ² .s ⁻¹
D _{théo}	Coefficient de diffusion théorique exprimé en m ² .s ⁻¹
H _{hex}	Phase hexagonale
k _B	Constante de Boltzmann
L ₁ , L ₂	Phases liquides
L _α	Phase Lamellaire
R _h	Rayon hydrodynamique exprimé en Å
T	Température exprimée en °C ou °K
x	Fraction molaire
γ	Fraction massique
γ _H	Rapport gyromagnétique du proton
δ	Durée d'une impulsion gradient en ms
ν	Viscosité exprimée en mPa.s
Δ	Intervalle entre deux impulsions gradients en ms

Introduction générale

La **formulation**^[1] peut être définie comme l'ensemble des savoir-faire mis en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage (laver du linge, soigner un malade, maquiller la peau, etc.). Elle concerne toutes les industries qui élaborent des intermédiaires ou des produits finis en associant plusieurs matières premières. Ainsi les industries de formulation sont extrêmement diverses et peuvent toucher de nombreuses applications telles que :

- Les produits agroalimentaires (produits frais, boissons...)
- La pharmacie (comprimés, gélules, solutions injectables...)
- L'agrochimie (granulés, pelliculages des semences...)
- Les cosmétiques et parfums (crèmes, maquillage, produits capillaires, eaux de toilette...)
- Les produits d'hygiène (shampoings, savons, déodorants...)
- Les détergents et produits d'entretien (poudres à laver, lessives liquides, liquides vaisselles, récurants...)
- Les lubrifiants (huiles de coupe, huiles de moteur...)
- Les encres, vernis et peintures (jets d'encre, vernis automobile, etc.), ...

Le terme **déformulation**, qui fait écho à celui de formulation, a été introduit pour évoquer l'ensemble des savoir-faire nécessaires à l'analyse mais aussi à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans un produit formulé. La déformulation fait souvent référence dans l'esprit collectif, à tort, à la collecte et l'étude de produits concurrents dans un but d'*espionnage industriel*. La déformulation constitue évidemment un outil de veille technologique extrêmement intéressant des produits concurrents, mais ne se limite pas à cela. La veille technologique ne représente en fait qu'une partie mineure des applications liées à la déformulation. Le champ d'action du déformulateur est beaucoup plus vaste et recouvre un grand nombre de missions : compréhension des formules en cours de développement, examen des réclamations des clients ou des produits non-conformes, ou encore le suivi des dégradations des produits après usage. En effet, exception faite des innovations majeures qui apparaissent de temps à autres, les formules standards sont dans la plupart des cas remodelées en modifiant simplement la nature de quelques constituants ou leur proportion relative, afin de diminuer les coûts de production. Par ailleurs, les exigences des pouvoirs publics en termes de caractérisation des produits et de leur devenir après utilisation imposent un travail considérable sur la compréhension et la maîtrise de la dégradation des produits. Ces remarques expliquent pourquoi la déformulation ne se limite pas à une simple analyse chimique, mais nécessite une approche à différents niveaux. (Figure 1)

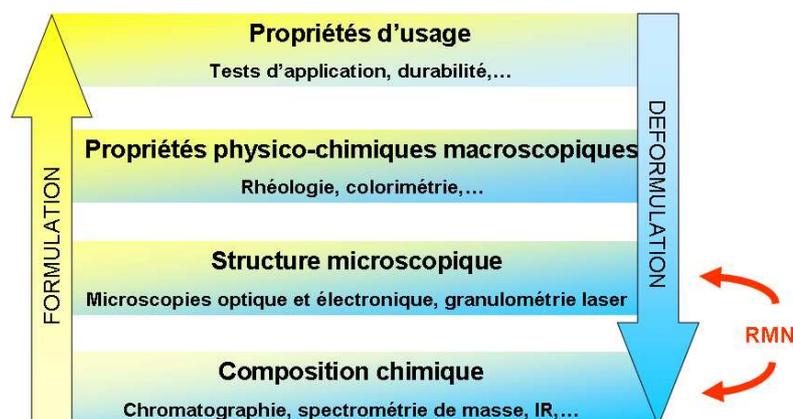


Figure 1 : Quatre échelles d'observation des produits formulés^[1]

Le formulateur dispose en général de matières premières, de différents procédés et de son savoir faire, pour créer un produit fini avec des propriétés d'usage bien précises. Le déformulateur, au contraire dispose de ce produit fini, connaît ses propriétés d'usages et doit comprendre, une fois la composition chimique déterminée, comment le produit en question est structuré, afin de relier cette structure microscopique aux propriétés physico-chimiques macroscopiques, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, et expliquer ces propriétés d'usage.

La déformulation d'un produit fini consiste donc à déterminer sa composition et sa microstructure pour expliquer son mécanisme de fonctionnement et se distingue d'une simple analyse chimique par deux aspects :

- La **complexité de constitution des produits formulés** résultant du nombre élevé d'ingrédients (5 à 40) souvent eux-mêmes formés d'un mélange de molécules (tensioactifs, parfums, colorants...)
- La **présence de systèmes microstructurés** (émulsions, suspensions, cristaux liquides...) au sein des produits formulés qui sont souvent à l'origine de leurs propriétés d'usage (viscosité, stabilité physique et chimique, relargage contrôlé).

En dépit de son importance comme outil de veille technologique ou comme méthode de compréhension des formules en cours de développement, la déformulation reste un sujet non académique pratiqué, en toute discrétion, par quelques grandes industries sur quelques types particuliers de produits. Les formulations faisant l'objet du plus grand nombre d'investigations sont les détergents, les parfums, les lubrifiants, les médicaments, les plastiques et les revêtements. Les méthodes analytiques disponibles sont nombreuses. A titre d'exemples, citons les méthodes séparatives telles que les filtrations, les chromatographies diverses ou le fractionnement, les méthodes spectroscopiques, avec l'infra-rouge, l'UV visible, la spectrométrie de masse ou encore la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), les méthodes thermiques telles que la DSC (Differential Scanning Calorimetry) et l'ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique), les méthodes rhéologiques, électrochimiques ou encore les dosages et tests colorimétriques. C'est dans la plupart des cas la combinaison de données obtenues avec ces différentes techniques qui rend possible la déformulation d'un produit fini.

Le principal objectif de ce travail de thèse vise donc à aborder, avec un regard universitaire, la question de la déformulation de façon à faire émerger quelques problèmes génériques. Dans ce cadre, nous avons souhaité examiner comment les méthodes de RMN avancées (DOSY, RMN du deutérium, HR-MAS,...) permettent de fournir des informations sur la nature et la composition des ingrédients complexes (tensioactifs, parfums, huiles essentielles,...) utilisés en formulation et sur les microstructures (micelles, cristaux liquides, microémulsions, gels) présentes dans des formules liquides à base aqueuse, telles que les shampooings, les gels douche, ou les conditionneurs, pour ne citer que quelques exemples.

La RMN est devenue un outil analytique indispensable, de la chimie à la biologie, pour la caractérisation de molécules et de mélanges complexes. La particularité de cette technique réside dans la possibilité d'observer tout composé, à la seule condition qu'au moins l'un de ces noyaux possède un spin non nul. Il n'est donc pas nécessaire qu'un échantillon complexe soit séparé, volatilisé, ou ionisé

pour être étudié, à la différence d'une étude par chromatographie ou spectrométrie de masse, par exemple. La RMN fournit une image complète d'un échantillon et c'est cette spécificité qui a guidé notre démarche. Les travaux présentés ici ont consisté à analyser le produit tel quel de façon à préserver sa structure au lieu de procéder à des séparations préalables comme il est coutume de faire. Ce faisant, les spectres obtenus peuvent évidemment être très complexes et difficiles à interpréter. Cependant pour faire ressortir l'information pertinente, deux grandes approches peuvent être utilisées. Soit le composé est séparé « virtuellement » du reste de la formule en s'appuyant sur la présence d'un atome observable en RMN, spécifique des molécules intéressantes (^{31}P , ^{19}F , ^{29}Si) ou sur les différences de masses moléculaires (DOSY). Soit les spectres sont traités par des outils d'analyses statistiques pour mettre en évidence les différences entre une série de produits de compositions proches.

Une approche en trois étapes a donc été développée, afin d'appréhender les problématiques variées explicitées précédemment, avec une étude à l'échelle moléculaire de spécialités chimiques complexes, une caractérisation à l'échelle supramoléculaire de systèmes structurés, puis un travail réalisé sur un produit fini.

Ainsi, la première partie de ce travail de thèse, qui constitue une analyse à l'échelle moléculaire, est dédiée à la caractérisation de matières premières complexes, et des dégradations éventuelles qu'elles peuvent subir (l'oxydation et l'hydrolyse, par exemple). Deux familles de composés ont été choisies, notamment parce qu'elles sont présentes dans la majorité des formules fluides : les tensioactifs et les parfums. La RMN s'est révélée un outil performant à la fois pour la différenciation et la quantification d'homologues de tensioactifs non-ioniques (alcools gras éthoxylés) dans des mélanges commerciaux, mais aussi pour la différenciation de molécules terpéniques de tailles variées. Elle a également permis la caractérisation des différents produits d'oxydation de molécules parfumées, sans séparation préalable. Une analyse en composante principale a permis l'observation d'intermédiaires réactionnels instables. Cette étude sur la caractérisation des produits d'oxydation relatifs à différentes voies d'oxydation (photosensibilisation, irradiation *full-spectrum*..) servira de point de départ à une étude plus vaste de compréhension des mécanismes d'oxydation et de développement de nouveaux antioxydants d'origine végétale. Enfin, l'étude détaillée de la cinétique d'hydrolyse d'un tensioactif présentant une biodégradabilité élevée a pu être complètement réalisée par RMN.

Le deuxième volet de ce projet concerne la caractérisation de systèmes structurés, organisés, à une échelle supramoléculaire. Une première étape a consisté à étudier le comportement en phase aqueuse (Tensioactif / Eau) d'un nouveau tensioactif original présentant une biodégradabilité élevée, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4). La mesure de coefficients de diffusion par RMN (technique à gradient pulsé), d'une part, et les expériences de RMN du deutérium, ensuite, ont permis d'étudier avec précision les zones micellaire (CMC, taille et forme des micelles) et cristal liquide (phase lamellaire) de ce dernier. Un travail similaire a été réalisé sur un tensioactif à chaîne courte de la même série, le butyrate d'éthylène glycol (C_3COE_1), permettant de souligner les différences entre ces deux types de composés mais également de comparer leurs propriétés à ceux de leurs homologues éthers (C_{10}E_4 pour le C_9COE_4 et C_4E_1 et C_3E_1 pour le C_3COE_1). L'étude de leur comportement en système ternaire (Tensioactif / Eau / Huile) a ensuite été réalisée, les expériences de diffusion et deutérium ont permis de caractériser les microstructures présentes dans les microémulsions formées.

L'objectif final de ce travail a donc été d'appliquer les expériences développées dans les parties précédentes à la caractérisation d'un produit fini. Notre choix s'est porté sur l'étude d'un shampoing. Un premier point a concerné la caractérisation de deux tensioactifs, ingrédients majoritaires dans la formule étudiée, tant à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle supramoléculaire, avec la mise en évidence d'un effet synergique résultant de leur mélange. Diverses expériences incluant le DOSY et l'utilisation d'une sonde HR-MAS ont ensuite été réalisées pour l'étude du produit fini dans son intégralité.

Ce manuscrit se divise donc en quatre chapitres. Le premier, bibliographique, est dédié à la présentation des matières premières et microstructures rencontrées dans les formules de type cosmétique et détergent et dresse un bilan des expériences RMN disponibles pour leur déformulation. Le deuxième chapitre décrit les différentes études menées à l'échelle moléculaire sur les deux matières premières complexes choisies, les tensioactifs et les parfums. Le troisième chapitre présente les réalisées en systèmes binaires T/E et ternaires T/E/H et les informations obtenues à une échelle supramoléculaire. Le dernier chapitre rapporte, enfin, les travaux réalisés sur un produit fini formulé, un shampoing, et certains de ses ingrédients. Finalement en conclusion, les avantages et limites de la RMN pour la déformulation de systèmes fluides complexes seront discutés au regard des différents résultats présentés.

Chapitre 1

Systemes formulés fluides rencontrés en
détergence et en cosmétique et expériences
de RMN adaptées à leur déformulation

Ce premier chapitre, bibliographique, possède une double vocation :

- Dans un premier temps, la présentation des matières premières et microstructures rencontrées dans les systèmes fluides complexes. Cette présentation ne pouvant être exhaustive, elle a pour objectif principal la mise en relief de la diversité des matières premières et microstructures existantes dans les systèmes formulés fluides, conduisant à une difficulté majeure pour le déformulateur, la mise au point de méthodes génériques de déformulation applicables à de nombreuses formules. Cette partie concerne également la description plus détaillée des deux familles de matières premières choisies dans cette étude, les tensioactifs et les molécules parfumées.
- Dans un deuxième temps, la description des expériences de RMN disponibles pour la caractérisation et la déformulation de tels systèmes, illustrée d'exemples de la littérature, sélectionnés spécifiquement pour leurs problématiques liées à la cosmétique ou à la détergence et portant sur des matières premières fréquemment utilisées dans ces applications.

1. PRINCIPALES MATIERES PREMIERES ET STRUCTURATIONS RENCONTREES DANS LES FORMULES FLUIDES UTILISEES EN COSMETIQUE ET DETERGENCE

1.1 Diversité des matières premières dans les systèmes formulés fluides de type cosmétique ou détergent

Les systèmes formulés sont obtenus par association et mélange de matières premières, d'origine naturelle ou synthétique, divisées en deux catégories : (i) les matières premières actives qui apportent la fonction principale, (ii) les auxiliaires de formulation qui facilitent la mise en œuvre du produit commercial, sa conservation ou la prolongation de sa durée de vie. Toutes les industries productrices de matières premières ou de produits finis, destinés à d'autres industries en aval ou au consommateur final, sont amenées à formuler leurs produits pour les adapter aux besoins des clients.

Dans ce travail, un intérêt tout particulier a été porté aux **systèmes fluides complexes** et notamment aux matières premières et microstructures utilisées dans certaines grandes familles de produits finis. Le tableau I.1 offre un aperçu des matières premières couramment rencontrées dans ces grandes familles de produits finis, parmi lesquelles les parfums, les produits d'hygiène, la cosmétique blanche ou encore les détergents. Dans ce tableau, les matières premières sont regroupées par grande famille d'ingrédients. La diversité des formules ne permet pas d'être exhaustif, et ce tableau ne se veut en aucune façon un catalogue de toutes les matières premières existantes, cependant il vise à souligner la difficulté d'analyser, de caractériser ou de déformuler des systèmes constitués à la fois de petites molécules organiques (conservateurs, alcools, hydrotropes), de molécules amphiphiles (tensioactifs), de polymères (épaississants, charges) et parfois d'huiles ou de cires. Ces composés présentent des fonctions chimiques extrêmement variées, possèdent des poids moléculaires très différents et des propriétés très distinctes. Viennent s'ajouter dans certaines formules, des particules ou des minéraux.

La nature des composants est donc un facteur extrêmement important lors de l'étude de tels systèmes. **Le nombre de constituants présents** dans les formules peut également compliquer leur étude. Les parfums, par exemple peuvent contenir plus d'une centaine de constituants et dans la plupart des formules, ce nombre varie de deux à cinquante environ.

	Eau	Molécules organiques	Molécules amphiphiles	Polymères	Huiles, cires	Minéraux et Particules
Parfumerie	OUI	molécules parfumées (terpènes) conservateurs (parabènes) alcool (Ethanol)				
Produits d'hygiène Gel douche Shampooing	OUI*	molécules parfumées (terpènes) conservateurs (parabènes) colorants hydrosolubles (type azoïques ou triphénylméthane) nacrant (glycérol distéarate)	TA anioniques (LES, paraffines sulfonates, sulfosuccinates...) TA amphotères (CAPB, dérivés d'imidazoline...) TA non-ioniques (dérivés du méthylglucoside)	épaississant polydiméthylsiloxanes PEG / PPG carboxyméthylcellulose hydroxyméthylcellulose		principe actif dans les antiperspirants (chlorure d'aluminium hydraté) nacrant (oxychlorure de bismuth) viscosant (NaCl)
Cosmétique blanche Crème, Lait	OUI	molécules parfumées (terpènes) conservateurs (parabènes, acide sorbique chlorobutanol) antiseptiques humectants (glycérine, sorbitol...) principes actifs (filtre solaire : paraméthoxynammate d'éthylhexyl, caféine, vitamines, collagène...) Silicones	TA anioniques TA amphotères (CAPB, dérivés imidazoliques...) TA non-ioniques (APG)	épaississant polydiméthylsiloxanes PEG / PPG carboxyméthylcellulose hydroxyméthylcellulose	hydrocarbures (vaseline, paraffine, squalane...) huiles végétales (huile d'olive, huile de ricin, huile de jojoba...) beurres (de cacao, de coprah...) acides, alcools et esters gras (acide stéarique, acide palmitique, myristyl stearate, alcool isostéarique)	principe actif dans les crèmes solaires (TiO ₂)
Détergent Lessive liquide Liquide vaisselle Adoucissant	OUI	molécules parfumées (terpènes) conservateurs (parabènes) hydrotropes (urée, SXS, éthanol...) ajusteurs de pH (acide citrique) Séquestrant (TPP, EDTA) Azurants optiques Colorants Silicones	TA anioniques (LABS, PAS, AOS, FAS, AES, SLES) TA amphotères (CAPB) TA non-ioniques (AGE, APG) TA cationiques (ammonium quaternaire)	enzymes (protéases, oxydases, cellulases...)		argile (bentonite, laponite) Soude

Tableau I.1 : Matières premières les plus couramment rencontrées dans les formules classiques [2-5]

*à l'exception des antiperspirants

1.2 Microstructures rencontrées dans les systèmes formulés fluides

A la diversité des matières premières contenues dans les formules, s'adjoint la difficulté de travailler sur **des systèmes microstructurés** (émulsions, suspensions, cristaux liquides...). Les microstructurations sont souvent à l'origine des propriétés d'usage des formules (viscosité, stabilité physique et chimique, relargage contrôlé...). Les propriétés d'usage dépendent des matières premières, d'une part, de leur synergie d'autre part, mais également de l'organisation, ou de la microstructuration des systèmes. Les différentes structurations présentes dans les formules fluides constituent par exemple des vecteurs cosmétiques à la disposition du formulateur pour faciliter l'action, la pénétration ou encore l'application de ces produits.

1.2.1 Auto-organisation des tensioactifs dans l'eau

Amphiphiles par nature, les tensioactifs, possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe, et sont souvent à l'origine des structurations observées dans les systèmes formulés. L'existence de cette différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine de leur propriété d'auto-organisation dans l'eau. Ces molécules possèdent donc la propriété de s'auto-agréger en formant des associations moléculaires et des cristaux liquides lyotropes dont les structures varient en fonction de la température et de la concentration. Au delà d'une certaine concentration, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), se forment des micelles. La forme de ces micelles (sphériques, cylindriques (*rod-like*) ou discoïques) dépend de la structure même du tensioactif. Israelachvili et *al.*^[6] ont relié les phénomènes d'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure des agrégats. Ces contraintes sont la conséquence directe des interactions qui peuvent s'établir entre molécules amphiphiles. Ces auteurs ont donc défini un paramètre d'empilement P , décrit par l'équation I.1 :

$$P = \frac{V}{a_0 l_c} \quad (\text{I.1})$$

Avec V le volume hydrophobe effectif, a_0 , l'aire de la tête polaire et l_c la longueur de la chaîne carbonée étendue. En fonction de la valeur de P , une forme ou une autre sera favorisée :

- Si $P < \frac{1}{3}$, des micelles sphériques sont attendues,
- Si $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$, une structure allongée sera favorisée (type *rod-like*),
- si $\frac{1}{2} < P < 1$ ou $P \geq 1$, des micelles en forme de disque seront obtenues.

En milieu concentré, ces agrégats s'organisent en phase **cristal liquide**. Les phases cristal liquide les plus couramment rencontrées sont (Figure I.1) :

- les phases hexagonales, dans lesquelles les molécules sont associées sous forme de cylindres arrangés selon un hexagone. Les phases hexagonales H_1 présentent leurs chaînes hydrocarbonées à l'intérieur des cylindres avec de l'eau entre ces derniers. Dans les phases hexagonales H_2 , l'eau est à l'intérieur des cylindres et les chaînes hydrophobes orientées vers l'extérieur.

- les phases cubiques, qui constituent des phases complexes pas encore totalement caractérisées. Par exemple, les micelles sphériques peuvent être disposées selon un réseau cubique. Dans les phases cubiques Q_1 les têtes polaires sont en surfaces des micelles, alors que dans les phases Q_2 elles se trouvent en leur cœur. A noter que les formes cubiques constituent un réseau isotrope.
- les phases lamellaires, qui correspondent à un arrangement des molécules en couches superposées, séparées les unes des autres par le milieu aqueux.

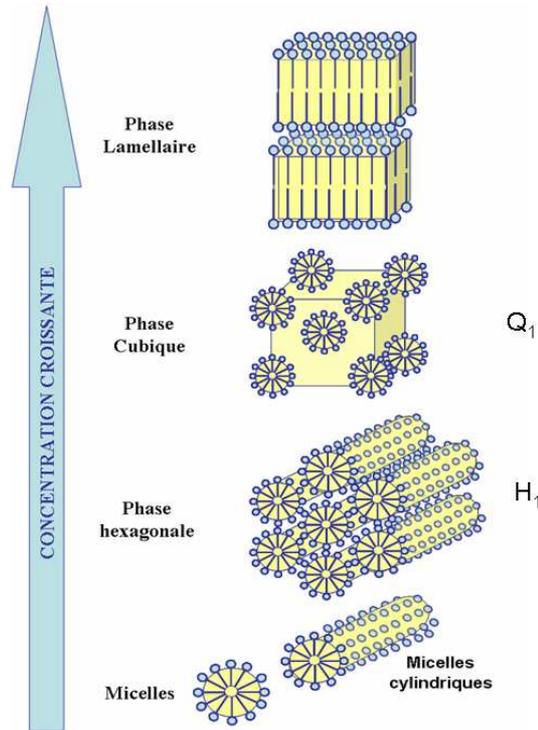


Figure I.1 : Principales organisations structurales des tensioactifs en milieux aqueux, seules les phases directes sont représentées

Selon les formes de micelles observées en solution, différentes transitions entre ces mésophases peuvent être attendues. Certaines sont décrites dans la figure ci-dessous.

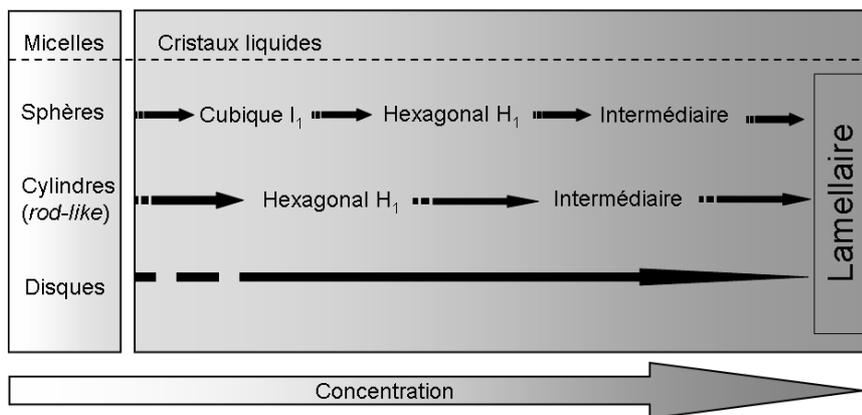


Figure I.2 : Transitions de phases observées quand la concentration en tensioactif augmente, en fonction de la forme des micelles en solutions d'après la référence [7]

Ainsi les tensioactifs en phase aqueuse peuvent être caractérisés par une succession de mésophases en fonction de leur concentration et de la température. Un diagramme de phase schématique et simplifié d'un système binaire Tensioactif / Eau (T/E) est présenté sur la figure I.3.

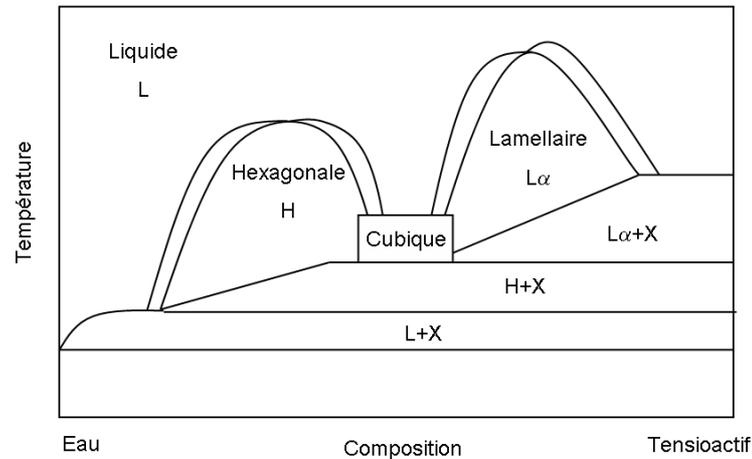


Figure I.3 : Diagramme de phase hypothétique d'un système Tensioactif / Eau (redessiné à partir de la référence [8])

L'ordonnée de ce diagramme correspond à la température et l'abscisse à la composition. La phase L indique une phase liquide pouvant inclure des micelles, X indique la présence d'une phase solide pouvant être le tensioactif pur ou un cristal hydraté. Les phases notés L_{α} et H sont respectivement des phases lamellaire et hexagonale. Un premier trait caractéristique de ces diagrammes de phase repose sur la présence de phases cristal liquide sur des gammes de composition assez larges. La région cristal liquide riche en tensioactif correspond généralement à une organisation en phase lamellaire, où les molécules de tensioactifs s'organisent en couches. Une plus ou moins grande quantité d'eau peut être incorporée dans ses couches selon la proportion de tensioactif. Cependant des structures lamellaires de même type peuvent être observées sur des gammes de composition variant de 90 à 60% en tensioactif. Les phases lamellaires constituent une situation intermédiaire, où se confrontent la rigidité caractéristique des structures de type cristalline et le désordre propre aux liquides. Quand la température augmente, le désordre est amplifié et l'état liquide favorisé. Les cristaux liquides fondent au cours d'une transition thermotrope qui prend place au niveau du haut du dôme formé par la zone cristal liquide. Notons que les fines bordures de chaque côté de ces dômes représentent les régions biphasiques, où coexistent phases isotrope et cristal liquide. Quand une quantité plus importante d'eau est ajoutée, une autre phase cristal liquide peut être observée, la phase hexagonale. Cette phase est généralement obtenue pour des compositions massiques de 45 à 25 % en tensioactifs, permettant l'incorporation de grandes quantités d'eau au sein des structures cylindriques qui la forment. La distance entre les cylindres est cependant suffisamment faible pour maintenir les propriétés de structure d'un solide, mais à un degré plus faible que dans les structures lamellaires. C'est pour cette raison que les phases hexagonales possèdent une transition thermotrope inférieure à celle observée pour les phases lamellaires. Au-delà de la phase hexagonale, si de l'eau est encore ajoutée, une phase liquide est obtenue. Entre les deux dômes, une région de type liquide peut également être observée, ainsi qu'une zone cubique. A la différence des phases lamellaires et hexagonales, les phases cubiques sont isotropes et présentent un point de fusion très bas indiquant un grand degré de désordre. Elles sont aussi beaucoup plus visqueuses en général.

1.2.2 Microémulsions et émulsions

Le caractère amphiphile des tensioactifs confère à ces derniers un positionnement préférentiel aux interfaces eau-air, mais également eau-huile. Ainsi ils sont employés pour stabiliser des dispersions de solvants non-miscibles dans les émulsions mais aussi les microémulsions.

Les **microémulsions** correspondent à une structuration du système et se situent à un stade supérieur de complexité, puisqu'elles correspondent dans le cas le plus simple à un système ternaire (Tensioactif / Eau / Huile) et dans de nombreux cas à un système quaternaire. Elles permettent en effet la co-solubilisation d'eau et d'huile à l'aide d'un tensioactif et souvent d'un co-tensioactif. Généralement transparentes (ou bleutées), elles sont thermodynamiquement stables et se forment spontanément, sans apport extérieur d'énergie. Elles peuvent être « vraies », c'est-à-dire correspondre à des émulsions de gouttelettes très fines avec des objets de 10 à 100 nm ou « bicontinues », avec une alternance dans l'espace de phases huileuse et aqueuse et une continuité des deux phases. Comme le montre la figure I.4, le diagramme de phase pseudo-ternaire d'un tel système peut présenter plusieurs zones d'organisations singulières.

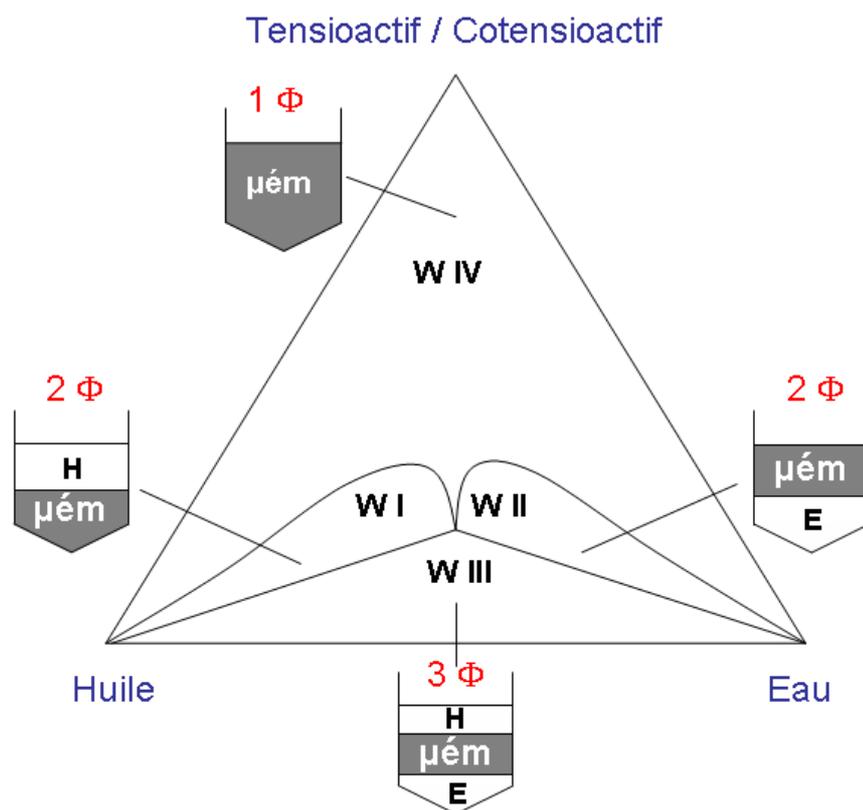


Figure I.4 : Diagramme de phase pseudo-ternaire d'une microémulsion et représentation schématique des phases constituantes

Dans les systèmes ternaires ou pseudo ternaires, les systèmes de type Winsor (Winsor I, II, III, IV) formés dépendent principalement des variables de formulation, comme la structure chimique de l'huile et du tensioactif, la température ou encore la salinité.^[9] La zone triangulaire triphasique (noté 3 Φ) correspond à la région de comportement de phase de type Winsor III (W III), comportant une microémulsion (m) bicontinue en équilibre avec deux phases en excès, l'une aqueuse (E) et l'autre huileuse (H). Au-dessus, du côté droit (et respectivement du côté gauche) du triangle

présente un comportement de phase de type Winsor II (et respectivement de type Winsor I), où une phase aqueuse (respectivement huileuse) est en équilibre avec une phase riche en tensioactif, appelée microémulsion. Dans la zone de comportement W II, la microémulsion est directe, elle est constituée de micelles gonflées H/E (huile dans l'eau). Dans la zone de comportement W I, elle est inverse, E/H (eau dans l'huile). Au-delà des ces trois zones une unique phase microémulsion de type Winsor IV (et noté 1Φ) est obtenue. Cette phase homogène peut posséder différentes microstructures, et notamment des zones cristal liquide. Les systèmes basés sur les microémulsions ont trouvé une large gamme d'applications dans les domaines cosmétiques et pharmacologiques.^[10, 11]

Le terme **émulsion** se réfère à une dispersion stabilisée par la présence d'agents amphiphiles placés à l'interface eau-huile. Elles peuvent être de deux types : **les émulsions directes**, correspondant à la dispersion de gouttes d'huile dans l'eau (H/E), **les émulsions dites inverses** correspondant à une dispersion de gouttes d'eau dans une phase huileuse (E/H). Avec des gouttes de taille supérieure au micromètre, elles conduisent à des produits plus ou moins épais, homogènes macroscopiquement, mais hétérogènes microscopiquement. La formation d'émulsions nécessite un apport d'énergie, généralement par le biais d'une agitation mécanique. A la différence des microémulsions, les émulsions sont instables thermodynamiquement.

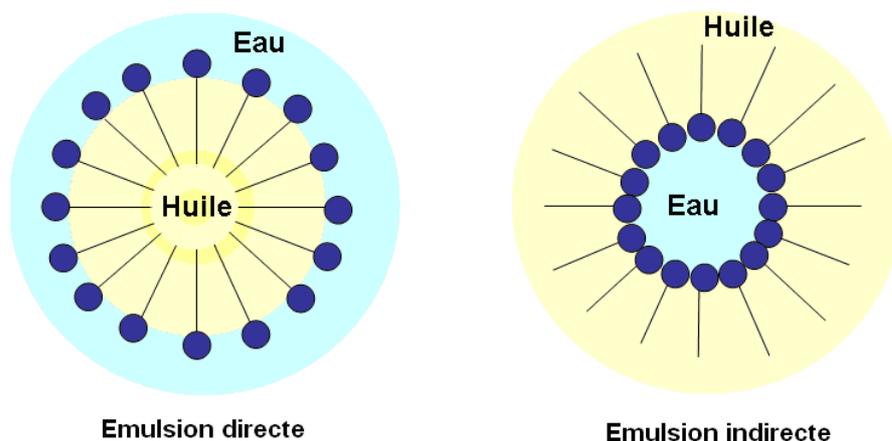


Figure I.5 : Représentations schématiques d'une dispersion huile dans l'eau (émulsion directe) et d'une dispersion eau dans l'huile (émulsion indirecte), stabilisées par des tensioactifs

Il existe enfin les **émulsions multiples**, correspondant à des émulsions doubles (ou parfois triples). De type e/H/E (eau dans l'huile dans l'eau) ou h/E/H (huile dans l'eau dans l'huile), il peut également s'agir d'émulsions H/E dispersées dans des silicones ou des émulsions gels à phases multiples. Le tableau II.2 résume les propriétés caractéristiques de ces différents types d'associations en systèmes ternaires ou plus complexes.

	Microémulsion	Emulsion	Emulsion multiple
Aspect	Transparente (bleutée)	Blanche	Blanche
Consistance	Fluide	Liquide et pâteuse	Liquide et pâteuse
Taille des gouttelettes	10 à 100 nm	> μm	Gouttelettes internes : μm Gouttelettes externes : 10 μm
Obtention	Spontanée	Selon mode opératoire	Emulsion primaire (classique à chaud sous forte agitation) puis dispersion de l'émulsion (à froid agitation modérée)
Stabilité	Thermodynamiquement stable	Instable	instable à 2 niveaux : 1) phase intermédiaire = membrane semi-perméable 2) Inversion
Applications	Systèmes transparents	Crèmes cosmétiques	Produits de soins

Tableau I.2 : Caractéristiques relatives aux microémulsions, émulsions, et émulsions multiples

1.3 Deux matières premières à l'étude : les tensioactifs et les molécules parfumées

Dans ces travaux de thèse, deux familles de molécules constitutives de très nombreuses formules ont été choisies comme matières premières d'intérêt : les tensioactifs et les parfums. La partie I.3 de ce chapitre a pour objectif la description des caractéristiques et des problématiques liées à ces deux familles de produits.

1.3.1 Les tensioactifs

Le marché des tensioactifs en Europe (Cf. figure I.6 et figure I.7) s'élève à 2,5 millions de tonnes, et se décompose en deux groupes principaux ^[12] :

- les applications caractérisées par des volumes importants avec des produits standardisés et une forte sensibilité au prix (détergence)
- des applications très diversifiées et nombreuses où le rôle de la formulation est primordial (cosmétiques, produits industriels ou agricoles)

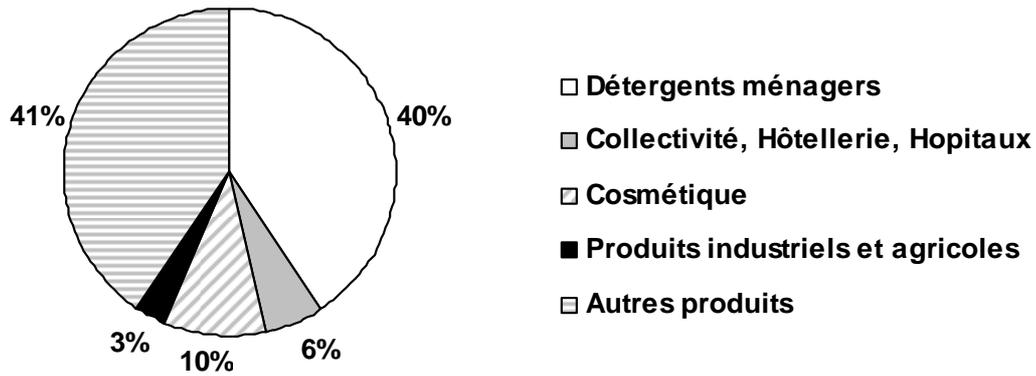


Figure I.6 : Marché européen des tensioactifs par grands secteurs d'application (2002)

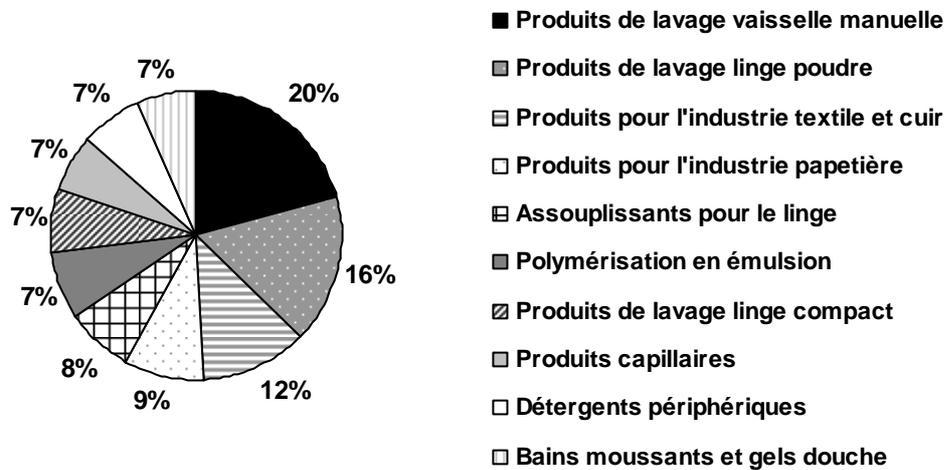


Figure I.7 : Marché européen des tensioactifs par secteurs d'application, segmentation fine (2002), correspondant à 66% de la totalité du marché

Les détergents ménagers et les cosmétiques représentent à eux seuls 80% du marché européen avec une forte part des produits vaisselles et lessives sous forme de poudre. Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères. Quel que soit le groupement hydrophile de la molécule, la queue hydrophobe est constituée d'une chaîne alkyle dite chaîne grasse et c'est la tête de la molécule qui permet le classement parmi ces quatre classes. Le tableau I.3 fournit quelques exemples de tensioactifs couramment utilisés classés en fonction de leur caractère anionique, non-ionique, cationique ou amphotère.

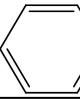
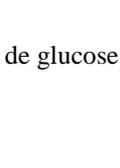
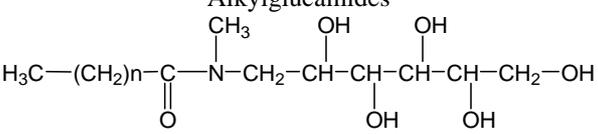
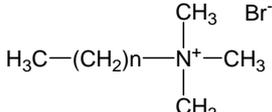
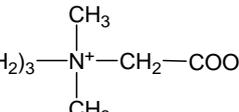
	Groupements hydrophiles	Exemples de tensioactifs
Anioniques	Carboxylates (-COO ⁻)	Savons alcalins CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COO ⁻ -Na ⁺
	Sulfonates (-SO ₃ ⁻)	Alkylbenzène sulfonates linéaire (LABS) H ₃ C-(CH ₂) _n -  -SO ₃ ⁻ Na ⁺
	Sulfates (-OSO ₃ ⁻)	Alkylethersulfates (AES) H ₃ C-(CH ₂) _n -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OSO ₃ ⁻ Na ⁺
Non-ioniques	Alcools éthoxylés	Alcools Gras Ethoxylés (AGE) H ₃ C-(CH ₂) _n -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH
	Alcools propoxylés	Alcools Gras Ethoxylés Propoxylés (AGEP) H ₃ C-(CH ₂) _n -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -(O-CH(CH ₃)-CH ₂) _n -OH
	Ethers de glucose	Alkylpolyglucoside APG 
	Esters de glycérol	Monostéarate de glycérol H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -  -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH
	Amides	Alkylglucamides H ₃ C-(CH ₂) _n - 
Cationiques	Ammoniums quaternaires	Sels d'amines quaternaires H ₃ C-(CH ₂) _n -  -CH ₃ Br ⁻
Amphotères	Bétaïnes	Alkyl bétaïnes R-C(=O)-NH-(CH ₂) ₃ -  -CH ₂ -COO ⁻

Tableau I.3 : Exemples de tensioactifs appartenant aux quatre classes anionique, non-ionique, cationique et amphotère

Les tensioactifs anioniques représentent le plus gros tonnage en termes de production soit 60% de la production mondiale. Les non-ioniques comptent pour environ 30% de la production, mais comprennent une variété infiniment plus grande d'espèces chimiques, comme le montre le tableau I.3. Quant aux deux autres classes, amphotère et cationique, elles représentent de plus faibles volumes. En Europe, cette répartition est un peu différente, la classe des non-ioniques est prépondérante, elle représente 51 % contre 40 % pour les tensioactifs anioniques. Ces chiffres sont rappelés dans le tableau I.4.

Classes	Volume de production en Europe (10^3 tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40%	> 60%
Non-ioniques	1 245	51%	30%
Cationiques	179	7%	< 10%
Amphotères	57	2%	
Total	2 451	100%	100%

Tableau I.4 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 (Statistiques CESIO, 1999 et Dolkemeyer, 2000)^[13]

Matières premières indispensables dans de très nombreuses formules, les tensioactifs possèdent en effet des caractéristiques bien spécifiques. Celles de diminuer la tension de surface et de s'auto-organiser sont sans doute les principales. Selon la structure du tensioactif, la longueur de la chaîne alkyle et la nature du groupement hydrophile, de nombreuses propriétés vont différer. Les pouvoirs mouillant, détergent, moussant, ou encore émulsionnant constituent quelques exemples. C'est pourquoi la caractérisation de telles molécules s'avère extrêmement importante pour le formulateur, qui devra choisir en fonction des propriétés d'usages qu'ils souhaitent obtenir, les tensioactifs adaptés. Par ailleurs, les tensioactifs commerciaux utilisés dans les formules sont vendus sous forme de mélanges d'homologues, avec des degrés de pureté et des distributions en termes de longueurs de chaînes ou de motifs hydrophiles extrêmement variables. Ces distributions plus ou moins larges influent également sur les propriétés physico-chimiques. Ainsi la caractérisation de ces composés à des échelles moléculaires, et supramoléculaires se révèle indispensable.

1.3.2 Les molécules parfumées

Les molécules parfumées représentent également un enjeu très important. Présentes, elles aussi, dans la majorité des formules, elles apportent les caractéristiques olfactives mais aussi une sophistication aux produits finis.^[14] Les formulateurs et les parfumeurs disposent d'une grande variété de *fragrances* (environ 3000) pour la conception de leurs produits, cependant toutes ces molécules d'origines naturelle ou synthétique sont très diverses de part leurs fonctions chimiques (alcools, aldéhydes, cétones, alcènes, phénols ou esters). (Cf. figure I.8)

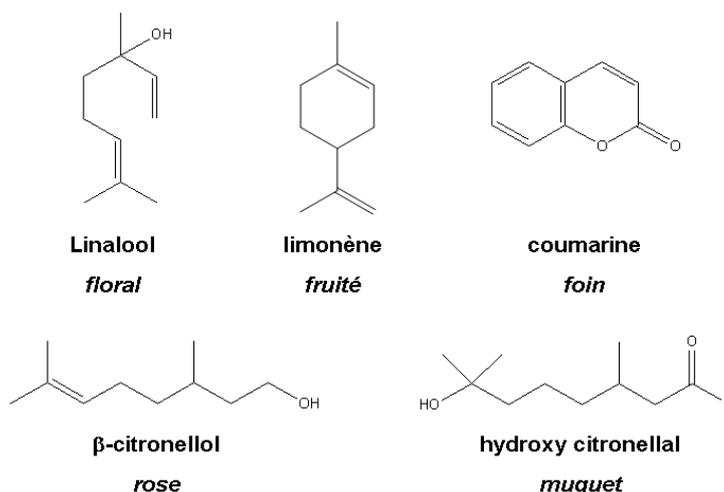


Figure I.8 : Structures et odeurs de quelques molécules couramment utilisées en parfumerie^[14]

La fragilité intrinsèque de ces molécules vis-à-vis des agressions chimiques, physiques ou microbiennes constitue l'un des problèmes majeurs du formulateur, notamment en termes de stabilité. L'oxygène, la lumière, la température ou encore les interactions avec la matrice dans laquelle les molécules parfumées sont incorporées sont autant de paramètres qui peuvent conduire à la dégradation ou à la décomposition des molécules parfumées. Dans de nombreuses formules, certains ingrédients ne sont pas inertes chimiquement vis à vis des molécules parfumantes. Le chlorhydrate d'aluminium dans les antitranspirants, les agents de blanchiment ou encore les enzymes dans les lessives ne constituent que quelques exemples. De la même façon, certaines matrices agressives comme celles utilisées dans les produits capillaires pour les colorations ou les permanentes, caractérisées par un pH élevé, réduisent de manière conséquente le nombre de molécules parfumées susceptibles d'être utilisées par le formulateur. A cela s'ajoute d'autres critères, les molécules parfumées doivent en effet être associées harmonieusement, ne pas être toxiques, irritantes ou allergisantes et être suffisamment stables. Les nouvelles contraintes impliquées par le programme REACH (Enregistrement, Evaluation et Autorisation des substances CHimiques) exigent une innocuité des produits finis à la vente mais aussi pendant leur stockage. La nouvelle loi est entrée en vigueur le 1^{er} juin 2007. Les principaux objectifs de REACH sont de mieux protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques que peuvent présenter les produits chimiques. REACH fait porter à l'industrie la responsabilité d'évaluer et de gérer les risques posés par les produits chimiques et de fournir des informations de sécurité adéquates à leurs utilisateurs. Les molécules parfumantes posent également le problème des allergies. Les allergies de contact aux produits cosmétiques sont en effet très courantes, 2% de la population européenne serait affectée et dans 45% des cas, ces allergies sont dues aux substances parfumantes contenues dans ces produits. Avant l'entrée en vigueur de la directive 2003/15/CE, le 11 mars 2005, toutes les substances parfumantes étaient rassemblées, avec d'autres, sous le nom générique Parfum (*fragrance*) ; depuis 2005, 26 substances, ayant entre autres des propriétés parfumantes ou aromatiques, identifiées comme étant potentiellement allergènes, doivent figurer en clair dans la liste des ingrédients, quelle que soit leur fonction, dès que leur concentration dépasse 0,001% dans les produits non rincés (crèmes, etc.) et 0,01% dans les produits rincés (shampooings, etc...). Dans ce contexte, l'étude des dégradations de molécules parfumées se révèle un défi extrêmement important. Les industriels utilisent, dans la plupart des cas, des méthodes assez simplistes pour effectuer des tests de stabilité sur leurs molécules. Ces études consistent à suivre la disparition de l'odeur caractéristique du parfum ou l'apparition d'odeurs non souhaitées. Cependant le suivi

cinétique des dégradations subies et la caractérisation systématique des produits de dégradation sont relativement rares.

Les formules classiques, qu'ils s'agissent de parfums, de produits d'hygiène, de détergents ou de cosmétiques, possèdent ainsi des degrés de complexités différents, selon qu'elles correspondent à une « simple » solution micellaire, à une émulsion, ou une microémulsion. La déformulation d'un produit fini sera d'autant plus difficile que le nombre de constituants sera grand mais aussi que le système possèdera un degré d'organisation élevé ; la déformulation consistant, en effet, à travailler aux deux échelles moléculaire et supramoléculaire, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu. De nombreuses techniques existent et sont complémentaires pour l'étude de tels systèmes. Dans ces travaux, la RMN a été choisie comme technique d'investigation : la suite de ce chapitre est donc dédiée à la description des différentes expériences de RMN adaptées à la déformulation de systèmes fluides complexes rencontrés en cosmétique et en détergence, notamment.

2. VISION D'ENSEMBLE DES EXPERIENCES DE RMN ADAPTEES A LA DEFORMULATION DE SYSTEMES FLUIDES COMPLEXES

La RMN liquide est une technique spectroscopique qui présente de nombreux atouts pour l'étude de systèmes fluides complexes. Ces principaux avantages sont les suivants :

- **Technique non destructive :**

A la différence de nombreuses techniques qui nécessitent la séparation, la volatilisation, ou l'ionisation des échantillons (chromatographie, spectrométrie de masse), la RMN est une technique non destructive. Le même échantillon peut être réutilisé pour un grand nombre d'expériences. De surcroît, les produits sont analysés sans prétraitement, ce qui permet de préserver la structure ou les microstructurations du système étudié.

- **Diversité des expériences :**

La RMN offre un panel d'expériences très large, permettant de caractériser des molécules organiques, des mélanges complexes ou commerciaux, à l'échelle moléculaire, mais aussi à l'échelle supramoléculaire. Les composés peuvent être séparés « virtuellement » du reste de la formule en s'appuyant sur la présence d'un atome observable en RMN, spécifique des molécules intéressantes (^{31}P , ^{19}F , ^{23}Na , ^{29}Si) ou sur les différences de masses moléculaires (méthode DOSY, Diffusion Ordered Spectroscopy). Les composés peuvent être caractérisés par des corrélations bidimensionnelles basées sur des interactions scalaires ou dipolaires. Certaines expériences plus récentes (HR-MAS, High Resolution Magic Angle Spinning) permettent de travailler sur des échantillons non homogènes ou visqueux, en conservant une résolution proche du liquide.

- **Signature spectrale et traitements chimiométriques :**

La RMN fournit une signature spectrale des échantillons, renfermant une quantité d'informations très grande. La complexité des spectres, parfois obtenus pour certains mélanges, peut rendre très difficile l'interprétation classique et complète de ces derniers. Dans ce cas, des techniques d'analyses chimiométriques comme l'Analyse en Composante Principale (ACP) se révèlent très pertinentes puisqu'elles facilitent l'étude globale des données fournies par le spectre et permettent ainsi l'étude de séries d'échantillons de composition proche.

Bien évidemment, la RMN connaît également des limites. La première, et sans doute la principale, est la sensibilité. Comparée à des techniques comme la masse où la sensibilité peut atteindre la femtomole, la RMN est beaucoup moins sensible, avec dans le meilleur des cas des détections de l'ordre de la nanomole. La deuxième difficulté repose sur la dynamique de concentration. Dans des mélanges où de grandes disparités de concentration sont observées, il est parfois difficile de détecter les composés en très faibles concentrations. Cependant certaines séquences développées tentent de pallier ces défauts, tout comme le développement de spectromètres avec des champs magnétiques plus intenses, et l'augmentation de sensibilité des nouvelles sondes.

La RMN est une technique analytique largement utilisée dans des domaines d'application variés de la chimie à la biologie. Le terme « RMN » répond à plus de 50000 références sur Sci-finder, cependant certaines expériences plus ou moins récentes, du point de vue de leur mise au point, ont vu

leur utilisation se multiplier ces dernières années, avec l'évolution du matériel (augmentation des champs magnétiques, utilisation de gradients, développement des sondes inverses et des cryo-sondes) mais aussi avec l'évolution des séquences RMN, permettant des gains de résolution et de sensibilité. La figure I.9 montre l'évolution du nombre de références recensées sur Sci-finder pour différents outils ou différentes expériences propres à la RMN qui seront présentés dans la suite de ce chapitre.

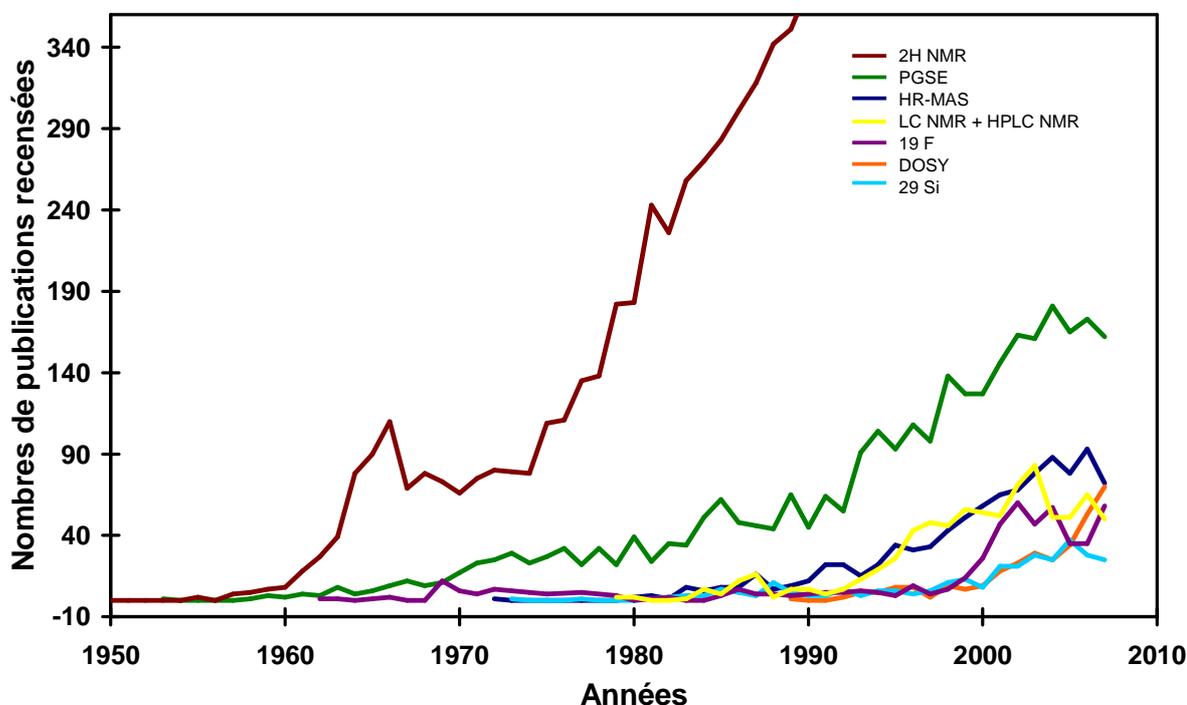


Figure I.9 : Nombre de citations relevées sur SCI-FINDER répondant aux mots clés « ^2H NMR », « PGSE », « HR-MAS », « LC-NMR + HPLC NMR », « ^{19}F », « DOSY », « ^{29}Si » en fonction des années

Sur cette figure I.9, il peut apparaître surprenant que la RMN du deutérium soit la plus représentée, il faut cependant noter que dans ce cas précis, des expériences de RMN du solide sont comptabilisées dans le nombre de publications recensées. L'essor des techniques de Diffusion (basées sur les séquences PGSE) est également très important, notamment depuis les années 80, puis à partir des années 90 avec le développement des techniques DOSY.

La suite de ce chapitre est donc dédiée à la présentation des techniques de RMN, largement utilisée dans ces travaux, illustrée d'exemples d'applications portant principalement sur l'étude de tensioactifs, de parfums ou de formules cosmétiques ou détergentes.

2.1 Interactions scalaires, analyses structurales et phénomènes d'association

2.1.1 Expériences dites classiques

2.1.1.1 Informations extraites des expériences classiques

Dans cette partie, seules les expériences couramment utilisées par les chimistes seront décrites succinctement, avec les informations qu'elles apportent. Nous nous limiterons ainsi aux spectres monodimensionnels ^1H et ^{13}C et aux corrélations bidimensionnelles classiquement utilisées. A noter que les interactions dites scalaires correspondent aux interactions qui se propagent à travers les liaisons chimiques.

Les noyaux observables en RMN sont soumis à un champ magnétique B_0 , qui n'est pas perçu de façon identique par toutes les entités. Les électrons propres d'un noyau peuvent créer des champs très faibles qui s'opposent à B_0 . Ce nuage électronique spécifique d'un noyau permet de différencier des spins de même nature selon leur fréquence de Larmor modifiée à laquelle ils résonnent (équation I.2) :

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} = \nu_0 (1 - \sigma) \quad (\text{I.2})$$

Où σ est la constante d'écran représentant les modifications de champs subies par le noyau, γ , le rapport gyromagnétique, B_0 , le champ magnétique, et ν , la fréquence de résonance.

Les spectres RMN monodimensionnels fournissent trois paramètres importants pour l'interprétation et l'élucidation de structures moléculaires :

- le déplacement chimique (δ)

La fréquence ν caractérise un noyau avec un environnement propre. Cependant ν dépend du champ magnétique B_0 . Ainsi le paramètre de déplacement chimique a été défini indépendamment du champ magnétique, afin de représenter les signaux RMN sur une échelle (équation I.3) :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ en ppm} \quad (\text{I.3})$$

Avec $\nu - \nu_{ref}$ la fréquence du signal par rapport à une référence, le TMS (tétraméthylsilane) dans le cas de spectre ^1H et ^{13}C et ν_0 la fréquence de l'appareil de RMN.

- l'intégration

La surface d'une raie d'absorption est proportionnelle au nombre de protons qui résonnent à cet endroit. Cette surface est mesurée grâce à une courbe d'intégration et permet de déterminer le nombre de protons correspondant au signal en question.

▪ Le couplage scalaire

Le couplage scalaire (ou couplage spin-spin) traduit l'effet du champ magnétique créé par le spin d'un noyau B sur un noyau A. Le noyau A peut percevoir des champs locaux ($B+B_B$) ou ($B-B_B$) selon l'orientation du spin du noyau B. Ainsi les spins de protons proches et non équivalents vont conduire à des signaux avec plusieurs raies. Il existe des couplages proton-proton (J_{HH}) ou proton-carbone (J_{CH}), pouvant exister à travers plusieurs atomes. Ainsi on notera $^1J_{CH}$, le couplage d'un proton avec le carbone qui le porte, $^2J_{CH}$, le couplage d'un proton avec le carbone à travers deux liaisons chimiques et ainsi de suite...

Le noyau le plus largement étudié est le proton. Les spectres carbone 13 sont également couramment utilisés, il s'agit dans la plupart des cas de spectres carbones découplés proton. Ils existent également des séquences permettant la différenciation des carbones secondaires des carbones primaires et tertiaires (DEPT 135) ou la différenciation des carbones secondaires et quaternaires des carbones primaires et tertiaires (J-Modulé).

De nombreuses séquences permettant l'obtention de corrélations bidimensionnelles ont également été développées. Le tableau I.5 rassemble les informations extraites des différentes expériences bidimensionnelles les plus courantes.

Expériences	Corrélations	Informations extraites
COSY COrrélation SpectroscopY	Proton-Proton Courte distance	
TOCSY Total Correlation Spectroscopy	Proton-Proton Longue distance	
HSQC Heteronuclear Single Quantum Coherence	Carbone-Proton Couplage direct	
HMBC Heteronuclear Multiple Bond Correlation	Carbone-Proton Longue distance	
HSQC-TOCSY	Carbone-Proton Longue distance	

Tableau I.5 : Informations extraites des corrélations scalaires bidimensionnelles classiques

2.1.1.2 Exemples d'application

Concernant les **tensioactifs**, outre la caractérisation de nouvelles molécules de synthèse, les techniques classiques de RMN ont été utilisées pour la caractérisation de **tensioactifs commerciaux**

souvent vendus sous forme de mélanges. Ces études seront décrites plus en détail dans le chapitre 2, cependant il est à noter que dès 1963, une première caractérisation d'un mélange de tensioactifs non-ioniques dérivés d'oxyde d'éthylène a été réalisée par RMN ^1H .^[15] Par la suite, différents tensioactifs anioniques (alkylbenzène sulfonate, alkyléthoxy sulfate et savons), non-ioniques (alcools éthoxylés), cationiques (ammoniums quaternaires), ainsi que des hydrotropes ont été caractérisés par leurs déplacements chimiques en ^{13}C .^[16] Leur détection dans des détergents commerciaux sous forme de poudre ou liquide a été réalisée dans cette étude. Les produits étaient soit dilués dans D_2O soit extraits avec de l'éthanol. Les auteurs se sont principalement basés sur quelques signaux caractéristiques des molécules, par exemple ceux des carbones situés en position α de groupements sulfate, sulfonate, ou éther et possédant des déplacements chimiques bien distincts de la chaîne alkyle. Plus récemment une étude alliant expériences 1D et 2D, notamment HSQC et TOCSY, a permis de caractériser des branchements situés sur les chaînes alkyles de différents tensioactifs commerciaux.^[17] Enfin Yang et al.^[18] ont utilisé la RMN du carbone 13 pour évaluer la distribution en éthoxylats, d'alcools gras éthoxylés (C_iE_j , avec i la longueur de la chaîne alkyl et j le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène) possédant des chaînes de type décyl, 2-méthylpentyl, et 2-éthylhexyl.

Les solutions micellaires ont également été étudiées à l'aide de la variation des déplacements chimiques en proton et en carbone. Les déplacements chimiques sont effectivement sensibles à l'environnement électronique, les molécules voisines d'une molécule étudiée contribuent donc à la structure électronique de cette dernière. Il est ainsi possible de mesurer la CMC de solutions micellaires par suivi des déplacements chimiques en fonction de la concentration. En dessous de la CMC, les atomes appartenant à la queue hydrophobe du tensioactif sont entourés d'eau, alors qu'au-delà de cette CMC, la queue du tensioactif réside dans un environnement aliphatique à l'intérieur de la micelle. Puisque les échanges molécules libres / molécules associées sont rapides (de l'ordre de 10^{-5} s et inférieurs à 10^{-3} s), le spectre proton représente une moyenne des deux populations libre et associée, les déplacements chimiques mesurés peuvent donc être décrits par l'équation I.4^[19] :

$$\delta_{obs} = \delta_{libre} P_{libre} + \delta_{mic} P_{mic} \quad (\text{I.4})$$

Avec $P_{mic} = (C - \text{CMC})/C$ et $P_{libre} = \text{CMC}/C$

Où δ_{obs} est le coefficient de diffusion observé, δ_{mic} le coefficient de diffusion micellaire, δ_{libre} le coefficient de diffusion libre, P_{mic} la proportion de molécules associées en micelle et P_{libre} la proportion de molécules libres quand $C > \text{CMC}$.

En reportant les valeurs de déplacements chimiques en fonction de la concentration ou de son inverse, la CMC peut être détectée et dans certains cas le nombre d'agrégation extrait. Notons que les noyaux ayant des gammes de déplacements chimiques plus importants, comme le carbone 13 ou le fluor 19, montreront des variations de déplacements chimiques plus grandes. Ainsi l'étude de la micellisation sera plus facile avec ces deux noyaux (cf. partie 2.2.3). Le problème du carbone 13 réside néanmoins dans sa faible abondance naturelle et sa faible sensibilité, impliquant des temps d'acquisition longs surtout à faible concentration. De nombreuses études utilisant les déplacements chimiques soit en carbone 13 soit en proton ont été publiées. Il a par exemple été montré que le SDS (dodécyl sulfate de sodium) en solution aqueuse^[20] possède une première CMC (CMC I) correspondant à la formation de micelles sphériques, puis une seconde (CMC II) attribuée à l'évolution de la forme des micelles

(sphériques vers ellipsoïdales). La figure I.10 représente les déplacements chimiques de deux protons caractéristiques du SDS en fonction de l'inverse de la concentration, deux cassures significatives sont observées, elles correspondent respectivement à la CMC I et la CMC II évoquées précédemment.

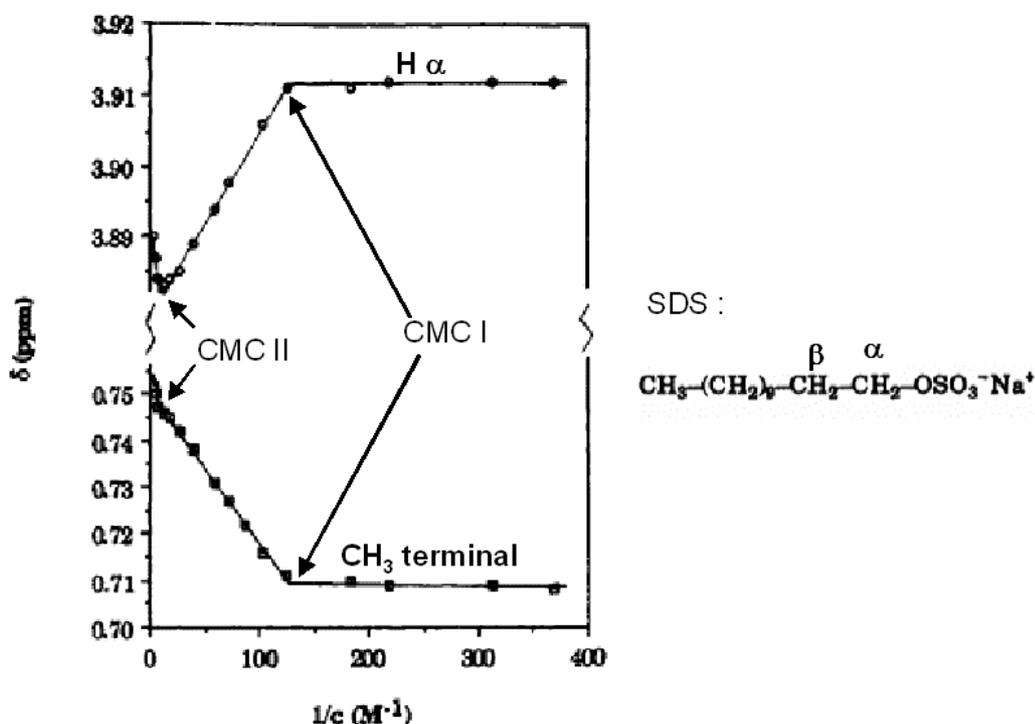


Figure I.10 : Déplacements chimiques (^1H) des protons α et des protons terminaux du SDS en fonction de l'inverse de la concentration dans D_2O (référence [20])

L'équipe de Lindman, à l'origine de nombreuses études sur les tensioactifs par différentes expériences de RMN a également proposé un modèle de calcul du nombre d'agrégation de micelles à partir des déplacements chimiques en ^{13}C , de l'hexanoate et l'octanoate de sodium, entre autres.^[21] Les travaux de son équipe ont aussi porté sur les tensioactifs non-ioniques de type C_iE_j . L'influence de la température et de la micellisation sur les déplacements chimiques en ^{13}C de plusieurs composés de la série C_{12} (C_{12}E_3 à C_{12}E_6) ont été caractérisées en détail.^[22] Plus récemment, la pré-micellisation de tensioactifs de type ammonium quaternaire géminés a été mise en évidence par l'enregistrement de spectres ^1H en solution aqueuse.^[23] Pour certains composés, l'apparition de signaux supplémentaires a été observée, lorsque la concentration en tensioactif augmente, mais à des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique. Ces signaux ont donc été attribués à la formation de pré-micelles, associations de quelques tensioactifs (2 à 4), avant une micellisation « vraie ». La visualisation des différentes résonances impliquent dans ce cas que les temps d'échanges molécules libres / molécules associées sont lents par rapport à l'échelle de temps de la RMN, puisque les deux types de signaux sont visibles.

Les molécules parfumées et les terpénoïdes^[24, 25] font également l'objet de nombreuses études utilisant les expériences classiques de RMN. Les analyses d'huiles essentielles^[26-29] utilisent souvent la RMN du carbone 13, en complément de techniques chromatographiques. Des banques de données de terpènes ont été créées afin de détecter de manière automatique les résonances des molécules classiquement rencontrées dans certaines huiles.^[30] Les produits d'oxydation de terpènes (limonène et

linalool, par exemple) ont également été identifiés par RMN, cependant après séparation et purification de chaque entité sur colonne chromatographique.^[31, 32]

Des études plus spécifiquement dédiées à **des applications cosmétiques** ont été réalisées récemment. La solubilisation et le relargage contrôlé de molécules de parfums (linalool, benzyl acétate) grâce à des cyclodextrines ont, par exemple, été étudiés, entre autres, par RMN du proton.^[33] La complexation des molécules parfumées dans la cavité des cyclodextrines entraîne, en effet, une variation des déplacements chimiques des protons situés dans cette cavité. La solubilisation de molécules parfumées dans des micelles de SDS et plus précisément la localisation de ces molécules dans ces micelles a fait l'objet d'une étude basée sur les variations de déplacements chimiques en proton. Ainsi Suratkar et al.^[34] ont discuté de l'influence des fonctions chimiques et de l'hydrophilie de différentes molécules parfumées sur leur localisation au sein des micelles de SDS. Leur étude a par exemple, montré que les composés phénoliques se retrouvent préférentiellement à l'interface hydrophile / hydrophobe des micelles (des variations de déplacements chimiques importantes des protons situés en position α et β du groupement SO_4^- et un dédoublement de la raie correspondant aux protons internes du SDS ont été observés), alors que les composés aliphatiques ou les composés contenant un groupement méthoxy se retrouvent au cœur de la micelle (pas de variation ou faible variation des déplacements chimiques dans ce cas).^[34] Des études en RMN du carbone 13 ont également été réalisées sur des crèmes cosmétiques afin d'étudier l'effet perlescent de ces dernières.^[35]

Tous ces exemples illustrent la force des expériences de RMN, même les plus classiques, pour caractériser, outre des structures moléculaires, des phénomènes de micellisation, de solubilisation ou encore d'inclusion.

2.1.2 Expériences sélectives

Les expériences sélectives fournissent les mêmes informations que les corrélations bidimensionnelles, mais permettent de gagner du temps lors de l'acquisition puisqu'il s'agit d'expériences en une dimension. Par exemple, dans une expérience TOCSY 1D (Total Correlation Spectroscopy), une impulsion 90 sélective remplace à la fois l'impulsion 90 de préparation et le temps d'échantillonnage t_1 de l'expérience TOCSY 2D. Le résultat d'une telle expérience est équivalent à celui d'une ligne extraite à une fréquence donnée de la carte TOCSY 2D conventionnelle. Son temps d'acquisition est considérablement plus court (une seule FID (Free Induction Decay) est enregistrée) et sa résolution est augmentée. Ces expériences apportent donc une meilleure résolution spectrale par simplification du spectre 1D résultant, qui ne contient que la résonance excitée et les résonances des spins corrélés scalairement. Ces expériences sélectives apportent un confort certain, notamment pour l'analyse de mélanges complexes. S'il est possible d'exciter spécifiquement la résonance d'une molécule, alors il est également possible d'obtenir les résonances des spins corrélés et donc un « pseudo » spectre proton de la molécule ; la limite de cette technique repose donc sur le recouvrement des raies souvent observé dans les mélanges complexes, empêchant cette excitation sélective. Un autre avantage des expériences TOCSY repose sur l'observation possible de signaux minoritaires avec un gain en sensibilité, puisque le signal en question n'est plus saturé par la présence des signaux des produits majoritaires.

Un exemple intéressant^[36] portant sur l'étude de miels d'origines diverses met en évidence l'intérêt d'expériences sélectives pour l'observation de composés présents en faible proportion dans des mélanges complexes. Le miel est principalement constitué d' α -glucose, de fructose et d'eau, ces trois composés comptent en effet pour 86,7% en masse d'un échantillon de miel, 13,2% sont constitués d'autres sucres simples, alors que les acides aminés (proline, arginine, thréosine, phénylalanine,...) ou les autres molécules de petites tailles (éthanol) ne sont présents qu'en minorité.

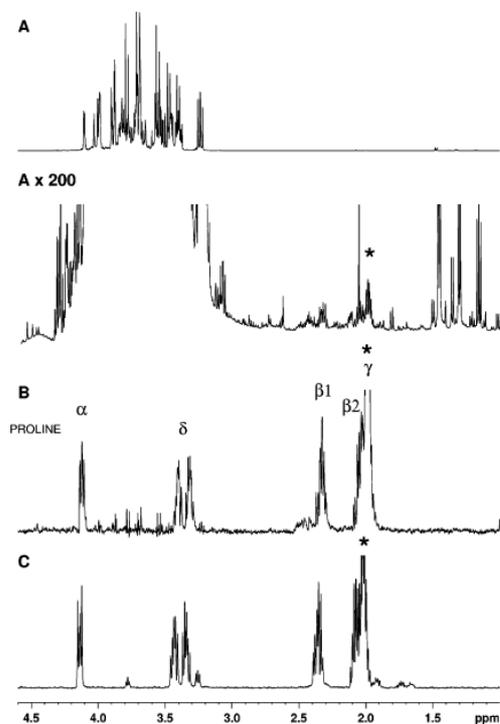


Figure I.11 : (A) Spectre proton d'un échantillon de miel dilué 7 fois, (B) Spectre TOCSY 1D du même échantillon de miel avec une excitation sélective sur la proline (*), (C) Spectre TOCSY 1D d'un mélange proline (10 mM), arginine (10 mM) avec une excitation sélective sur la proline (*) (référence [36])

La figure I.11 illustre les différents spectres obtenus pour un échantillon de miel dilué sept fois. Elle montre clairement qu'en excitant sélectivement une zone bien spécifique, il est possible d'obtenir un «spectre» simplifié avec comme seuls signaux, les signaux corrélés scalairement au pic excité. Ces signaux sont, sur le spectre ^1H d'origine, masqués par les nombreuses résonances appartenant aux différents composés du mélange. Dans cette étude, les auteurs ont donc montré l'intérêt du TOCSY sélectif pour l'étude de mélanges complexes et notamment pour la caractérisation de métabolites ; résultats qui se sont révélés encore plus intéressants lorsque ces spectres ont été traités en analyse en composante principale. En effet, la plupart du temps, dans les études de fluides complexes, par exemple les fluides biologiques, les analyses en composantes principales réalisées à partir des spectres proton classiques sont dominées par les constituants majoritaires du mélange. Ici, le TOCSY sélectif permet d'affiner les résultats en prenant également en compte les variations observées sur des composés minoritaires comme les acides aminés.

2.1.3 Autres noyaux

La RMN permet d'étudier de nombreux noyaux tant que leur spin est non nul. Il convient alors au déformulateur en fonction des échantillons qu'il analyse de choisir les noyaux adéquats. Des noyaux comme le ^{29}Si , ^{25}Na , ^{31}P peuvent s'avérer très utiles.^[37]

Le fluor 19 est un autre exemple extrêmement intéressant pour l'étude des tensioactifs fluorés notamment. Ces derniers sont en effet connus pour leur stabilité et leur activité supérieures à celles de leurs homologues hydrogénés (CMC et tensions superficielles très basses) et font l'objet de nombreuses études. La RMN du fluor 19^[38] s'est révélée un outil extrêmement performant pour étudier leur comportement en phase aqueuse ou dans des mélanges de tensioactifs fluorés/hydrogénés. Comme en RMN du proton, les déplacements chimiques en fluor sont sensibles à l'environnement de la molécule et vont varier si la molécule se trouve à l'état libre ou à l'état associé (cf. équation 1.4), avec, dans le cas du fluor, des variations plus marquées qu'en proton. Ainsi, il sera aisé de déterminer la CMC d'un tensioactif fluoré en phase aqueuse en traçant une courbe représentant les déplacements chimiques mesurés en fonction de l'inverse de la concentration. Dans le cas de systèmes mixtes (fluorés/hydrogénés), plusieurs modèles sont envisageables selon que les systèmes de micelles soient miscibles ou partiellement incompatibles. Dans le dernier cas, un premier type de micelle apparaît après une première CMC, puis un deuxième, après une seconde CMC, impliquant la coexistence de micelles de deux types, des micelles riches en tensioactifs fluorés et d'autres riches en tensioactifs hydrogénés. C'est ce qu'ont pu observer Barthélémy et *al.*^[39] avec des tris(hydroxyméthyl)acrylamidométhane (THAM) portant soit un groupement $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ (FTA) soit un groupement C_{12}H_5 (HTA) (cf. figure I.12)

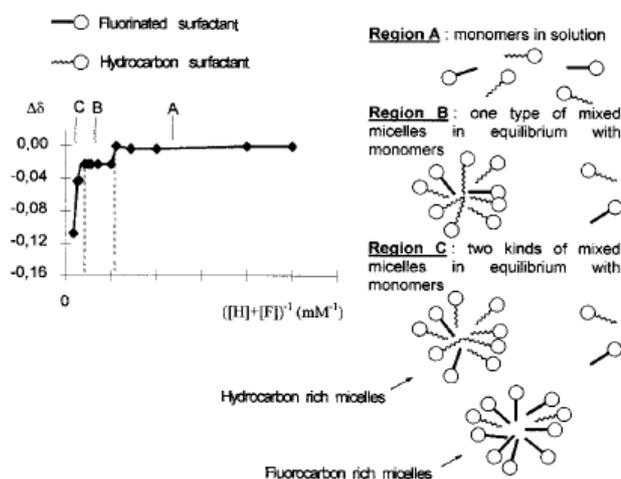


Figure I.12 : Représentation schématique des différentes espèces existantes dans le mélange de tensioactifs, observées à partir des mesures de déplacements chimiques en RMN du ^{19}F en fonction de la concentration (référence [39])

Remarque : Il existe un certain nombre d'études parfois contradictoires sur la formation de micelles mixtes fluorées/hydrogénées ou la ségrégation des deux types de micelles. L'étude des déplacements chimiques en RMN du ^{19}F semble être une méthode de choix, qui doit cependant être confortée par d'autres techniques. Les modèles appliqués et les hypothèses posées influent beaucoup sur les résultats finaux qui sont donc à interpréter avec précaution.^[40]

Un autre exemple de l'utilisation de la RMN du fluor concerne l'étude ou la déformulation de médicaments à base de principes actifs fluorés. Des études utilisant, entre autres, la RMN du fluor 19, sur des comprimés de ciprofloxacine génériques (antibiotique) et sur des formulations de fluoxétine (Prozac®) et de fluvoamine ont récemment été publiées.^[41, 42] Le spectre ¹⁹F se révèle alors riche d'informations pour comparer des médicaments d'origines diverses, vérifier les concentrations des principes actifs ou détecter la présence d'impuretés fluorées.

2.2 Interactions dipolaires et détermination de proximités spatiales inter- et intramoléculaires

2.2.1 Principe

Les interactions dipolaires correspondent aux interactions de proximités spatiales intra- ou inter- moléculaires. Les expériences bidimensionnelles NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) et ROESY (Rotating-frame Overhauser Spectroscopy) offrent un moyen simple de visualiser toutes les interactions dipolaires (¹H-¹H) en une seule expérience (Figure I.13). Les deux expériences NOESY et ROESY apportent le même type d'information mais, en fonction de paramètres tels que la valeur du champ magnétique (ω_0) et le temps de corrélation (τ_c) des systèmes étudiés, l'effet NOE sera observable avec une plus grande intensité, avec l'une ou l'autre des expériences.

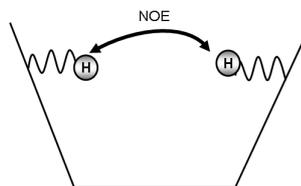


Figure I.13 : Représentation schématique des interactions observées par NOESY et ROESY

2.2.2 Expériences sélectives

De la même façon que pour le TOCSY sélectif, les NOESY ou ROESY sélectifs fournissent les mêmes informations que les corrélations bidimensionnelles, mais permettent de gagner du temps lors de l'acquisition puisqu'il s'agit d'expériences en une dimension.

2.2.3 Applications à l'étude de micelles mixtes

Les NOESY 2D sont utilisés, par exemple, pour la mise en évidence de micelles mixtes^[43-45] ou de micelles inverses.^[46] Ainsi la co-micellisation de différents systèmes a été étudiée par NOESY 2D, parmi lesquels les systèmes SDS / triton X100,^[43] Brij 35 / SDS et Brij 35 / CTAB.^[44]

Une étude détaillée^[45] de la co-micellisation d'un tensioactif anionique géminé et d'un tensioactif non-ionique dérivé du D-maltose a également été réalisée à l'aide de différentes expériences de RMN et notamment par NOESY 2D (cf. figure I.14) ; les auteurs ont pu observer des interactions dipolaires intramoléculaires mais également intermoléculaires, entre les protons hydrophiles du tensioactif géminé (situés en α des azotes et notés e sur la figure I.14) et les protons appartenant aux

premiers cycles du D-maltoside (notés 8 et 10). L'existence de ces taches de corrélations sur le spectre NOESY 2D indique que la distance entre les protons est inférieure à 5 Å. Cette distance relative entre les protons est inversement proportionnelle à l'intensité des taches observées ($I \approx 1 / r^6$). Les auteurs ont donc étudié l'influence de la composition du mélange (proportion de tensioactifs géminés) sur les interactions dipolaires intermoléculaires en les comparant aux interactions intramoléculaires (protons de références : 9 et 10 du cycle maltose) ; ils ont ainsi montré une augmentation des interactions intermoléculaires pour des ratios molaires D-maltose : tensioactif géminé de 1:1 à 1:3 puis une diminution de 1:4 à 1:8, attribuée à des interactions intramoléculaires de plus en plus prépondérantes.

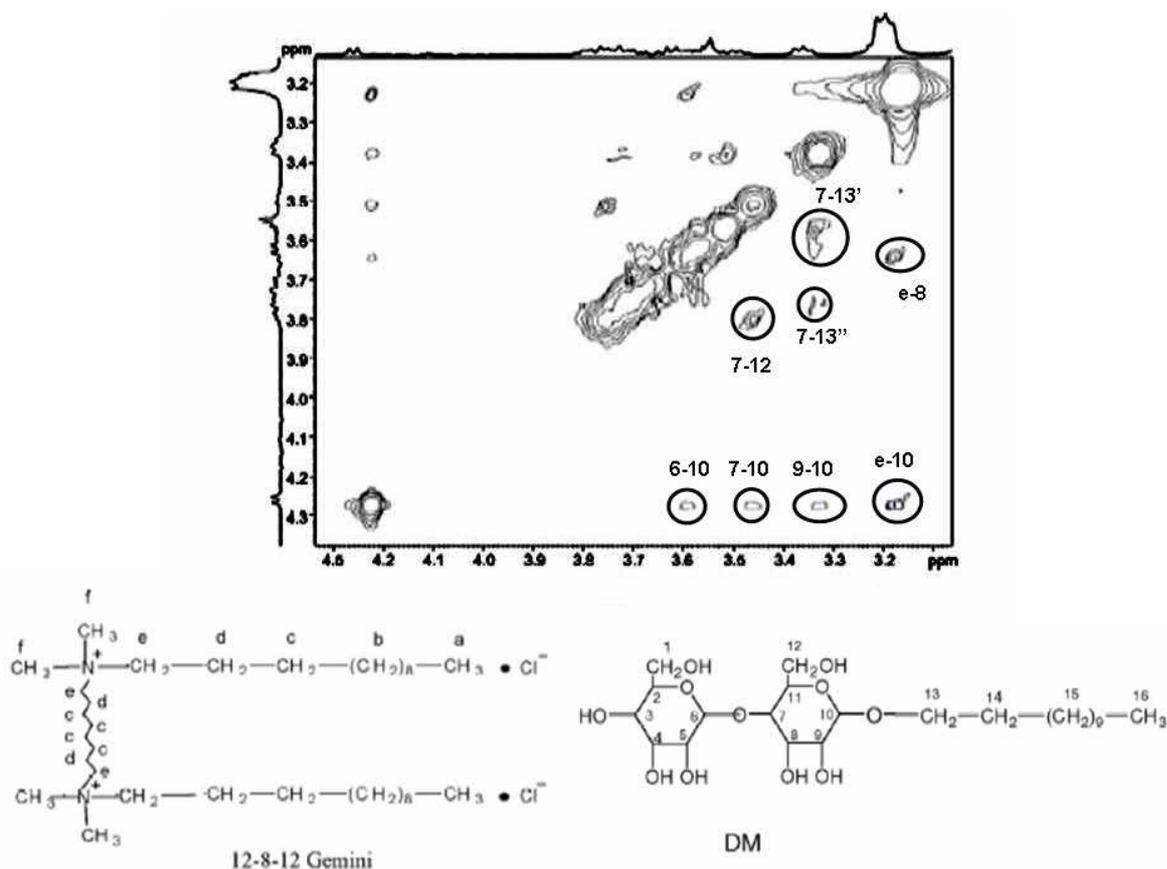


Figure I.14 : Carte bidimensionnelle NOESY d'un mélange de 12-8-12 Géminé et d'alkyl D-Maltose (ratio molaire 1:2) et structures des tensioactifs utilisés dans le mélange (référence [45])

2.3 Etude des mobilités : caractérisation des phénomènes d'auto-association, des tailles et des formes d'agrégats

2.3.1 Mesures des temps de relaxation

Au cours d'une expérience de RMN, après l'application d'une impulsion radio-fréquence et donc la perturbation du système, le retour de l'aimantation à l'état d'équilibre se fait par relaxation. Il existe deux types de relaxation :

- La relaxation longitudinale, ou relaxation spin-réseau, notée T_1 , caractérise le retour de l'aimantation à sa valeur initiale.

- La relaxation transversale, ou relaxation spin-spin, notée T_2 : elle est due à la désynchronisation des aimantations élémentaires dans leur mouvement autour du champ B_0 , désynchronisation liée aux interactions entre les aimantations nucléaires des noyaux voisins. Ces interactions créent des modifications locales du champ magnétique, et sont responsables de déphasages qui vont détruire la composante transversale. S'ajoutent à cette relaxation transversale les effets liés à l'inhomogénéité du champ magnétique, conduisant à des vitesses de précession différentes, et donc un déphasage supplémentaire des noyaux situés à des positions différentes, et qui ne « verront » donc pas le même champ magnétique.

La mesure de T_1 est réalisée par la séquence d'inversion récupération. (Figure I.15)

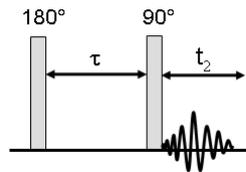


Figure I.15 : Séquence d'inversion-récupération

Cette séquence consiste en :

- une impulsion de 180° inversant l'aimantation suivant l'axe z
- un temps t permettant la relaxation longitudinale, le système revient à l'équilibre
- une impulsion de 90° rendant observable le phénomène en basculant l'aimantation selon l'axe y (équation I.5)

$$M_z = M_z^0 (1 - 2 \exp(-\tau/T_1)) \quad (I.5)$$

Avec M_z la composante de l'aimantation suivant l'axe z et M_z^0 l'aimantation à l'équilibre. A la fin de l'expérience, l'intensité du signal varie selon l'équation I.6 :

$$\ln(M_z - M_z^0) = -\ln(2M_z^0) - \tau/T_1 \quad (I.6)$$

En effectuant une série de cycles avec différentes valeurs de τ , T_1 peut être déterminée en traçant la courbe $\ln(M_z - M_z^0)$ en fonction de τ .

La mesure de T_2 peut être réalisée par mesure directe sur un spectre proton des largeurs de raies à mi-hauteur, puisque ces dernières sont inversement proportionnelles à T_2 (équation I.7) ; Il s'agit dans ce cas d'un T_2 dit apparent noté T_2^* .

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Delta \nu_{1/2}} \quad (I.7)$$

Où $\nu_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur mesurée sur le spectre en Hz.

La séquence Spin Echo de Hahn (Figure I.16) permet la mesure du T_2 véritable. Elle est constituée d'un premier pulse à 90° permettant le basculement dans le plan, d'un déphasage pendant le temps τ refocalisé par un second pulse de 180° . L'intensité du signal décroît ensuite exponentiellement pendant le deuxième temps τ selon l'équation I.8 :

$$M_z = M_z^0 \exp(-2\tau/T_2) \quad (\text{I.8})$$

Avec $I/I_0 = e^{-2}$ quand $\tau = \nu T_2$

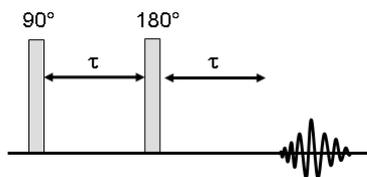


Figure I.16 : Séquence d'écho de Hahn^[47]

Concernant les phénomènes de micellisation, le temps de relaxation, tout comme le déplacement chimique, permet de détecter la CMC des tensioactifs et l'évolution de leur forme. En effet le mouvement des molécules de tensioactifs est différent si elles se trouvent à l'état libre ou à l'état associé, en fonction de la taille de l'agrégat formé. Quand les molécules de tensioactifs s'agrègent pour former des micelles, leur mobilité diminue et leur temps de corrélation devient plus long, le temps de relaxation est alors plus faible. Du fait de l'échange rapide entre molécules libres et molécules associées, la vitesse de relaxation ($R=1/T$) observée est alors une moyenne qui peut s'exprimer selon l'équation I.9 :

$$R_{obs} = P_{libre} R_{libre} + P_{mic} R_{mic} \quad (\text{I.9})$$

Avec $P_{mic} = (C-CMC)/C$ et $P_{libre} = CMC/C$

R_{libre} est toujours inférieur à R_{mic} et les deux vitesses de relaxation R_1 et R_2 augmentent avec une augmentation de la concentration. Si l'on considère que la concentration en molécules libres est égale à la CMC alors l'équation I.10 peut s'écrire :

$$R_{obs} = R_{mic} + (R_{libre} - R_{mic}) \frac{CMC}{C} \quad (\text{I.10})$$

Ainsi en traçant la vitesse de relaxation en fonction de l'inverse de la concentration, une droite est observée pour la solution micellaire, ainsi qu'une deuxième droite pour la solution avant la CMC. Cette dernière possède une pente différente et c'est l'intersection des deux droites qui définit la CMC. De la même façon, le passage de micelles sphériques vers des micelles allongées peut être observé.

L'étude sur le SDS citée précédemment^[20] (cf. partie 2.1.2.2) utilisait également l'analyse des vitesses de relaxation. L'évolution de R_2 et R_1 est illustrée sur la figure I.17 pour différents protons du SDS. Pour l'étude de R_2 , les CMC I et CMC II, observées grâce aux courbes de déplacements chimiques en fonction de la concentration, sont de nouveau retrouvées. Dans le cas de R_1 , au-delà de la CMC I, la relation obtenue n'est pas linéaire et aucune cassure n'est observée pour la CMC II. Cela est attribué au fait que R_1 est déterminée majoritairement par le mouvement de la chaîne alkyle alors que R_2 est déterminée par la mobilité de l'ensemble de la molécule. Ainsi le passage de micelles sphériques à des micelles ellipsoïdales influence la mobilité totale de la molécule, mais la mobilité des chaînes aliphatiques semble peu varier.

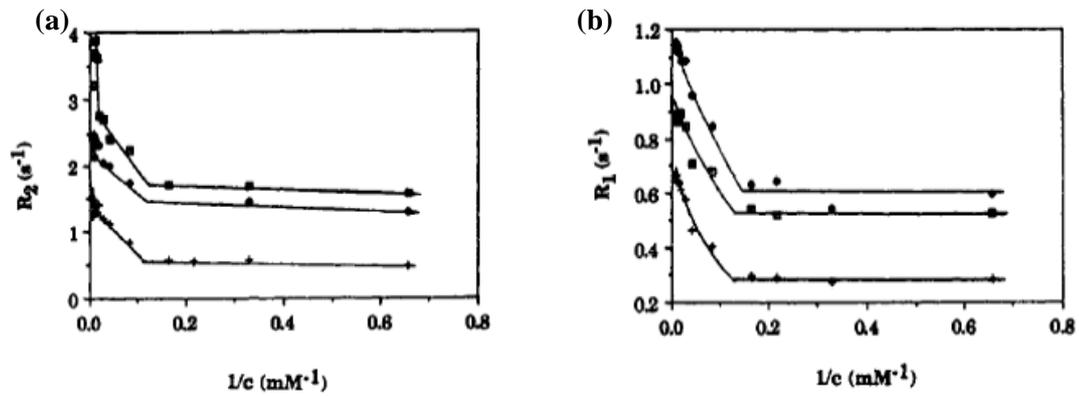


Figure I.17 : (a) Vitesse de relaxation spin-spin (R_2) en fonction de l'inverse de la concentration de SDS à 40°C (b) Vitesse de relaxation spin-réseau (R_1) en fonction de l'inverse de la concentration de SDS à 40°C : (+) CH_3 , (\blacklozenge) $\text{CH}_{2\beta}$, (\blacksquare) $\text{CH}_{2\alpha}$ (référence [20])

2.3.2 Mesures des coefficients de diffusion : PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo)^[48, 49]

2.3.2.1 La diffusion moléculaire en milieu isotrope

En 1827, le botaniste Robert Brown a observé le mouvement erratique de petites particules de pollen immergées dans de l'eau. C'est la première observation publiée d'un mouvement d'auto-diffusion, autrement appelé par le nom de son observateur « Mouvement Brownien ». En 1912, Jean Perrin, fondateur du CNRS et prix Nobel de physique en 1926, fut le premier à mesurer la trajectoire de particules soumises au mouvement brownien et confirma ainsi l'analyse théorique de cette agitation incessante, réalisée indépendamment par Einstein (1905) et Smoluchowski (1906).

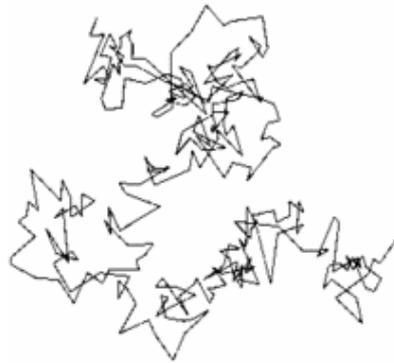


Figure I.18 : Mouvement brownien d'une particule microscopique en suspension dans l'eau (D'après un dessin de Jean Perrin)

On appelle donc auto-diffusion le mouvement aléatoire, dit brownien, d'un ensemble de particules (molécules ou ions) sous l'effet de l'énergie thermique interne d'un système. Dans le cas de l'auto-diffusion, aucune force n'agit sur les particules et en conséquence, aucun déplacement net n'est observé. Dans un système homogène isotrope, la probabilité de trouver une molécule (initialement à une position r_0), à une position r , à un temps t , est donnée par l'équation I.11:

$$P(r_0, r, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(-\frac{(r - r_0)^2}{4Dt_d}\right) \quad (\text{I.11})$$

Cette équation montre que la distribution radiale des molécules est gaussienne, s'élargissant avec le temps de diffusion t_d . Le paramètre caractéristique de cette distribution radiale est D , le coefficient de diffusion. Dans un système isotrope, sans gradient thermique, ni de concentration, le déplacement moyen d'une particule dans les trois directions est moyenné à zéro. Cependant, la moyenne temporelle du déplacement au carré est non nulle et est donnée par l'équation d'Einstein (équation I.12), où $n = 2, 4$ ou 6 dans le cas de diffusion, mono-, bi- ou tridimensionnelle.

$$\langle (r - r_0)^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = (nDt_d)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.12})$$

Le déplacement moyen augmente donc linéairement avec la racine carrée du temps de diffusion. Typiquement, dans des liquides à température ambiante, les coefficients de diffusion, exprimés en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, varient de $10^{-9} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour des petites molécules dans des solutions non visqueuses à $10^{-12} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$ pour des polymères en solution. Pour un coefficient de $10^{-9} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$, en une seconde, la distance parcourue en moyenne est alors de 0,08 mm, pour $10^{-11} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$, elle est de 0,008 mm, soit une diminution d'un facteur 10 sur le déplacement pour une diminution d'un facteur 100 sur le coefficient de diffusion.

La diffusion est intimement liée à la taille des molécules, comme le montre l'équation d'Einstein-Smoluchowski (équation I.13), où k_b est la constante de Boltzmann, T la température absolue, f le coefficient de friction hydrodynamique, N le nombre d'Avogadro et R la constante des gaz parfaits.

$$D = \frac{k_b T}{f} = \frac{RT}{Nf} \quad (\text{I.13})$$

Pour une sphère, dans un milieu continu de viscosité η , f est donné par l'équation de Stokes (équation I.14), où r_h est le rayon hydrodynamique, aussi appelé rayon de Stokes. Cette dernière équation conduit aisément à celle de Stokes-Einstein (équation I.15)

$$f = 6\pi\eta r_h \quad (\text{I.14})$$

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r_h} \quad (\text{I.15})$$

L'équation I.15 tend à montrer qu'en mesurant le coefficient d'une espèce moléculaire donnée dans des conditions contrôlées, il est possible d'obtenir des informations sur les interactions spécifiques avec son environnement moléculaire. De plus, ce coefficient de diffusion est sensible aux propriétés structurales des espèces moléculaires observées, tels que le poids, la taille, la forme de l'espèce ou les phénomènes de liaisons, d'agrégaions ou encore d'interactions moléculaires. Le rayon hydrodynamique aussi appelé rayon de Stokes r_h est relié au volume spécifique partiel \bar{v} et à la masse moléculaire M d'une molécule (équation I.16).

$$r_h = \sqrt[3]{\frac{3M\bar{v}}{4\pi N}} \quad (\text{I.16})$$

Ainsi, à partir des équations I.15 et I.16, il est possible de montrer que le rapport du coefficient de diffusion de deux particules sphériques ayant le même volume spécifique et diffusant dans un même milieu dépendra du rapport de leurs masses moléculaires (équation I.17).

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt[3]{\frac{M_2}{M_1}} \quad (\text{I.17})$$

A noter que différentes théories sont souvent nécessaires pour décrire le facteur hydrodynamique de frottement, les équations présentées ci-dessus sont valides dans le cas d'une molécule sphérique diffusant dans une solution diluée.

2.3.2.2 Les expériences RMN pour mesurer la diffusion

2.3.2.2.1 L'expérience « Spin Echo » modifiée

Le principe de base pour la mesure de coefficient de diffusion repose sur l'utilisation des gradients pour déterminer indirectement la position des noyaux actifs par leur fréquence de Larmor. L'approche la plus communément répandue pour mesurer des diffusions utilise les techniques de spin écho à gradients pulsés (Pulsed Gradient Spin Echo, PGSE), correspondant à une modification de la séquence de Hahn (Spin Echo, cf. figure I.16). Dans la séquence PGSE développée par Stejskal et Tanner,^[50] le champ magnétique est homogène pendant la durée de l'expérience et deux pulses de gradients identiques sont introduits, durant chaque période du spin écho. (Figure I.19.a)

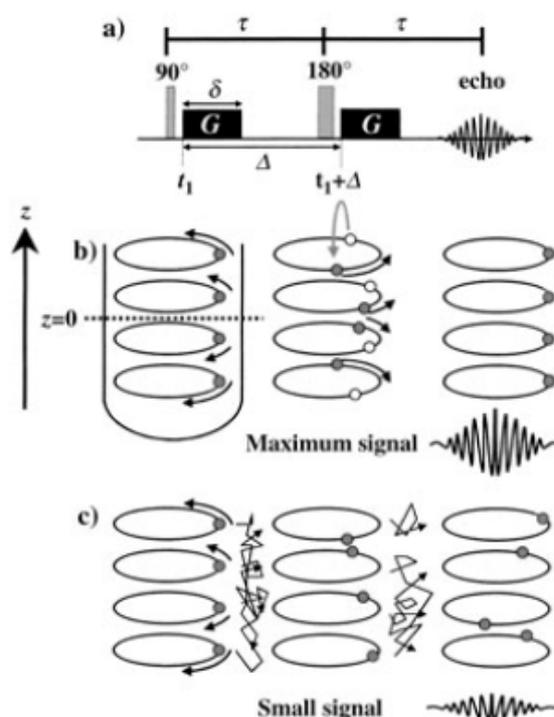


Figure I.19: a) Séquence PGSE, avec G l'amplitude du gradient, δ sa durée, Δ la durée entre deux pulses gradients. Le déphasage et l'intensité du signal sont représentés en absence (b) ou présence (c) de diffusion (Référence [48])

Après l'impulsion radio-fréquence de 90° , basculant l'aimantation M_z selon l'axe y , une impulsion gradient δ d'amplitude G est appliquée à partir de t_1 , conduisant à un déphasage des spins à la fin de la période τ . L'application d'une seconde impulsion radiofréquence de 180° implique une inversion des spins (sur la figure I.19.b, les cercles vides deviennent des cercles pleins). Après le second gradient, deux scénarios sont envisageables :

- Les spins ne subissent aucune translation selon l'axe z , il n'y a donc pas de diffusion pendant l'intervalle de temps. Les effets des deux impulsions gradients s'annulent et tous les spins sont refocalisés. On obtient alors un signal d'écho maximum.
- En présence de diffusion, le déphasage, après la première période τ , est différent de celui observé après la deuxième période τ . Avec le phénomène d'auto-diffusion, chaque espèce est localisée à une position différente sur l'axe z à t_1 et $t_1+\Delta$, et donc soumise à un champ magnétique différent. Ainsi les spins subissent un mouvement de précession selon un angle modifié pendant les deux périodes τ . L'angle de phase s'élargit en présence de diffusion et le signal d'écho est donc diminué.

Stejskal et Tanner ont montré que l'intensité du signal peut être décrite dans le cas d'un pulse gradient rectangulaire par l'équation I.18:

$$\frac{I_{(2\tau)}}{I_{(0)}} = \exp\left[-(\gamma G \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right] \quad (\text{I.18})$$

où $I_{(2\tau)}$ est l'intensité du signal en présence de gradient, $I_{(0)}$ est l'intensité du signal en l'absence de gradient de champ, γ est le rapport gyromagnétique, G est la valeur du pulse gradient, Δ est le temps entre deux pulses gradients, δ est la durée du pulse et D le coefficient de diffusion. Généralement les gradients de champs appliqués sont de l'ordre de $10\text{-}1000 \text{ G.cm}^{-1}$. Expérimentalement, l'un des paramètres G , δ , Δ varie, pendant que les deux autres sont maintenus constants, et l'intensité du signal d'écho est mesurée. D est obtenu en traçant $I_{(2\tau)} / I_{(0)}$ en fonction du paramètre variable, puis un ajustement des valeurs expérimentales à une courbe théorique avec une régression des moindres carrés permet d'accéder aux valeurs de D (figure I.20)

Rmq : dans le cas d'une seule espèce $\ln(I/I_0) = f(D)$ est donc une fonction linéaire, dans le cas d'un mélange d'espèces avec des résonances superposées, des modèles bi-exponentiels doivent être utilisés.

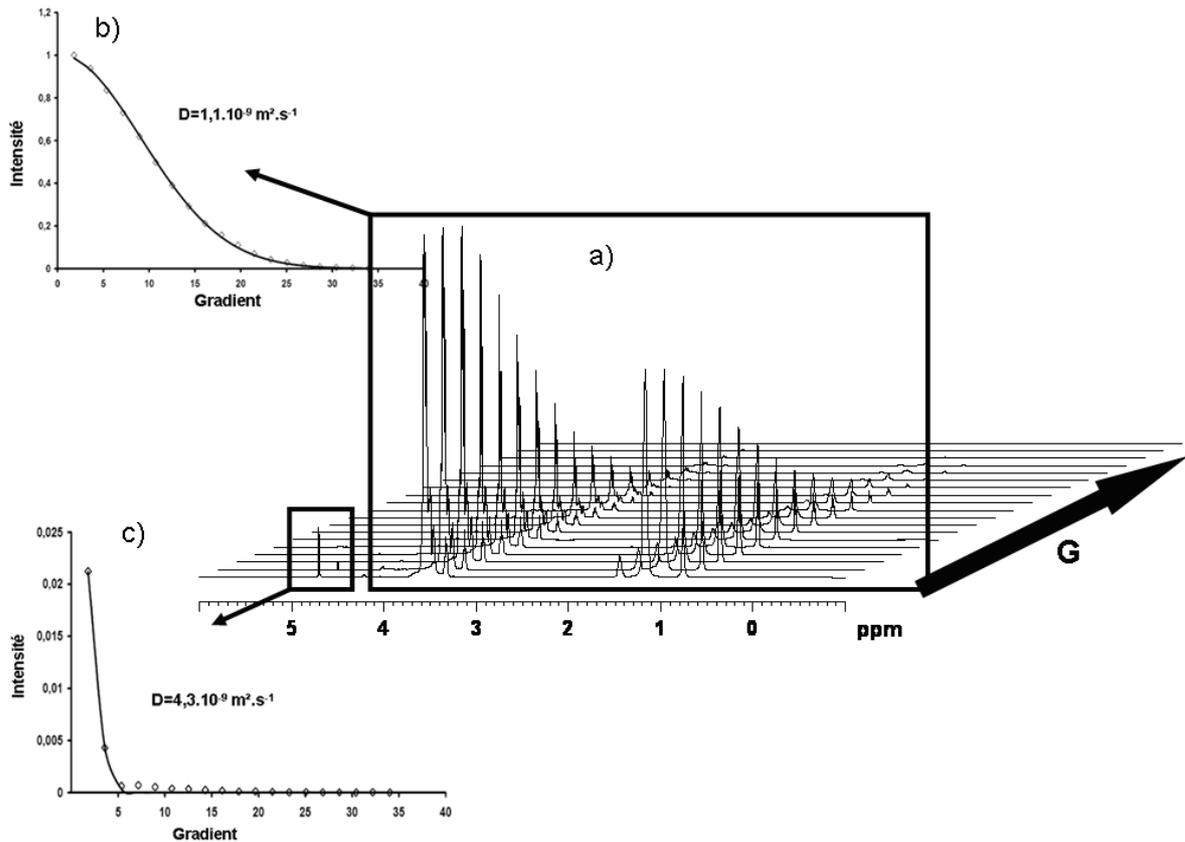


Figure 1.20 : (a) Spectres ^1H obtenus en fonction du gradient appliqué, (b) Intensité du signal en fonction du gradient pour une espèce diffusant à $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, (c) Intensité du signal en fonction du gradient pour une espèce diffusant à $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

2.3.2.2.2 Amélioration de la séquence PGSE

La séquence PGSE de base, a été modifiée afin de limiter certains effets indésirables pouvant affecter la mesure de D . Ainsi la séquence d'écho de spin stimulé (STE), contenant trois impulsions de 90° (figure I.21) a été développée dans un premier temps.

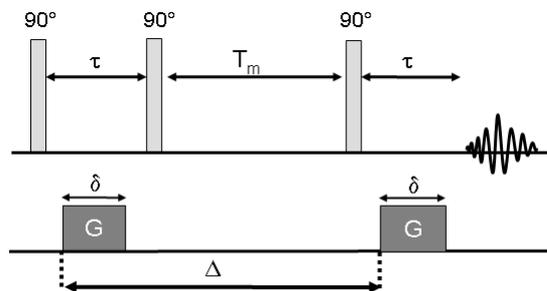


Figure 1.21 : Séquence STE avec G l'amplitude du gradient, δ sa durée, Δ la durée entre deux pulses gradients

Par la suite, d'autres séquences ont été développées, notamment pour réduire les courants de Foucault. La séquence LED (Longitudinal Eddy current Delay)^[51] a été développée dans ce but et correspond à une modification de la séquence STE. Comme le montre la figure I.22.a, deux pulses 90° ainsi qu'un délai ont été ajoutés à la fin de l'écho stimulé. En conséquence au 4^{ème} pulse la

magnétisation est maintenue longitudinale pendant que les courants de Foucault diminuent. Après la période T_e un dernier pulse 90° est appliqué.

Une deuxième séquence, la BP-LED (Bipolar Pulse Longitudinal current Delay)^[52], a ensuite été introduite ; elle correspond elle-même à une modification de la séquence LED (Figure I.22.b). La différence avec cette dernière repose sur le remplacement de chaque pulse gradient par deux pulses de polarité différente, séparés par un pulse 180° . Les avantages de cette séquence sont la réduction des courants de Foucault et la multiplication par deux des gradients effectifs. Ainsi la séquence BP-LED est totalement adaptée à la mesure de coefficients de diffusion très faibles.

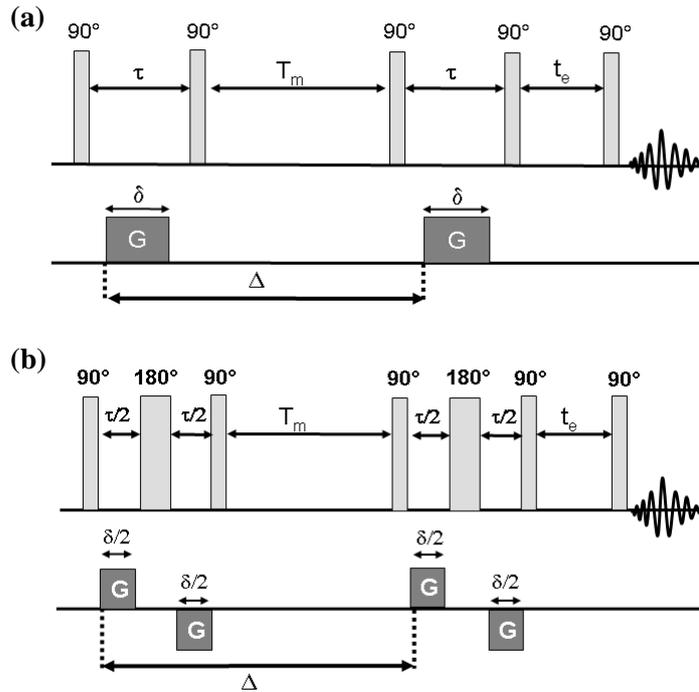


Figure I. 22 : Séquences LED^[51] (a) et BP LED^[52] (b)

2.3.2.2.3 Valeurs de D accessibles et échelles de temps

Une expérience de diffusion possède une échelle de temps allant de 1 à 1000 ms, elle correspond à la période pendant laquelle le mouvement des molécules est enregistré soit $(\Delta - \delta/3)$. Cette échelle est très supérieure aux grandeurs moléculaires et aux distances caractéristiques d'assemblages macromoléculaires, même pour des systèmes diffusant lentement, ou par exemple très supérieure à la durée de vie d'une micelle. Pour un coefficient de diffusion de $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, avec $\Delta = 100 \text{ ms}$ et $\delta = 8 \text{ ms}$, la distance caractéristique sur laquelle la diffusion est étudiée vaut alors :

$$l = \sqrt{\langle (r - r_0)^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2D(\Delta - \frac{\delta}{3})} \approx 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 1,4 \mu\text{m}$$

Cela implique que le mouvement des molécules doit se faire sur plusieurs milliers d'Angström, soit 100 à 1000 fois le diamètre d'une micelle, pour participer au coefficient de diffusion observé. Ainsi pour une molécule appartenant à un agrégat dont la taille est plus petite que l, la valeur du coefficient de diffusion observé reflétera la diffusion de l'agrégat lui-même.

En jouant sur les paramètres de la séquence, il est possible d'accéder aux valeurs de coefficients de diffusion en solution (10^{-9} à 10^{-12} $m^2.s^{-1}$). En règle générale, une augmentation de la valeur de G a le même effet sur l'atténuation du signal d'écho qu'une augmentation correspondante de Δ (et proportionnellement δ). Ainsi pour obtenir une atténuation du signal d'écho équivalente avec un coefficient de diffusion dix fois plus faible, on peut augmenter G ou Δ , d'un facteur trois. Quelques valeurs représentatives de coefficients de diffusion typiques sont rassemblées dans le tableau I.6

		D (10^{-9} $m^2.s^{-1}$)
Solutions aqueuses	10% H ₂ O dans D ₂ O	2,15
	Acide benzoïque	1,0
	Sucrose	0,52
	Hémoglobine	0,069
	Micelles	0,01-0,05
Solutions organiques	Benzène dans l'éthanol	1,81
	Cyclohexane dans le benzène	2,09
Systèmes de Polymères	Polystyrène (M=10 ⁵) dans CCl ₄	0,05

Tableau I.6 : Valeurs représentatives de quelques coefficients de diffusion à 25 °C^[49]

2.3.2.3 Diffusion dans des solutions de tensioactifs ^[53]

2.3.2.3.1 Intérêt pour les systèmes de tensioactifs : agrégation et tailles des assemblages

Tout comme le déplacement chimique, ou la relaxation, la valeur du coefficient de diffusion pour une molécule à l'état libre ou à l'état associé est très différente. Ainsi pour les molécules amphiphiles, les phénomènes d'agrégation ont une influence directe sur le déplacement des molécules en solution et donc sur la valeur des coefficients de diffusion. De nombreuses informations peuvent être extraites de la mesure de D, parmi elles la valeur de la CMC, la taille et la forme des agrégats, les interactions entre agrégats ou les équilibres de solubilisation.

Ainsi quand la concentration est supérieure à la concentration micellaire critique, et dans des conditions où l'échange molécule libre / molécule associée est rapide ($<10^{-3}$ s), on peut décrire le coefficient de diffusion avec l'équation I.19, où D_{obs} est le coefficient de diffusion observé, D_{mic} le coefficient de diffusion micellaire, D_{libre} le coefficient de diffusion libre, P_{mic} la proportion de molécules associées en micelle et P_{libre} la proportion de molécules libres quand $C > CMC$.

$$D_{obs} = D_{mic} P_{mic} + D_{libre} P_{libre} \quad (I.19)$$

$$\text{Avec } P_{mic} = (C - CMC)/C \text{ et } P_{libre} = CMC/C$$

La figure I.23 illustre l'évolution des coefficients de diffusion pour trois tensioactifs non-ioniques, les cassures observées sur les courbes correspondent aux CMCs respectives des tensioactifs.

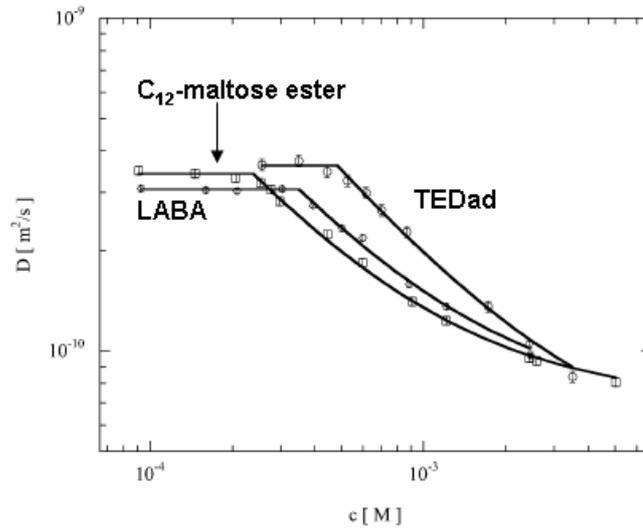


Figure I.23 : Coefficients de diffusion mesurés pour 3 tensioactifs non-ioniques (LABA = N-dodécylactobionamide, TEDad = tetra (éthylène oxide) dodécyl amide, C₁₂-maltose ester = maltose 6'-O-dodecanoate) (référence [54])

Il est ensuite possible de remonter à la taille et la forme des agrégats, en appliquant des modèles selon que les micelles sont supposées sphériques, cylindriques, ou ellipsoïdales (prolates ou oblates). Dans le cas de micelles sphériques, l'équation de Stokes-Einstein (équation I.15) permet de remonter à la taille des agrégats. Dans le cas de micelles cylindriques,^[55] l'équation I.20 s'applique :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta b} \cdot \frac{\bar{s}}{p} \quad (\text{I.20})$$

Avec η la viscosité de la solution, k_B , la constante de Maxwell-Boltzmann et T , la température en degrés K. b est le rayon du cylindre et p le rapport longueur du cylindre / diamètre. \bar{s} a une expression complexe qui dépend de p .

Enfin, l'équation I.21 est, par exemple, utilisée dans le cas de micelles de type prolates.^[56]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} f(\rho) \quad \text{Avec} \quad f(\rho) = \frac{\ln(\rho + \sqrt{\rho^2 - 1})}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \quad (\text{I.21})$$

Avec ici, r l'axe mineur de la micelle, η la viscosité du solvant, k_B , la constante de Maxwell-Boltzmann T la température en degrés K et ρ le ratio axial.

2.3.2.3.2 Systèmes de tensioactifs étudiés par PGSE

a) Tensioactifs en solution

Les alcools gras éthoxylés (C_nE_j) furent parmi les premiers tensioactifs et les plus largement étudiés par RMN de diffusion et ce dès le début des années 1980. Par exemple, les composés de type $C_{12}E_n$ ont fait l'objet de nombreuses études en systèmes binaires, permettant la caractérisation de leur comportement en phase aqueuse, et leur comparaison en fonction du nombre d'éthoxylats. Souvent ces études de RMN étaient complétées par des études de diffusion de lumière ou de QELS (Quasi Elastic Light Scattering). Ces études ont en grande partie été menées par des équipes suédoises de Lund et Stockholm.

Ainsi la mesure de coefficients de diffusion a permis à P.G Nilsson et B. Lindman^[57] de comparer le comportement en phase aqueuse des composés $C_{12}E_5$ et $C_{12}E_8$. Dans le cas du système $C_{12}E_5 / D_2O$ à basse température, un accroissement de la taille des agrégats a été observé lorsque la concentration augmente. De même les micelles grossissent à l'approche du point de trouble. Dans le cas du système $C_{12}E_8 / D_2O$ par contre, les micelles conservent une petite taille à basse température sur une large gamme de concentration. La température semble moins affecter le $C_{12}E_8$ que le $C_{12}E_5$. Ces résultats ont été ensuite précisés par d'autres auteurs^[58] et comparés au comportement du système $C_{12}E_7 / D_2O$. Ces études ont pu montrer que le $C_{12}E_7$ et le $C_{12}E_8$ possèdent des comportements similaires avec de petites micelles sphériques (de l'ordre de 30 Å) à basse température (< 25 °C pour le $C_{12}E_7$ et < 33 °C pour le $C_{12}E_8$) contrairement au $C_{12}E_5$ qui présente des micelles plus grosses ($r_h = 68$ Å) à basses températures et déjà à faibles concentrations. Nilsson et Lindman^[59] ont également étudié les systèmes $C_{12}E_3 / D_2O$ et $C_{12}E_4 / D_2O$, dans les phases L_1 (solution isotrope à basse température et basse concentration) et L_3 (haute température, après le point de trouble). L'étude des coefficients de diffusion des tensioactifs mais aussi de D_2O a permis de mettre en évidence des micelles de type prolates dans la phase L_1 et des micelles larges obstruant la diffusion de l'eau dans la phase L_3 , plus proche d'une structure lamellaire. Le système $C_{12}E_6 / D_2O$ a également fait l'objet de plusieurs études.^[60-62] Les micelles ne subissent pas de modifications de taille jusqu'à 20 °C, puis leur rayon croit rapidement entre 20 et 35 °C et plus lentement à l'approche du point de trouble (50 °C). Cette croissance est expliquée par un passage de micelles sphériques à des micelles de type bâtonnets.

Ces mêmes équipes^[55, 63] se sont par la suite tournées vers l'étude **d'alkylglucosides (C_nG_m)** dans leur région micellaire. Les systèmes C_8G_1 / D_2O , C_9G_1 / D_2O , et $C_{10}G_1 / D_2O$ ont notamment été comparés. Les auteurs se sont intéressés aux valeurs des coefficients de diffusion à la frontière des phases du diagramme, ils ont pu montrer qu'il n'y avait pas de discontinuité, indiquant une évolution progressive des micelles. Dans la région micellaire, pour le C_9G_1 , ils ont pu mettre en évidence des objets non sphériques (prolates), alors que pour le C_8 , des micelles sphériques ont été observées sur un domaine restreint de concentration. Cependant une augmentation de la concentration conduit également à une déformation des micelles qui deviennent cylindriques. Le système $C_{10}G_1$ semble montrer un réseau bicontinu proche de celui observé en phase lamellaire.

Plus récemment **des dérivés du saccharose** avec des longueurs de chaînes variables ont été caractérisés par PGSE.^[64] L'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les CMCs et la taille des

agrégats a été étudiée. Des dérivés avec des chaînes en C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄ et C₁₆ ont été comparés, la taille des micelles sphériques étant fonction de la longueur de la chaîne grasse. Par contre, en fonction de la position du greffage de la chaîne grasse sur la tête saccharose, des comportements différents, avec des micelles type bâtonnets ont été observés.

b) Mélanges : micelles mixtes, solubilisation, interaction tensioactifs / polymères

La mesure de coefficients de diffusion dans des solutions de tensioactifs rend également possible l'étude de micelles mixtes. De nombreuses études RMN, utilisant, entre autres, la mesure des coefficients de diffusion, ont permis de mettre en évidence la co-micellisation de divers systèmes. Par exemple, la co-micellisation d'un tensioactif non-ionique le dodecylmalonobis(N-méthylglucamide) avec un tensioactif anionique de même longueur de chaîne grasse (SDS) a été mise en évidence par PGSE-NMR.^[65] La formation des micelles mixtes a été détectée à une concentration très proche de la CMC du tensioactif non-ionique, c'est-à-dire de la CMC la plus faible. Plusieurs théories existent sur la formation de micelles mixtes, et de nombreuses techniques peuvent être utilisées, cependant la RMN de diffusion se révèle un outil très pertinent puisqu'il est possible de suivre le coefficient de diffusion de chaque espèce en présence dans le mélange.^[66]

Cette technique permet également de suivre la solubilisation de molécules dans des micelles, par exemple des molécules parfumées dans des micelles de SDS en solution aqueuse.^[34]

L'interaction de polymères avec des tensioactifs peut également être caractérisée.^[67] Une étude sur les interactions entre la polyvinylpyrrolidone (PVP) et différents tensioactifs non-ionique (C₁₀E₅), anionique (SDS) et zwitterionique (Laurylamidopropylbétaine) a par exemple permis de mettre en évidence une forte interaction dans le cas du SDS, alors que pour les autres tensioactifs, aucune association polymère-tensioactif n'a été détectée.^[68]

c) Microémulsions

De nombreuses études menées sur des microémulsions par RMN de diffusion ont été publiées^[69-73] à partir des années 80 par les mêmes équipes suédoises que celles citées précédemment, avec des microémulsions basées sur des tensioactifs non-ioniques de type C_iE_j. Nous nous focaliserons ici sur un exemple permettant d'illustrer l'intérêt de la technique PGSE pour la caractérisation de microémulsions. Dans un système classique Tensioactif / Eau / Huile, la phase microémulsion peut exister sous trois formes comme cela a été évoqué précédemment :

- une microémulsion E/H (Eau dans l'Huile), correspondant à une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase continue huileuse,
- une microémulsion H/E (Huile dans l'Eau) avec dans ce cas une dispersion de gouttelettes d'huile dans une phase aqueuse,
- entre ces deux extrémités, il est possible de trouver des systèmes avec des structures dites ouvertes aussi bien pour l'huile que pour l'eau, appelés microémulsions bicontinues. (microdomaines d'eau et d'huile interpénétrés)

Dans les deux premiers cas, la phase continue (huile ou eau) va posséder un coefficient de diffusion très supérieur à celui des phases dispersées, puisque les molécules se retrouvent dans des entités fermées qui diffusent lentement, alors que dans le dernier cas les deux espèces diffusent assez rapidement et possèdent des coefficients de diffusion proches. Ainsi dans l'exemple illustré figure I.24, une microémulsion SDS / Eau / Toluène a été étudiée en faisant varier la salinité, en présence d'un co-tensioactif, le butanol. Lorsque la salinité augmente, le passage d'une microémulsion H/E ($D_{\text{huile}} \ll D_{\text{eau}}$) vers une microémulsion E/H ($D_{\text{eau}} \ll D_{\text{huile}}$), est détecté avec la présence d'une zone intermédiaire où les coefficients de diffusion des deux espèces sont rapides et proches ($D_{\text{huile}} \approx D_{\text{eau}}$). A noter que le coefficient de diffusion du tensioactif est proche de celui de la phase dispersée.

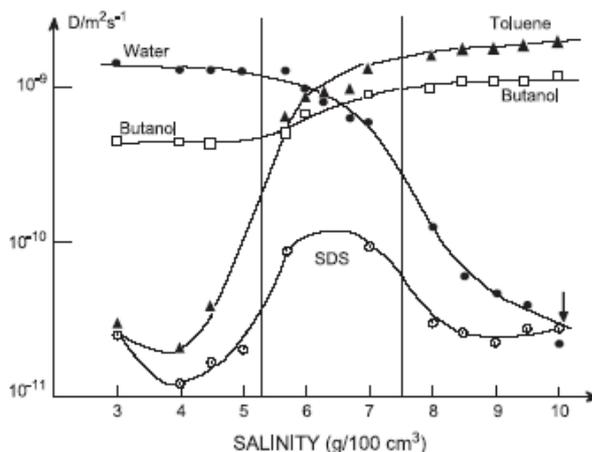


Figure I.24 : Coefficients de diffusion de l'eau (●), de l'huile (▲) du tensioactif (SDS) (○) et du co-tensioactif (butanol) (□) en fonction de la salinité de l'échantillon, mesurés par ^1H PGSE (référence [72])

De nombreux systèmes ternaires ou pseudo-ternaires ont donc été étudiés ; dans le cas de tensioactifs ioniques, la variation de salinité permet d'observer le passage d'une microémulsion E/H vers une microémulsion H/E. Dans le cas de microémulsions à base de tensioactifs non-ioniques, la température, le rapport eau-huile, ou le co-tensioactif sont les paramètres qui permettent cette transition. La solubilisation de médicaments dans des microémulsions peut également être mise en évidence par cette technique. (carbamazépine dans des microémulsions non-ioniques par exemple^[74])

2.3.2.3 Etude en milieu non isotrope : diffusion restreinte et diffusion anisotrope

La décroissance du signal observée dans les expériences de diffusion de RMN dépend du déplacement moyen des particules pendant le temps de diffusion. Dans le cas d'une diffusion libre, comme décrit dans les sections antérieures de ce chapitre, le déplacement moyen d'une espèce diffusante, augmente linéairement avec la racine carrée du temps de diffusion (cf. équation I.11). Dans le cas où des barrières empêchent une diffusion libre, cette relation n'est plus linéaire en fonction de la racine carrée du temps de diffusion. On est donc en présence de diffusion restreinte, quand t_d est supérieur $l^2/2D$, avec l la longueur du compartiment où se produit la diffusion et D le coefficient de diffusion de l'espèce. Dans ce cas le coefficient de diffusion observé peut être affecté par le temps de diffusion t_d . La diffusion anisotrope est donc observée dans le cas où « des barrières » imposent des

restrictions parfois non-uniformes. C'est le cas dans de nombreux systèmes hétérogènes. Nous ne détaillerons pas ici les différentes séquences développées pour étudier la diffusion en milieu anisotrope, cependant elles existent et permettent par exemple l'étude d'émulsions ou d'émulsions concentrées.^[19, 75, 76]

2.3.3 L'expérience DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy)^[77]

Une avancée très importante pour les mesures de diffusion a été l'introduction d'une représentation en deux dimensions, conduisant à un spectre bidimensionnel. Le DOSY permet une séparation virtuelle des composés, en fournissant une carte bidimensionnelle sur laquelle l'un des axes correspond aux déplacements chimiques (horizontal) et l'autre aux coefficients de diffusion (vertical).

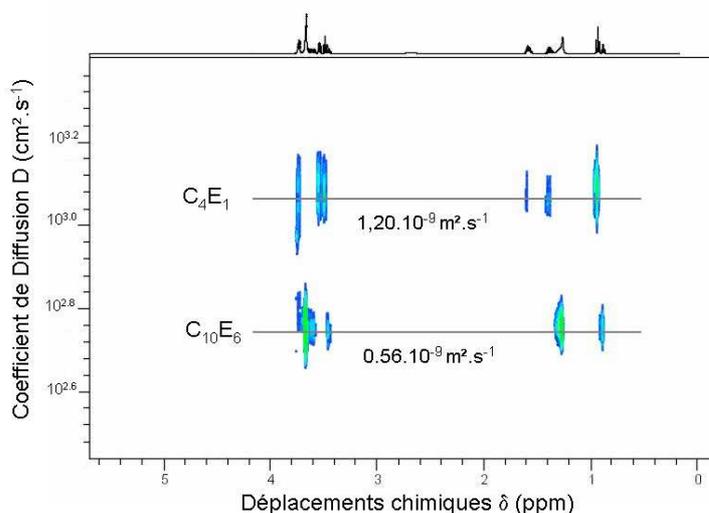


Figure I.25 : Carte DOSY d'un mélange de deux tensioactifs non-ioniques de types alcools polyéthoxylés, le C_4E_1 et le $C_{10}E_6$, réalisée dans $CDCl_3$

Le DOSY doit permettre la discrimination de coefficients de diffusion pour des molécules dont les signaux sont susceptibles d'être superposés. La figure I.25 illustre par exemple la séparation virtuelle de deux tensioactifs non-ioniques, dont les spectres proton respectifs présentent de nombreuses résonances communes. Pour réaliser ce type d'expérience, une qualité très élevée au niveau de l'acquisition des données RMN est requise. Il est indispensable de minimiser les distorsions spectrales liées à la formation des courants de Foucault (Eddy courants) ou à la convection par exemple. Des paramètres comme le solvant, la stabilité des gradients ou la stabilité de la température sont également essentiels. Ainsi les séquences de TYPE LED ou BP LED précédemment décrites sont préférablement utilisées dans ce cas.

Le traitement des données en DOSY est le point délicat. L'approche la plus commune et la plus simple consiste à ajuster les paramètres d'une fonction exponentielle en q^2 sur des données expérimentales (ajustement aux moindres carrés). Cependant dans le cas de superpositions spectrales, plusieurs exponentielles doivent être résolues. L'analyse par transformée de Laplace, qui évite le problème des multi-exponentielles, semble l'approche la mieux adaptée. Cependant des traitements utilisant cette transformée (CONTIN, par exemple) ne semble pas montrer une résolution suffisante. En 1998, Delsuc et *al.*^[78] ont montré que la méthode numérique d'analyse par entropie maximum

permettait d'exécuter l'analyse de la mesure DOSY par transformée inverse de Laplace. Dans cette approche, la transformée inverse de Laplace est implémentée par un algorithme itératif initialisé à partir d'une estimation du profil de diffusion, qui converge vers la solution par des modifications successives. Cette approche semble tout à fait convaincante et permet la pseudo-séparation d'entités qui possèdent des spectres protons très similaires.

La RMN du DOSY trouve son intérêt dans l'étude de mélanges complexes, comme les huiles, les arômes dans des matrices alimentaires^[79] ou les produits pétroliers.^[80, 81] La Figure I.26 illustre la carte DOSY d'une matrice alimentaire à base de carraghénane et de sucres, à laquelle du linalool a été ajouté. Cette carte permet d'identifier rapidement l'arôme étudié par rapport aux épaississants contenus dans la matrice. Les cartes DOSY ont également été utilisées pour la comparaison de formulations pharmaceutiques, elles permettent en effet de déterminer rapidement les principes actifs ainsi que les excipients présents dans ces formules.^[41, 42, 82]

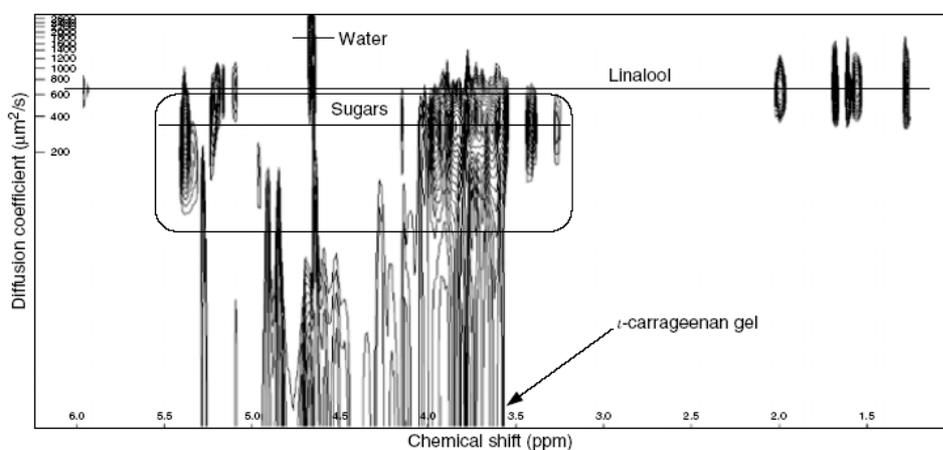


Figure I.26: Carte DOSY d'une matrice alimentaire dans laquelle a été incorporé du linalool (référence [79])

2.4 RMN du deutérium et *splitting* quadripolaire : caractérisation des phases cristalline.

La RMN du deutérium est une technique qui permet d'étudier la dynamique des systèmes. Nous nous focaliserons dans cette partie sur l'étude de l'eau deutérée dans des mélanges Tensioactifs / D₂O.

Le deutérium possède un spin $I = 1$ et un moment électrique quadripolaire eQ , où e représente la charge et Q le moment quadripolaire.^[83-85] Le moment quadripolaire peut interagir avec un gradient de champ électrique symétrique au noyau conduisant à une interaction quadripolaire caractérisée par une constante de couplage quadripolaire $\delta = e^2qQ/h$. Les interactions entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient électrique symétrique au noyau conduisent à deux signaux séparés par un écart appelé *splitting* quadripolaire, $\Delta\nu$, où ν est l'angle entre l'axe de symétrie de l'agrégat et la direction du champ magnétique. Le *splitting* quadripolaire est une signature caractéristique de l'organisation des phases dans un système et est fonction de la concentration et de la température. Il fournit des informations détaillées sur l'uniformité d'un échantillon en fonction de la température et de la

concentration. Ainsi la mesure des *splittings* quadripolaires se révèle un outil performant pour l'étude des diagrammes de phases. Elle est particulièrement pertinente lors de la coexistence de phases, isotrope et cristal liquide par exemple; puisqu'elle permet, entre autres, de déterminer la proportion de chaque phase. Le spectre deutérium de l'eau deutérée dans une mésophase de type lamellaire ou hexagonale parfaitement alignée est toujours observé sous la forme d'un doublet symétrique, dont la séparation, c'est-à-dire le *splitting* quadripolaire peut être décrit par l'équation I.22 :

$$\Delta(\nu) = 3/4\delta(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{I.22})$$

Avec θ , l'angle entre le champ magnétique externe et l'axe de symétrie de la phase étudiée, $\delta = e^2qQ/h$, la constante de couplage quadripolaire moyennée pour le mouvement des molécules d'eau (e est la charge élémentaire, h la constante de Planck, eQ , le moment électrique quadripolaire, eq , l'anisotropie du gradient de champ électrique).

Par contre, dans le cas d'une phase isotrope, par exemple liquide, le spectre obtenu sera un singulet, car les interactions seront moyennées. Enfin dans le cas de la co-existence d'une phase cristal liquide et d'une phase isotrope, le spectre correspondra à la superposition d'un doublet et d'un singulet. (Cf. tableau I.7)

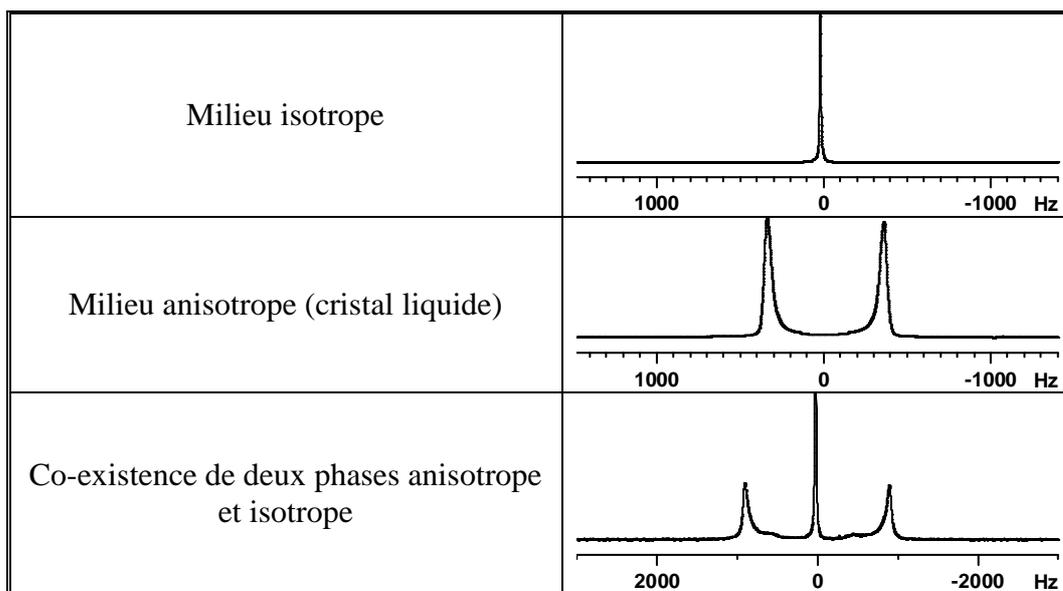


Tableau I.7 : Profils des spectres RMN ^2H de l'eau deutérée dans le cas d'un milieu isotrope, d'un milieu non isotrope et lors de la coexistence de deux phases isotrope et anisotrope

Le *splitting* observé dans le cas de phases anisotropes ne permet pas uniquement la différenciation des phases anisotropes des phases isotropes, il donne également des informations sur le degré d'ordre de la phase étudiée. Dans un système Tensioactif / D_2O , l'observation d'un doublet indique que le mouvement des molécules d'eau est anisotrope. Comme l'échange molécule d'eau liée (à la phase anisotrope) / molécules d'eau libre est rapide, c'est un mouvement moyen qui est détecté. Ainsi le *splitting* observé est une mesure de la quantité d'eau liée à la phase anisotrope. La figure I.27 illustre par exemple les variations de $\Delta\nu$ (*splitting* quadripolaire) pour différents mélanges C_{10}E_4 / D_2O en fonction de la température.^[86] Plus la concentration en tensioactif est importante, plus la quantité d'eau liée est importante et plus le *splitting* observé sera grand.

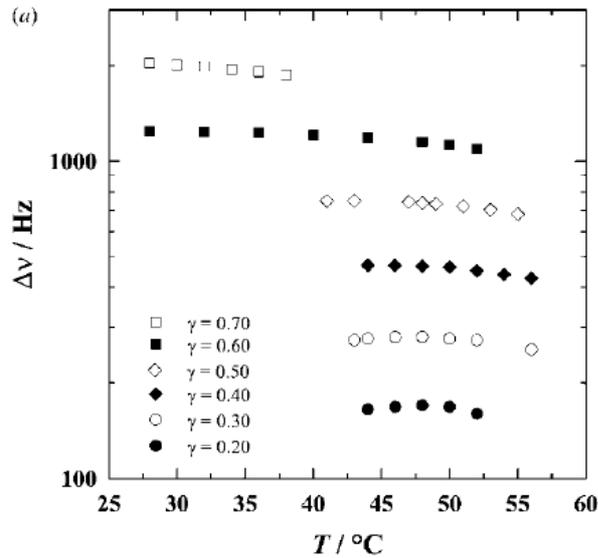


Figure I.27 : *Splittings* quadrupolaires mesurés pour différentes compositions (γ = fraction massique en tensioactif) du système $C_{10}E_4 / D_2O$ en fonction de la température

Le *splitting* mesuré ne permet cependant pas de différencier les phases anisotropes entre elles, par exemple lamellaire et hexagonale. Pour les caractériser avec précision, il est alors nécessaire d'effectuer une expérience dite de rotation^[87] et d'étudier la variation de $\Delta\nu$ en fonction de l'angle appliqué par rapport au champ magnétique. Dans une phase hexagonale, l'axe de symétrie de la molécule est aligné parallèlement par rapport au champ magnétique, alors que dans le cas de phase lamellaire, il ne s'agit pas d'une orientation uniforme, mais de différents domaines avec des distributions perpendiculaires au champ magnétique. Or, d'après l'équation 1.22, le *splitting* est dépendant de l'orientation de l'axe de symétrie. Ainsi en faisant varier l'orientation de l'échantillon de 90° autour d'un axe perpendiculaire au champ magnétique, le $\Delta\nu$ pour une phase hexagonale, sera divisé par deux, alors que pour une phase lamellaire le spectre correspondant contiendra la superposition des différents doublets, résultant en un spectre deux fois plus étendu par rapport au spectre initial. La Figure 1.28 illustre les *splitting* observés en fonction de l'angle de rotation appliqué à un échantillon de $C_{10}E_4 / (PEP5/PEO5) / D_2O$. Une structure hexagonale est mise en évidence dans cet exemple, entre 0 et 90° , le $\Delta\nu$ étant divisé par deux environ.

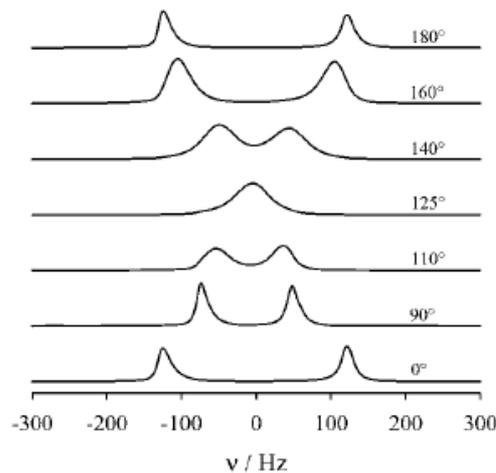


Figure I.28: Spectres 2H d'un échantillon de $C_{10}E_4 / (PEP5/PEO5) / D_2O$ en fonction de l'angle θ . La réduction de 50% de $\Delta\nu$ pour l'échantillon à 90° par rapport à celui obtenu à 0° met en évidence une structure hexagonale

2.5 HR-MAS (High Resolution – Magic Angle Spinning): Etude de phases non homogènes ou visqueuses

La largeur des résonances en RMN dépend très fortement de l'environnement microscopique des noyaux étudiés. Les interactions comme le déplacement chimique ou les couplages dipôle-dipôle entre spins voisins sont anisotropes et dépendent de l'orientation des spins par rapport à la direction du champ magnétique (équation I.23). De plus la susceptibilité magnétique de l'échantillon ainsi que les différences de susceptibilité au sein même de l'échantillon conduisent à un élargissement des résonances.

$$\text{Couplage}_{D-D} \propto r^{-3}(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{I.23})$$

A l'état liquide, le mouvement rapide et isotrope des molécules permet de moyenniser ces interactions anisotropes, résultant en une fréquence de déplacement chimique isotrope et une disparition des élargissements de raies dus au couplage dipolaire. La géométrie des échantillons, un cylindre parallèle au champ magnétique, permet également de minimiser les effets. Pour les échantillons solides, le manque de mobilité conduit à de larges bandes (parfois supérieures à 10 kHz). Cet effet peut être réduit en faisant tourner l'échantillon très rapidement autour d'un axe orienté à un angle θ de $54,7^\circ$ par rapport au champ magnétique. En tournant à cet angle, appelé angle magique, à une vitesse supérieure aux interactions anisotropes, les interactions sont alors moyennées autour de leur valeur isotrope, permettant l'obtention de raies plus fines.

A côté des échantillons typiquement solides ou liquides, il existe une variété d'échantillons, de matériaux qui présentent une mobilité réduite ou anisotrope, tels que les polymères sous forme de gels, les lipides, les tissus, les résines gonflées. Ces échantillons possèdent la plupart du temps une mobilité suffisante pour moyenniser les interactions isotropes, cependant la résolution spectrale reste insuffisante en comparaison des échantillons liquides. En utilisant la rotation à l'angle magique (HR-MAS) pour ce type d'échantillons, il est possible de moyenniser les interactions dipolaires et d'arriver à une résolution proche de celle du liquide. En pratique, des rotors de 12, 50 ou 100 μL sont utilisés, basculés à l'angle magique, ils sont soumis à des vitesses de rotation de 3000 à 8000 Hz.

Diverses études ont été menées par HR-MAS pour des applications variées. En 2004, Triba *et al.*^[88] ont étudié les temps de relaxation de tensioactifs à forte concentration. En effet, plus la concentration augmente, plus la viscosité, du fait des agrégations et des interactions micelles-micelles, augmente. Ainsi les spectres classiques proton possèdent des raies élargies ; l'utilisation de la HR-MAS dans ce cas permet d'obtenir des résolutions proches du liquide. Pour un échantillon à 30% en masse, le spectre proton possède des raies très larges qui ne permettent plus de différencier les signaux de la molécule. A la même concentration, mais en utilisant la HR-MAS, les signaux s'affinent. (Figure I.29)

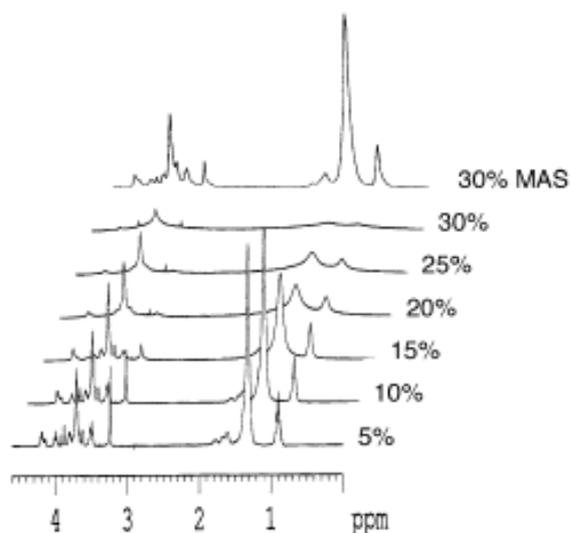


Figure 1.29 : Spectres ^1H d'un mélange d'alkyl éther sulfates et d'alkyle bétaines dans D_2O en fonction du pourcentage massique de tensioactifs. Les six premiers spectres ont été réalisés en liquide, le 7^{ème} spectre correspond à un spectre ^1H enregistré en HR-MAS. (référence [88])

3. CONCLUSIONS

Les formules fluides rencontrées notamment en cosmétique et en détergence, possèdent des degrés de complexités différents, selon qu'elles correspondent à une « simple » solution micellaire, à une émulsion, ou une microémulsion. La déformulation d'un produit fini sera donc d'autant plus difficile que le nombre de constituants sera grand mais aussi que le système possèdera un degré d'organisation élevé; la déformulation consistant, en effet, à travailler aux deux échelles moléculaire et supramoléculaire, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

La RMN liquide souvent moins sensible que de nombreuses techniques présente néanmoins de nombreux atouts pour l'étude de tels systèmes fluides. C'est en effet une technique non destructive, qui offre un panel d'expériences très large permettant de caractériser des molécules organiques et des mélanges, en termes de composition mais également de structuration. Les composés peuvent être séparés virtuellement du reste de la formule en s'appuyant sur la présence d'un atome observable en RMN, spécifique des molécules intéressantes ou sur les différences de masses moléculaires (méthode DOSY, Diffusion Ordered Spectroscopy). Les composés peuvent être caractérisés par des corrélations bidimensionnelles basées sur des interactions scalaires ou dipolaires (phénomènes d'associations par exemple). Certaines techniques (HR-MAS, High Resolution - Magic Angle Spinning) permettent de travailler sur des échantillons non homogènes ou visqueux, en conservant une résolution proche du liquide. Enfin, la RMN fournit une signature spectrale des échantillons, renfermant une quantité d'informations très grande, qui peut être couplée à des analyses statistiques de données pour un traitement général des spectres.

Chapitre 2

Caractérisation de spécialités chimiques
complexes (échelle moléculaire)

1. INTRODUCTION

Les spécialités chimiques qui constituent les matières premières utilisées dans les formules posent dans la majorité des cas deux problèmes majeurs : d'une part leur caractérisation et d'autre part les dégradations éventuelles qu'elles peuvent subir. Ces spécialités chimiques industrielles, souvent complexes, sont en effet, la plupart du temps, constituées de mélanges de molécules ou d'homologues et présentent des degrés de puretés variables. Or, les impuretés présentes ainsi que la composition exacte d'un produit (présence d'homologues ou d'isomères) peuvent avoir des conséquences très importantes sur ses propriétés finales. (Réaction non attendue, diminution de la stabilité, propriétés physico-chimiques différentes...). Par ailleurs, les dégradations éventuelles que ces matières premières peuvent subir, soit lors de leur stockage soit lorsqu'elles sont mises en contact avec d'autres composés (matrice d'une formule, air, eau..) constituent une difficulté essentielle pour le formulateur. Comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent, différentes législations, et parmi elles, REACH, imposent en effet une innocuité des produits finis à la vente mais aussi pendant leur stockage. Qu'ils s'agissent donc de contrôle qualité, de la compréhension du non fonctionnement d'une formule, de la déformulation d'un produit, ou simplement de la comparaison de matières premières provenant de fournisseurs différents, la caractérisation des ingrédients d'une formule et l'étude de leurs dégradations sont des problèmes récurrents.

Ce chapitre s'intéresse donc aux matières premières couramment utilisées dans des formulations de types cosmétiques et détergents, ainsi qu'à leur dégradation éventuelle. Deux molécules d'intérêt ont été retenues pour cette étude, parce qu'elles entrent dans la composition de la majorité de ces formules : les tensioactifs et les molécules parfumantes. Pour ces deux types de molécules, les problèmes de caractérisation et de dégradation ont été abordés avec les objectifs suivants :

- Evaluer l'apport des techniques de RMN pour la caractérisation de ces matières premières, mais également pour la compréhension des phénomènes liés à leurs dégradations.
- Déterminer les limites et avantages qu'apportent ces expériences de RMN par comparaison avec des techniques plus couramment utilisées telles que les techniques chromatographiques et de spectrométrie de masse.

Ce premier chapitre se divise en deux parties. La première est dédiée à l'apport de la RMN pour la caractérisation de matières premières complexes. Dans un premier temps, une méthodologie pour la caractérisation de tensioactifs non-ioniques de types C_jE_j utilisant la RMN 1H et ^{13}C a été mise au point et sera détaillée. Ces tensioactifs ont acquis une grande importance industrielle depuis les années 30, et entrent dans la composition de la majorité des formules détergentes. Ensuite une étude sur l'apport des expériences DOSY à la caractérisation de mélanges terpéniques, et notamment l'huile essentielle de térébenthine, sera présentée. La deuxième partie concerne l'étude de deux types de dégradation : l'oxydation et l'hydrolyse. Dans le premier cas, une étude portant sur l'oxydation du limonène sera décrite. Les problèmes liés aux phénomènes d'oxydation de molécules parfumées sont importants puisqu'ils conduisent souvent à la formation de composés malodorants, irritants ou allergènes. Concernant les phénomènes d'hydrolyse, notre étude concerne un nouveau tensioactif polyéthoxylé possédant une biodégradabilité accrue. La RMN dans ce cas, nous a permis d'étudier la cinétique d'hydrolyse de ce dernier dans diverses conditions.

2. CARACTERISATION DE MATIERES PREMIERES COMMERCIALES

2.1. Caractérisation directe de mélanges commerciaux d'alcools gras polyéthoxylés (C_iE_j)

C'est au début des années 1930, avec la découverte du procédé d'éthoxylation par addition d'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant des hydrogènes actifs, que les tensioactifs non-ioniques ont acquis une importance industrielle. Les alcools gras polyéthoxylés, aussi appelés C_iE_j , (i exprimant la longueur de la chaîne alkyle et j le nombre d'éthoxylats) représentent une classe très importante de ces tensioactifs non-ioniques. Leur aptitude à former des microémulsions sans ajout de co-tensioactifs et leur sensibilité à la température sont deux des caractéristiques qui les ont rendus attractifs, conduisant à de nombreuses études les concernant. Les C_iE_j sont actuellement très utilisés dans les détergents domestiques et industriels. Ils sont également employés comme dispersants, émulseurs et stabilisateurs d'émulsions dans les préparations cosmétiques, dans les procédés de polymérisation en émulsion, dans les peintures ou encore dans les produits phytosanitaires.^[89, 90] Ils sont produits par éthoxylation d'alcools primaires dans des conditions catalytiques et sont obtenus sous forme de mélanges de composés avec des degrés d'éthoxylation variant généralement de 1 à plus de 20 (*broad-range*). En travaillant dans des conditions catalytiques contrôlées, il est cependant possible d'obtenir des distributions d'éthoxylats beaucoup plus fines (*narrow-range*). Les produits synthétisés peuvent présenter des longueurs de chaînes variables, ainsi que des branchements, en fonction de l'alcool de départ. Les composés commerciaux contiennent également dans la majorité des cas, des alcools gras qui n'ont pas réagi. Cette nature très complexe des C_iE_j industriels a une influence considérable sur leurs propriétés physico-chimiques (CMC, allure des diagrammes ternaires, diagrammes de Fish, point de trouble, ...).^[91, 92] En conséquence, il est extrêmement important de pouvoir caractériser en détail leur composition, notamment la proportion d'alcool gras libre (non-réagi), mais également la nature de la chaîne alkyle et la distribution en éthoxylats. La question de savoir si des oligomères d'oxydes d'éthylènes libres sont présents est également de grande importance.

2.1.1. Etude des C_iE_j dans la littérature

La littérature fait mention de nombreuses études utilisant diverses techniques analytiques permettant de caractériser chaînes alkyles et distribution en éthoxylats des tensioactifs non-ioniques de type C_iE_j . Parmi elles, la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la chromatographie liquide haute performance (HPLC) se sont révélées des méthodes de choix.

La HPLC permet une caractérisation détaillée de la distribution des chaînes polyéthoxylées avec des colonnes « dites normales » de silice ou de type NH_2 , alors que les différentes longueurs de chaînes peuvent être séparées avec des colonnes greffées de type C_8 ou C_{18} .^[93-96] Cependant, ces techniques nécessitent une dérivation des échantillons préalablement à leur étude (exception faites des dérivés d'alkylphénols^[97]) puisque les détections sont très souvent réalisées par absorption UV et que les C_iE_j à chaînes saturées n'absorbent pas. Il existe toutefois la possibilité d'étudier directement des alcools gras éthoxylés sans dérivation en couplant la HPLC à une détection réfractométrique ou à la spectrométrie de masse.^[98] La chromatographie en fluide supercritique^[99] et le couplage ESI-MS ont également été utilisés par certaines équipes.^[100, 101]

La GC offre l'avantage de séparer en une seule expérience des mélanges d'alcools polyéthoxylés en fonction de leurs chaînes alkyles et de leur nombre d'éthoxylats.^[102-104] Cependant, comme pour la HPLC, une dérivation est souvent indispensable pour favoriser la volatilisation des composés les plus lourds. Asmussen et *al.*^[105] ont utilisé un couplage chromatographie gazeuse haute température et une détection par émission atomique pour séparer les constituants du Brij 30, un tensioactif commercial de composition moyenne C₁₂E₄. Cette étude montre la séparation jusqu'à 12 éthoxylats sur des échantillons bruts et 16 dans le cas d'échantillons silylés.

Concernant la RMN, la littérature ne fait état que de quelques études sur les C_iE_j. En 1963, Flanagan et *al.*^[15] ont réalisé une première caractérisation d'un mélange de tensioactifs non-ioniques dérivés d'oxydes d'éthylène par RMN ¹H. Carminati et *al.*^[16] ont, par la suite, analysé les déplacements chimiques en carbone 13 de différents tensioactifs anioniques (alkylbenzène sulfonate, alkyléthoxy sulfate et savons), non-ioniques (alcools éthoxylés), cationiques (ammoniums quaternaires), ainsi que des hydrotropes. Leur détection dans des détergents commerciaux sous forme de poudre ou de liquide a également été effectuée, cependant aucune analyse détaillée de la structure des chaînes alkyles n'était donnée. Une analyse quantitative des branchements situés sur les chaînes alkyles de différents tensioactifs commerciaux a été réalisée à l'aide de spectres proton, carbone et d'expériences TOCSY et HSQC.^[17] Enfin Yang et *al.*^[18] ont utilisé la RMN du carbone 13 pour évaluer la distribution en oxyde d'éthylène d'alcools avec des chaînes de type décyl, 2-méthylpentyl, et 2-éthylhexyl. Des distributions allant jusqu'à 5 éthoxylats ont pu être mises en évidence pour des composés purs, cependant dans le cas de mélanges commerciaux, la limite de détection n'était plus que de 4.

Plus récemment, l'étude de polyoxydes d'éthylène et d'alcools gras éthoxylés a été réalisée en couplant HPLC et RMN.^[106] Des travaux basés sur l'électrophorèse capillaire^[107] ou des électrodes sélectives^[108] ont également été publiés.

Dans cette partie, une méthodologie détaillée pour l'étude des C_iE_j par RMN ¹H et ¹³C sera donc présentée. Elle a été effectuée en travaillant dans un premier temps sur des mélanges de compositions connues, réalisés par nos soins, de C_iE_j purs ou monodisperses, puis sur des tensioactifs commerciaux.

2.1.2. Stratégie développée : étude progressive de mélanges de C_iE_j monodisperses de complexités croissantes

La nomenclature utilisée dans la suite de ce chapitre est présentée sur la figure II.1.

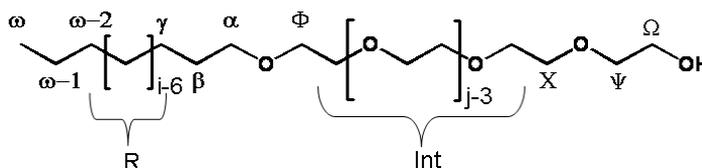


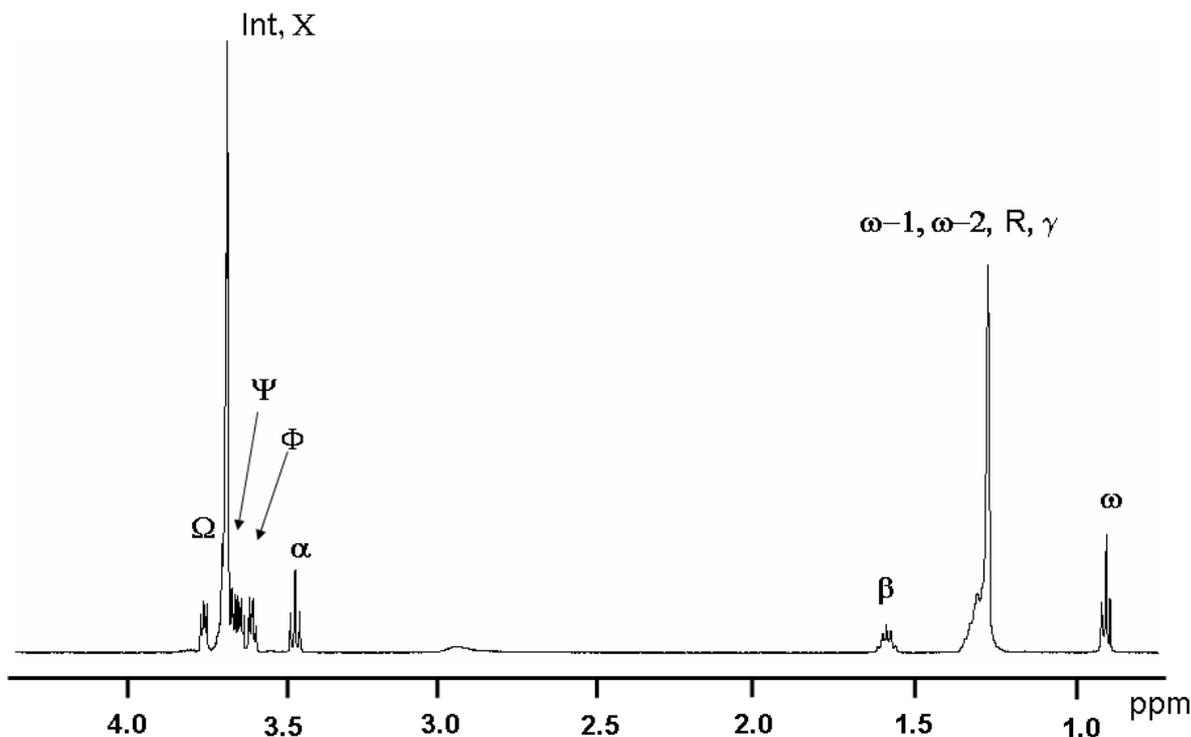
Figure II.1 : Nomenclature utilisée pour l'étude des C_iE_j

2.1.2.1 Caractérisation complète du $C_{12}E_6$ monodisperse

Afin d'attribuer l'ensemble des signaux des spectres proton et carbone et donc de pouvoir interpréter les différences dans le cas de mélanges complexes, un C_iE_j monodisperse, le $C_{12}E_6$, a été caractérisé en détail. Sont appelés C_iE_j monodisperses, les C_iE_j ne présentant qu'une longueur de chaîne et un nombre d'éthoxylats définis avec précision et non selon une distribution de poisson. Des spectres proton, carbone, COSY, HSQC et HMBC du $C_{12}E_6$ ont donc été enregistrés. Le solvant utilisé dans le cadre de cette étude est le chloroforme ($CDCl_3$). Ce dernier permet, d'une part, de pouvoir travailler à haute concentration sans former de micelles ou d'autres structures d'agrégation, et donc de diminuer les temps d'enregistrements, notamment en carbone. D'autre part, il conduit à des résonances extrêmement fines et donc à une augmentation de la résolution. Enfin c'est un solvant deutéré courant et économique.

L'attribution des spectres 1H et ^{13}C est donnée sur les figures II.2.a et II.2.b respectivement. Le spectre 1H met en évidence les protons α , β et ω , bien distincts, alors que le reste des protons de la chaîne alkyle se chevauche et est regroupé dans la zone 1,20-1,30 ppm. De la même façon, les signaux des groupements éthoxylats sont rassemblés et superposés dans la zone 3,60-3,70 ppm, à l'exception des protons Φ , Ω , Ψ qui peuvent être assignés avec précision. Le spectre ^{13}C est lui aussi divisé en deux zones distinctes : la zone des carbones de la chaîne alkyle, observée entre 10 et 35 ppm, et la zone des « alkoxy » située entre 60 et 75 ppm. A noter que le carbone α , exception de la chaîne alkyle de part sa proximité avec les éthoxylats, se retrouve décalé à 72 ppm environ. Les attributions des carbones α , β , γ , $\omega-2$, $\omega-1$ et ω pour la chaîne alkyle, ainsi que celle des carbones Φ , Ω , Ψ , X pour les oxydes d'éthylène sont données sur la figure II.2.b.

(a)



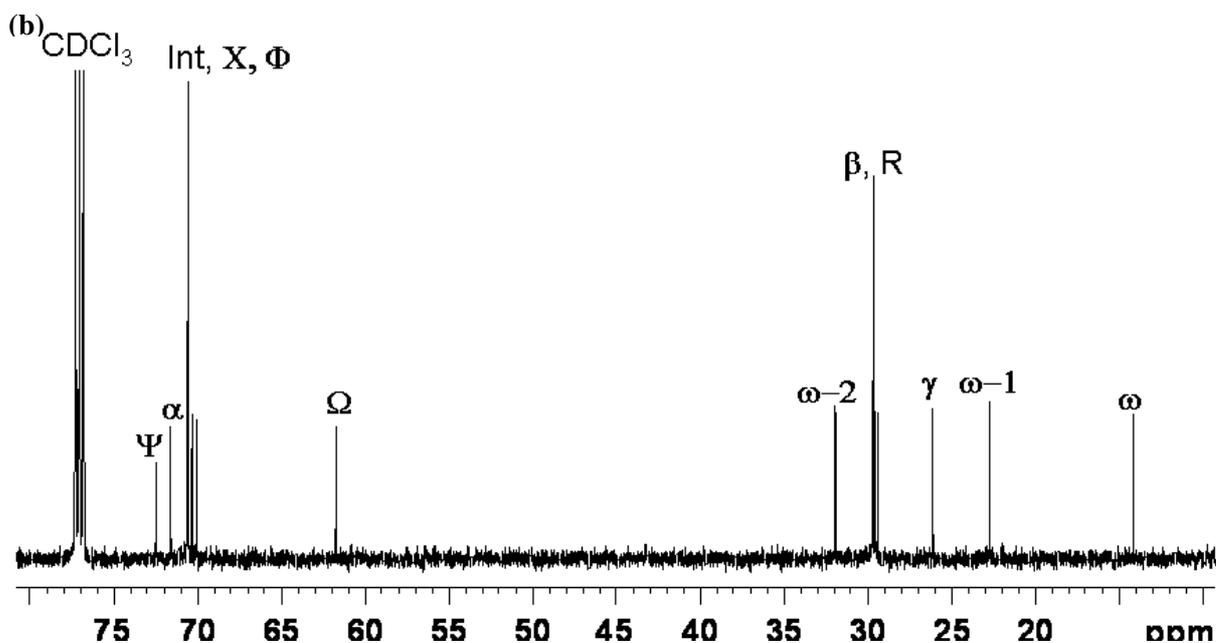


Figure II.2. : Attribution des spectres (a) ^1H et (b) ^{13}C du C_{12}E_6 (CDCl_3)

2.1.2.2 Mélanges de C_iE_j monodisperses de compositions connues : étude systématique par RMN ^1H et ^{13}C

2.1.2.2.1 Informations extraites du spectre ^1H

Les spectres ^1H , malgré des largeurs spectrales restreintes et donc un recouvrement des signaux, permettent néanmoins d'extraire des informations essentielles sur la composition de ce type de mélange. L'intégration directe des signaux fournit dans un premier temps les valeurs moyennes i et j , correspondant respectivement à la longueur de la chaîne alkyle et au nombre de motifs oxyde d'éthylène. Le tableau II.1 détaille les zones à intégrer ainsi que le nombre de protons à diviser afin d'obtenir ces valeurs moyennes.

	α	β	$\gamma, \omega-2, \omega-1, R$	ω	$\Omega, \Psi, X, \Phi, \text{Int}$
Zone d'intégration (ppm)	3,40 -3,48	1,50 -1,65	1,16 -1,40	0,75 -0,90	3, 48 -3,75
Nombre de protons	2	2	2	3	4
Valeur Moyenne	C_i				E_j

Tableau II.1 : Régions du spectre ^1H des C_iE_j à intégrer et nombres de protons à diviser pour obtenir les valeurs moyennes C_i et E_j . Ces valeurs sont valables pour des spectres enregistrés dans CDCl_3 , le pic du solvant a servi de référence en déplacement chimique.

Différents mélanges ont donc été préparés en ajoutant progressivement des C_iE_j monodisperses avec les paramètres suivants :

- i variable, j fixe,
- i fixe, j variable,
- i et j variables.

Afin d'illustrer les résultats de ces expériences, trois mélanges significatifs, notés A, B et C, seront présentés en détail. Le tableau II.2 résume la composition de ces trois mélanges et fournit les valeurs moyennes i et j , théoriques et expérimentales. La valeur théorique correspond à la moyenne calculée à

partir de la composition molaire des mélanges et la valeur expérimentale est celle extraite des spectres protons présentés figure II.3.

Mél	Composition	Fraction Molaire (%)	Moyennes théoriques		Moyennes expérimentales	
			i	j	i	j
A	C ₈ E ₄	46,9	9,52	4,00	9,55	3,96
	C ₁₀ E ₄	30,3				
	C ₁₂ E ₄	22,8				
B	C ₁₀ E ₁	27,0	10,00	3,45	9,80	3,30
	C ₁₀ E ₂	12,4				
	C ₁₀ E ₃	18,8				
	C ₁₀ E ₄	9,4				
	C ₁₀ E ₅	15,9				
	C ₁₀ E ₆	5,8				
	C ₁₀ E ₈	10,6				
C	C ₈ E ₄	4,2	10,60	4,16	10,42	4,00
	C ₁₀ E ₁	15,4				
	C ₁₀ E ₂	15,9				
	C ₁₀ E ₃	9,7				
	C ₁₀ E ₄	5,8				
	C ₁₀ E ₅	8,7				
	C ₁₀ E ₆	6,9				
	C ₁₀ E ₈	13,0				
	C ₁₂ E ₄	8,1				
	C ₁₂ E ₅	3,7				
	C ₁₂ E ₆	3,5				
	C ₁₆ E ₇	5,2				

Tableau II.2 : Compositions de trois mélanges de C_iE_j monodisperses sélectionnés, avec les valeurs moyennes théoriques et expérimentales C_i et E_j

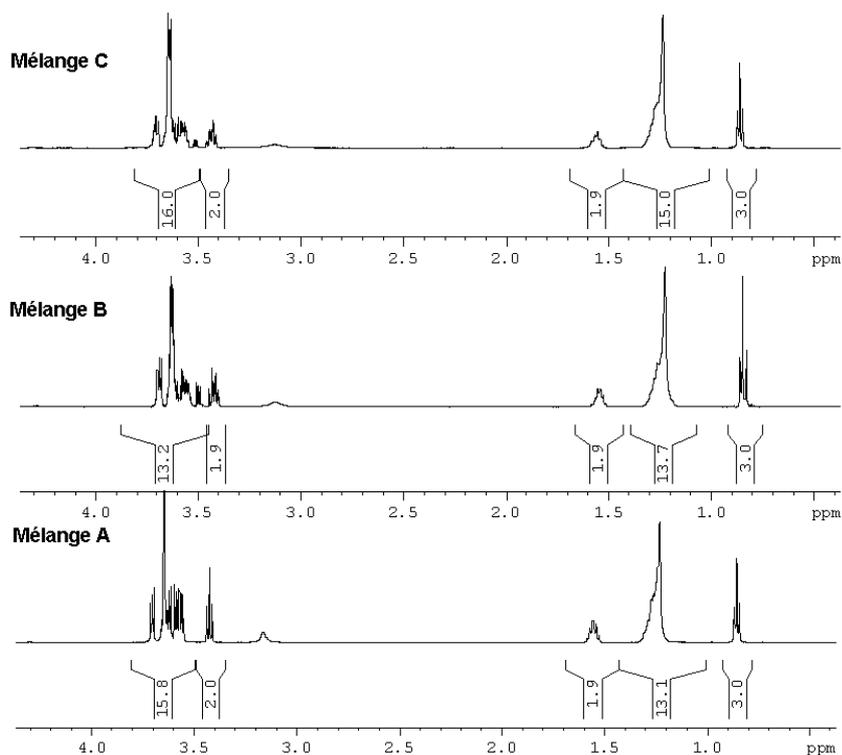


Figure II.3 : Spectres ¹H des mélanges A, B et C présentés dans le tableau II.2. Les spectres ont tous été intégrés de façon similaire en fixant la valeur d'intégration du CH₃ noté ω à 3

Les spectres ^1H de ces trois échantillons possèdent une allure générale similaire. Néanmoins, l'intégration des signaux diffère et est caractéristique du mélange étudié, puisque révélatrice des valeurs moyennes i et j , dépendantes des C_iE_j monodisperses additionnés. Le tableau II.2 met en évidence la fiabilité des valeurs moyennes obtenues à partir d'un simple spectre proton. L'écart relatif entre les valeurs théoriques et expérimentales reste, en effet, inférieur à 2%. Au niveau des chaînes alkyles, les spectres ^1H ne permettent pas de différencier les mélanges, puisque les résonances présentent le même profil d'un spectre à l'autre, cependant certaines informations sur les groupements éthoxylés peuvent être extraites. Il apparaît effectivement dans la zone 3,40-3,60 ppm des signaux différents selon l'échantillon étudié. Afin de mettre en évidence ces caractéristiques, des C_iE_j avec des chaînes éthoxylées de longueurs croissantes ont été additionnés successivement et les spectres protons de ces mélanges enregistrés. De la même façon, des C_iE_j avec des E_j de valeurs décroissantes ont été ajoutés. Les figures II.4.a et II.4.b présentent les zones 3,40-3,60 ppm des spectres ^1H de ces mélanges.

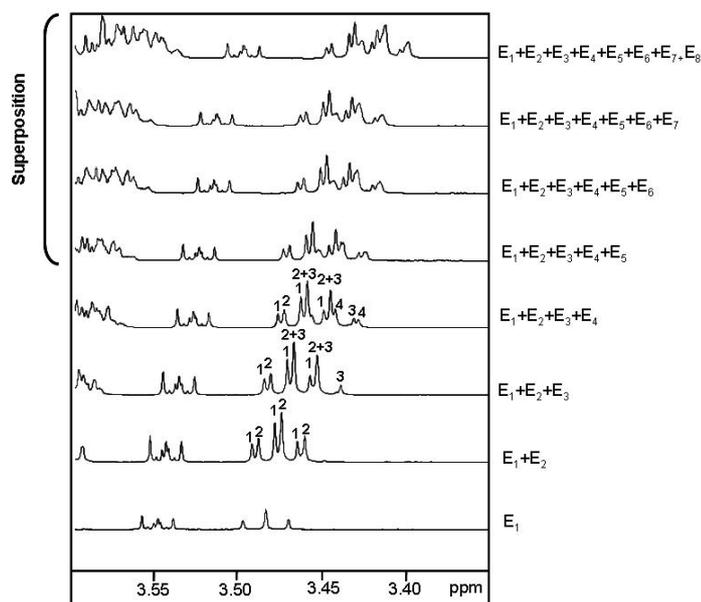


Figure II.4.a : Evolution des spectres ^1H dans la zone 3,40-3,60 ppm pour des mélanges avec des E_j croissants

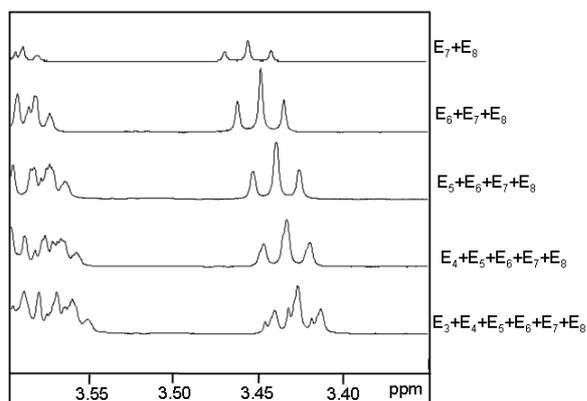


Figure II.4.b : Evolution des spectres ^1H dans la zone 3,40-3,60 ppm pour des mélanges avec des E_j décroissants

Trois points essentiels peuvent être soulignés :

- Le pseudo triplet à 3,55 ppm est caractéristique de E_1 et permet donc sa détection directe.
- Les E_j de E_1 à E_4 sont clairement distinguables, mais au-delà de E_4 , les raies se superposent de manière trop importante pour identifier les E_j de valeurs supérieures.
- Si les E_j présents dans l'échantillon sont de degrés supérieurs à E_3 , ils ne sont pas dissociables et sont superposés sous un unique triplet un peu large entre 3,40 et 3,45 ppm.

La quantification des alcools gras non-éthoxylés peut, elle aussi, être réalisée à partir de simples spectres ^1H , puisque les protons situés en position α d'une chaîne éthoxylée ou d'un groupement alcool ne présentent pas le même déplacement chimique. Ainsi, dans le cas d'alcools gras, le proton α est observé autour de 3,65 ppm alors qu'il est observé entre 3,43 et 3,48 ppm pour les alcools gras éthoxylés. Dans le cas d'un mélange contenant alcools gras éthoxylés et non éthoxylés, le triplet correspondant aux protons α de l'alcool se retrouve donc superposé avec les protons éthoxylés au delà de 3,50 ppm. L'intégration du signal correspondant aux protons α de l'alcool gras éthoxylé sera donc inférieure à 2 (valeur attendue dans le cas d'un échantillon sans alcool, avec la référence en intégration fixée à 3 pour le CH_3 , noté ω); la différence observée permet donc d'accéder à la proportion d'alcool dans le mélange.

2.1.2.2.2 Informations extraites du spectre ^{13}C

Les spectres ^{13}C , de part leur largeur spectrale plus étendue, représentent un outil de choix pour analyser des entités très proches. Ils permettent la différenciation d'homologues au niveau de la chaîne alkyle et au niveau des oxydes d'éthylène. Pour accroître la résolution, le traitement des spectres à été réalisé avec la technique du *zéro-filling* ou technique dite du « remplissage avec des zéros » en français. Cette technique contribue à l'amélioration de la séparation entre raies de fréquences voisines, et consiste à faire suivre par des valeurs numériques nulles les valeurs du signal numérisé avant transformée de Fourier. Pour s'assurer de résultats quantitatifs, une séquence de découplage inverse a été utilisée avec un D_1 de 10 secondes (Cf. partie expérimentale pour le détail). Notons qu'en carbone la précision sur l'intégration des signaux est estimée à 5%. Les mélanges étudiés en proton l'ont également été en carbone. La figure II.5 fournit les spectres carbone des mélanges A et B du tableau II.2, c'est-à-dire des mélanges où seul l'un des paramètres i ou j varie. Les spectres ont été divisés en trois parties et agrandis afin de faciliter l'observation des carbones caractéristiques.

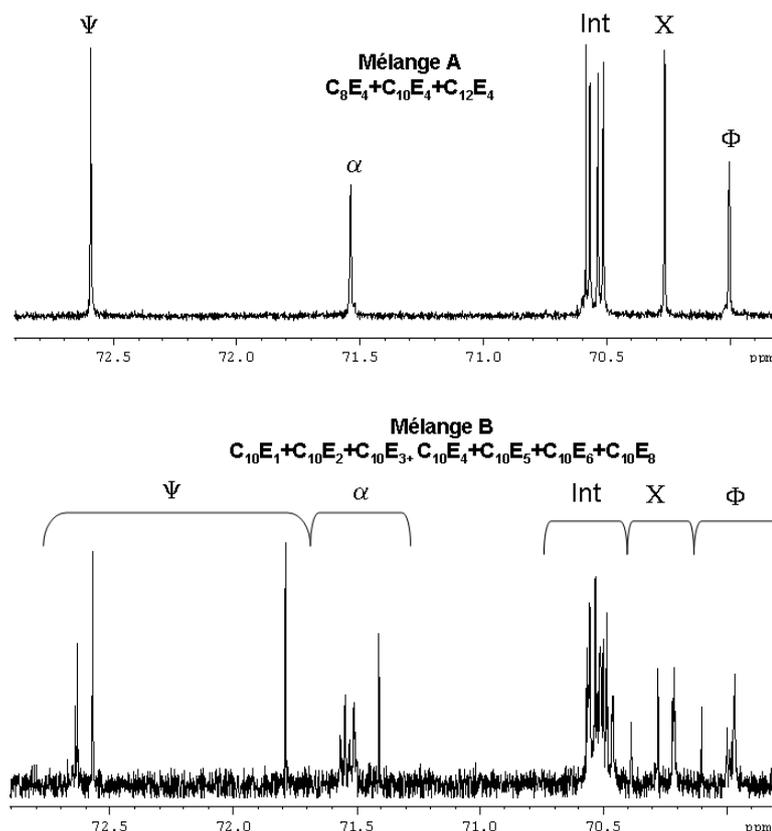


Figure II.5.a : Région 70,0-73,0 ppm des spectres ^{13}C des mélanges A et B avec l'attribution des carbones

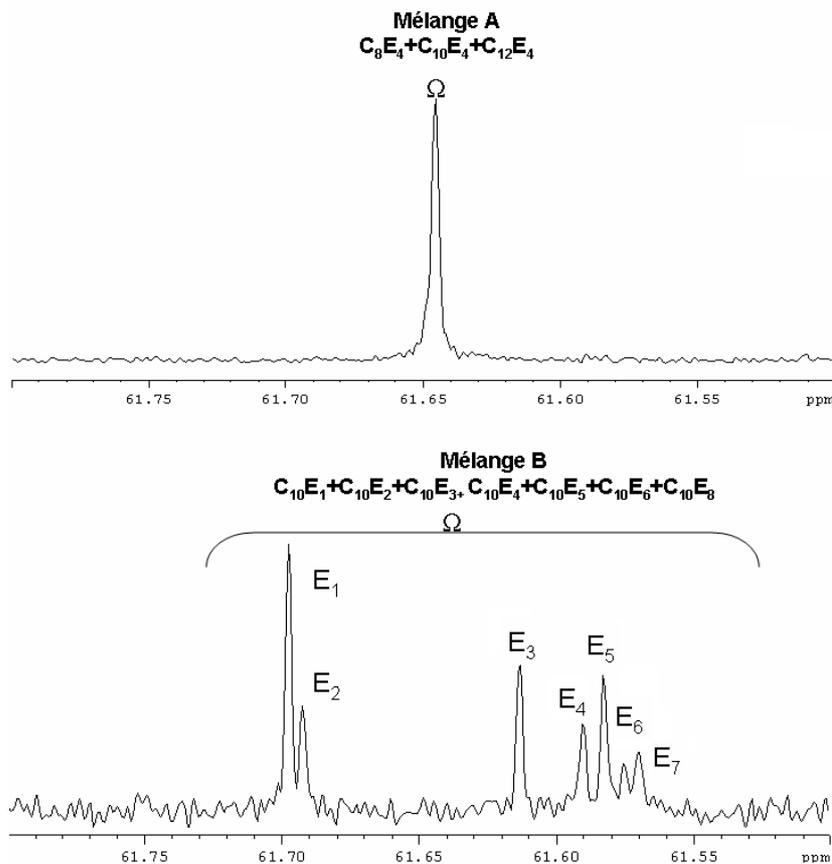


Figure II.5.b : Région 61,5-61,8 ppm des spectres ^{13}C des mélanges A et B avec l'attribution des carbones

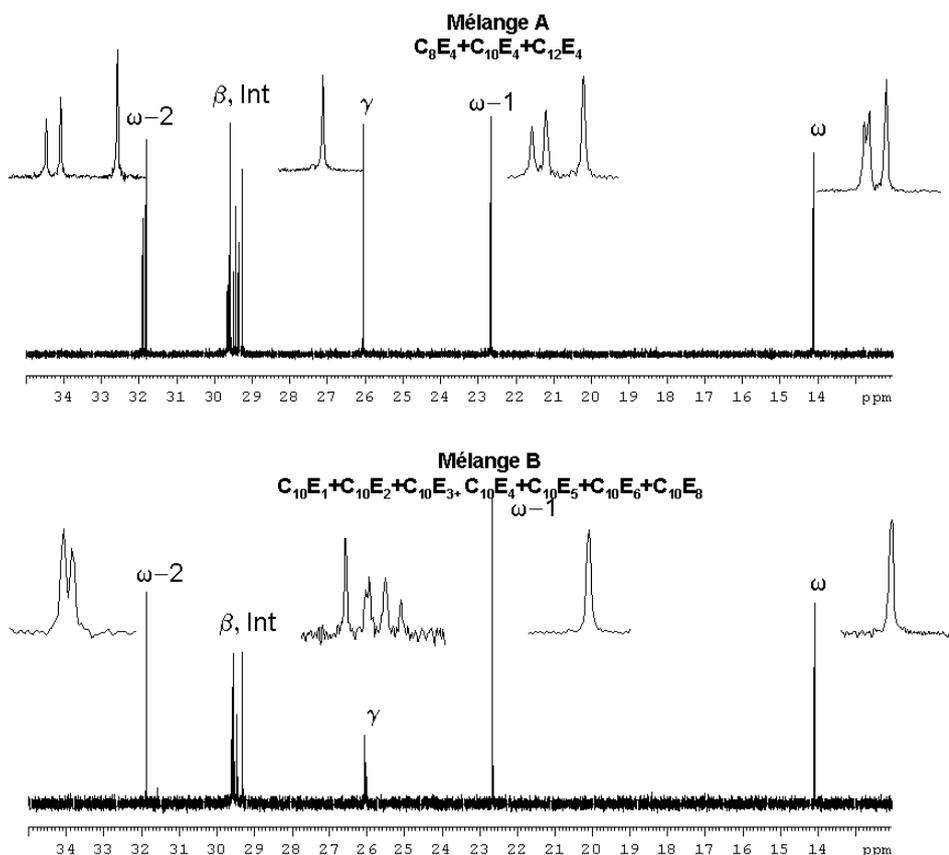


Figure II.5.c : Région 13,5-35,0 ppm des spectres ^{13}C des mélanges A et B avec l'attribution des carbones

Les carbones $\Omega, \Psi, X, \Phi, \alpha$ et γ sont sensibles aux différents degrés d'éthoxylation des composés. Ils montrent en effet une multiplicité dans le cas du mélange B, mélange qui possède des éthoxylats de degrés 1 à 8, alors que dans le cas du mélange A, une unique résonance correspondant à E_4 est observée. A noter que le proton β doit également présenter une multiplicité due à la distribution en éthoxylats, cependant ces résonances sont superposées avec les résonances des différents CH_2 de la chaîne alkyle. Parmi ces différents carbones, le carbone Ω apparaît comme le plus adapté pour visualiser les différents degrés d'éthoxylats : il est effectivement bien isolé et les éthoxylats de degrés croissants sont observés successivement avec des déplacements chimiques décroissants, alors que dans le cas des autres carbones, des superpositions ou des décalages peuvent avoir lieu.

En ce qui concerne les longueurs de chaînes, les carbones $\omega, \omega-1$ et $\omega-2$ sont discriminants. Plusieurs signaux distincts sont observés pour ces trois carbones dans le cas du mélange A, où trois longueurs de chaînes étaient présentes ($\text{C}_8, \text{C}_{10}, \text{C}_{12}$). Ces résultats sont tout à fait cohérents avec la structure même des tensioactifs puisque les carbones situés aux extrémités des groupements éthoxylats sont sensibles aux degrés d'éthoxylation et les carbones proches de l'extrémité de la chaîne alkyle sont sensibles aux nombres de carbone de cette chaîne. Le carbone $\omega-2$ présente deux raies, dans le cas du mélange B. Ces deux signaux peuvent paraître surprenants, puisque seuls des C_iE_j avec une unique longueur de chaîne (C_{10}) ont été utilisés dans ce mélange. Cependant la variété des motifs oxydes d'éthylène présents ($\text{E}_1, \text{E}_2, \text{E}_3, \text{E}_4, \text{E}_5, \text{E}_6, \text{E}_8$) pour cette longueur de chaîne peut influencer les déplacements chimiques de CH_2 même éloignés. Il est facile d'imaginer que le déplacement chimique de CH_2 liés à des motifs courts (E_1 à E_3) et ceux liés à des motifs plus longs (E_4 à E_8) peuvent différer. Ce carbone $\omega-2$ présente d'ailleurs la meilleure résolution pour visualiser les différentes longueurs de

chaînes alkyles, les résonances correspondant aux différentes longueurs de chaînes étant les plus éloignées pour deux longueurs successives (C_8/C_{10} et C_{10}/C_{12}). Il présente donc également une sensibilité aux degrés d'éthoxylation.

Afin d'évaluer la possibilité de distinguer et de prédire la position des signaux pour des chaînes alkyles de longueurs variables, des alcools gras non éthoxylés de différentes longueurs ont été étudiés. Dans ce cas précis, seul le paramètre longueur de chaîne a donc été pris en compte. Les spectres carbone de six alcools gras avec des chaînes paires de C_8 à C_{18} ont été enregistrés et les déplacements chimiques de six carbones spécifiques isolés ont été comparés. Les échantillons ont été préparés en pesant la même quantité d'alcool et en la diluant dans du chloroforme deutéré. Le solvant sert de référence en déplacement chimique, puisque les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions de températures et avec des séquences identiques. La figure II.6 représente les variations des déplacements chimiques pour les six carbones d'intérêt, par rapport au déplacement de l'octanol, choisi comme référence, en fonction du nombre de carbones de l'alcool étudié. Pour tous les carbones étudiés, à l'exception du carbone α , les déplacements chimiques augmentent quand la longueur de la chaîne est augmentée.

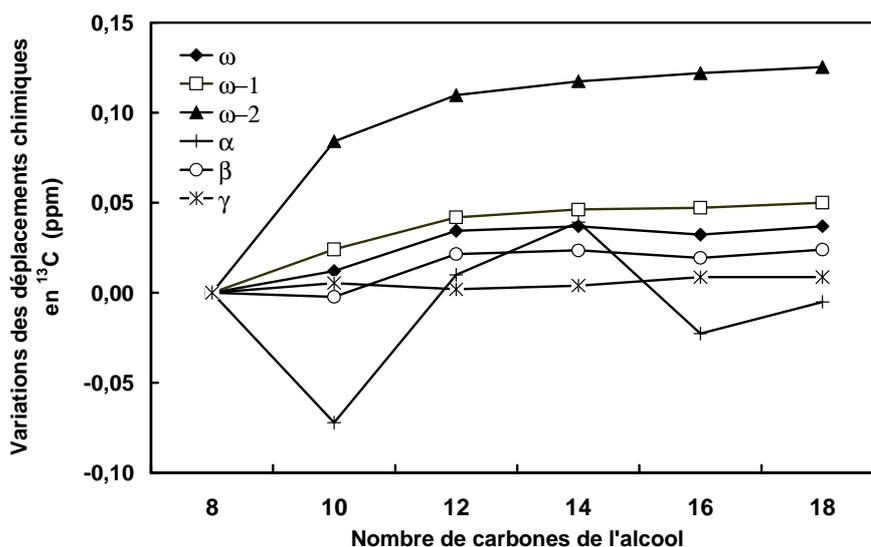


Figure II.6 : Variation des déplacements chimiques ^{13}C , en fonction du nombre de carbone des alcools étudiés, par rapport à l'octanol choisi comme référence

Les différences les plus marquées apparaissent pour les carbones situés à l'opposé du groupement alcool. Le carbone $\omega-2$ est donc confirmé comme étant le plus intéressant en termes de séparation. Notons également que le carbone α ne suit pas la même évolution que les autres carbones, et semble posséder des déplacements chimiques aléatoires. Il est sans doute, de part sa proximité avec l'alcool, plus sensible à des paramètres tels que la concentration, par exemple. La prédiction apparaît finalement difficile étant donné les variations très faibles observées et notamment la diminution de ces variations pour deux longueurs de chaînes successives, avec les chaînes les plus longues, comme cela avait été montré sur les spectres des C_iE_j .

Les carbones $\omega-2$ et Ω ont donc finalement été confirmés comme les carbones les plus discriminants pour détecter les longueurs de chaînes et les différents motifs oxydes d'éthylène, respectivement. Ainsi pour le mélange C (tableau II.2), composé de motifs oxydes d'éthylène variant

de 1 à 8 et possédant des longueurs de chaînes en C₈, C₁₀, C₁₂ et C₁₆, ces zones d'intérêt ont été étudiées en détail, et les différentes résonances observées intégrées, afin d'évaluer le caractère quantitatif des spectres ¹³C. La figure II.7 présente les zones des carbones ω-2 et Ω pour ce mélange. Au niveau du carbone Ω, il est possible de distinguer les motifs oxydes d'éthylène de E₁ à E₆; au-delà de E₆, la résolution est trop faible et tous les E_j supérieurs ou égaux à E₇ sont superposés et observés sous la forme d'un seul signal (dans ce mélange précis, le signal regroupe E₇ et E₈).

Pour les variations de longueurs de chaînes, il est possible d'observer au niveau du carbone ω-2, différents signaux correspondant aux longueurs de chaînes C₈, C₁₀, C₁₂ et C₁₆. La chaîne C₁₀ présente deux signaux très proches, conséquence des différents degrés d'éthoxylation. C'est en effet pour cette longueur de chaîne, dans le mélange C, que les degrés des différents oxydes d'éthylène varient le plus, de 1 à 8. Il apparaît également clairement sur la figure II.6 qu'avec des longueurs de chaînes croissantes, il devient difficile d'obtenir des signaux résolus et distincts. Pour le carbone ω-2, qui offre pourtant la meilleure séparation de signaux, la différence entre les déplacements chimiques des signaux de deux longueurs de chaînes successives (C₈/C₁₀, puis C₁₀/C₁₂ et enfin C₁₂/C₁₆) diminue progressivement. Comme pour les différents degrés d'éthoxylation, il est envisageable qu'au delà d'une certaine valeur (C₁₈ ou C₂₀), il soit difficile de distinguer ces longueurs de chaînes.

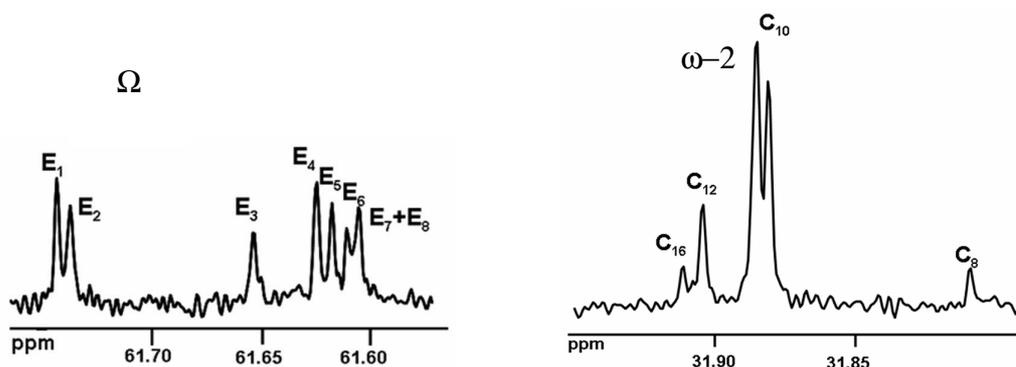


Figure II.7 : Régions des carbones Ω et ω-2 des spectres ¹³C du mélange C dont la composition est donnée dans le tableau II.2

En termes de quantification, le tableau II.3 présente la comparaison des valeurs théoriques et expérimentales obtenues pour le mélange C. Le graphique sur la figure II.8 représente la droite de corrélation entre ces valeurs, avec un coefficient R² égal à 0,99. Cette figure montre la précision des résultats. La différence la plus importante observée, entre les valeurs expérimentales et théoriques, correspond aux degrés d'éthoxylation les plus élevés (E₇ + E₈). Il est fort probable dans ce cas, que la superposition des résonances diminue la précision des intégrations réalisées. Précisons ici que les spectres ont également été traités par déconvolution et que des résultats similaires ont été obtenus.

	Valeurs théoriques % Molaire	Valeurs expérimentales % Molaire
E ₁	15,4	15,3
E ₂	15,9	15,6
E ₃	9,7	10,4
E ₄	18,0	18,1
E ₅	12,4	13,9
E ₆	10,4	10,1
E ₇	5,2	16,6
E ₈	13,0	
C ₈	4,2	4,9
C ₁₀	75,4	74,1
C ₁₂	15,2	15,5
C ₁₆	5,2	5,5

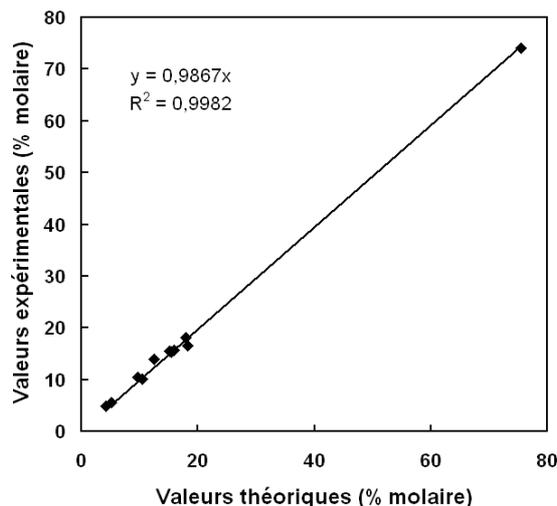


Tableau II.3 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des distributions en éthoxylats et en longueurs de chaînes pour le mélange C

Figure II.8 : Droite de corrélations représentant les valeurs expérimentales obtenues par RMN en fonction des valeurs théoriques données dans le tableau II.3

Les spectres ¹³C, tout comme les spectres ¹H, permettent de détecter et de quantifier la proportion d'alcool libre (non réagi). Le carbone noté α d'un alcool gras présente un déplacement chimique bien distinct, de même que les carbones notés β et γ. Le spectre carbone 13 d'un mélange composé de C₁₀E₀, C₁₀E₃, C₁₀E₄ et C₁₀E₆ est présenté figure II.9 et illustre ces différences de déplacements chimiques.

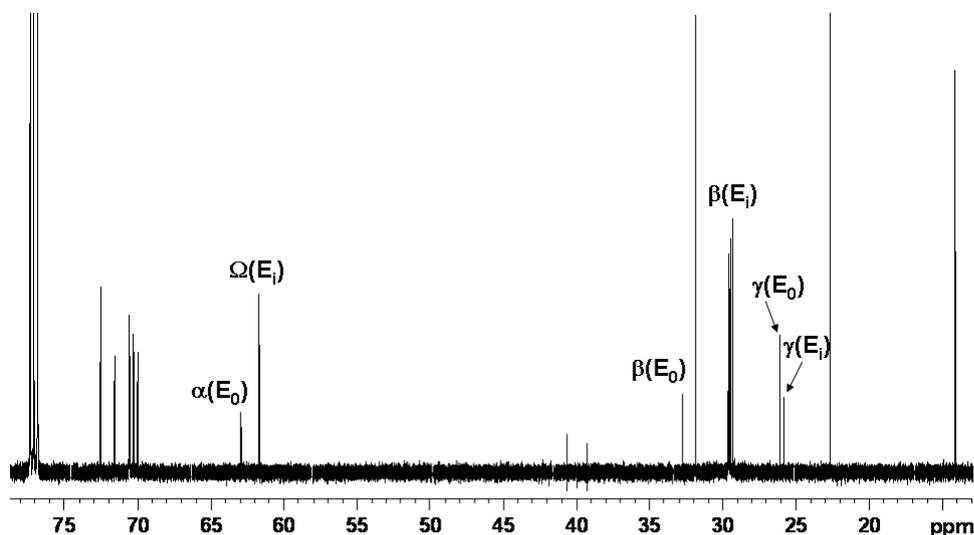


Figure II.9 : Spectre ¹³C d'un mélange C₁₀E₀, C₁₀E₃, C₁₀E₄ et C₁₀E₆. Les annotations E₀ et E_i correspondent aux alcools libres et aux alcools éthoxylés respectivement.

Un dernier point concerne la présence éventuelle d'oligomères d'oxydes d'éthylène libres. Produits secondaires de la réaction de polycondensation des oxydes d'éthylène avec les alcools gras, ils peuvent être présents dans certains tensioactifs industriels. Afin de vérifier cette hypothèse, les spectres ¹H et ¹³C de trois polyoxydes d'éthylène ont été enregistrés : l'oxyde de di-éthylène, l'oxyde de tri-éthylène, et l'oxyde de tétra-éthylène. Les spectres ¹H n'apparaissent pas adaptés pour la

distinction de ces composés, puisque leurs déplacements chimiques sont similaires à ceux des groupements éthoxylés des C_iE_j (Cf. tableau II.4); en carbone, par contre, certains signaux distinctifs peuvent être observés et permettront donc de vérifier l'éventuelle présence de ce type de composés dans des mélanges commerciaux, grâce aux résonances voisines de 72,5 ppm.

	Spectres 1H - δ (ppm)	Spectres ^{13}C - δ (ppm)
E_2	3,62 (t) - 3,77 (t)	72,35 - 61,63
E_3	3,60 (t) - 3,68 (s) - 3,73 (t)	72,75 - 70,30 - 70,49
E_4	3,60-3,72 (m)	72,94 - 70,52 - 70,00 - 61,31

Tableau II.4 : Déplacements chimiques obtenus en proton et carbone pour les polyoxydes d'éthylène libres E_2 , E_3 et E_4 dans $CDCl_3$

2.1.2.2 Conclusions

L'étude détaillée des spectres proton et carbone de mélanges préparés à partir de C_iE_j monodisperses a permis la mise en place d'une démarche efficace pour l'étude de mélanges de C_iE_j . Des paramètres importants pour leur caractérisation peuvent en effet être extraits de ces spectres, néanmoins certaines limites apparaissent, notamment pour la caractérisation des distributions en éthoxylats de degrés élevés (>7).

La RMN se révèle un outil performant pour une caractérisation rapide des longueurs de chaînes moyennes et du degré moyen d'éthoxylation ainsi que pour la quantification d'alcool libre fournis par un simple spectre proton, enregistré en quelques minutes. Si une caractérisation des distributions est nécessaire, le spectre carbone permet d'obtenir des informations sur les degrés d'éthoxylation de E_1 à E_8 et pour des longueurs de chaînes inférieures à C_{18} . Dans ce cas, selon la concentration de l'échantillon, il est possible d'obtenir l'information en moins d'une heure. Le tableau II.5 résume les informations apportées respectivement par les spectres 1H et ^{13}C .

Spectre 1H	Spectre ^{13}C
Valeurs moyennes de i et j	Distribution en longueur de chaîne (C_8 à C_{16})
Détection et quantification de E_1	Distribution en éthoxylat (E_1 à E_7 - E_8)
Détection de E_i de E_1 à E_4	Détection et quantification d'alcool libre
Détection et quantification d'alcool libre	Détection et quantification de polyoxydes d'éthylène libres

Tableau II.5 : Informations extraites des spectres 1H et ^{13}C pour l'étude de mélange de C_iE_j

La suite de ce chapitre illustre l'utilisation de ces expériences pour la caractérisation de tensioactifs commerciaux. Le cas du Brij 30, tensioactif largement utilisé dans de nombreuses formules a été examiné en détail : une comparaison avec des résultats obtenus par chromatographie gazeuse sera présentée. Enfin, la comparaison de deux tensioactifs de grade *narrow-range* et *broad-range* sera détaillée, avec en complément, la caractérisation des branchements présents sur les chaînes alkyles de ces deux tensioactifs et réalisée à l'aide de corrélations bidimensionnelles de type HSQC-DEPT, HSQC-TOCSY et HMBC.

2.2.3 Applications à la caractérisation de solutions commerciales

2.2.3.1 Cas du Brij 30

Le Brij 30 est un tensioactif commercial, de formule moyenne $C_{12}E_4$, qui présente pourtant des caractéristiques qui diffèrent de celles du $C_{12}E_4$ pur. A titre d'exemples, on peut citer le point de trouble, les diagrammes binaires et ternaires, la présence de cristaux liquides. Son analyse s'avère donc extrêmement importante. Les spectres 1H et ^{13}C enregistrés ont permis de déterminer une forte proportion d'alcool libre (18% molaire). Les valeurs moyennes i et j , déterminées à partir du spectre proton conduisent à la formule $C_{12,5}E_{3,9}$.

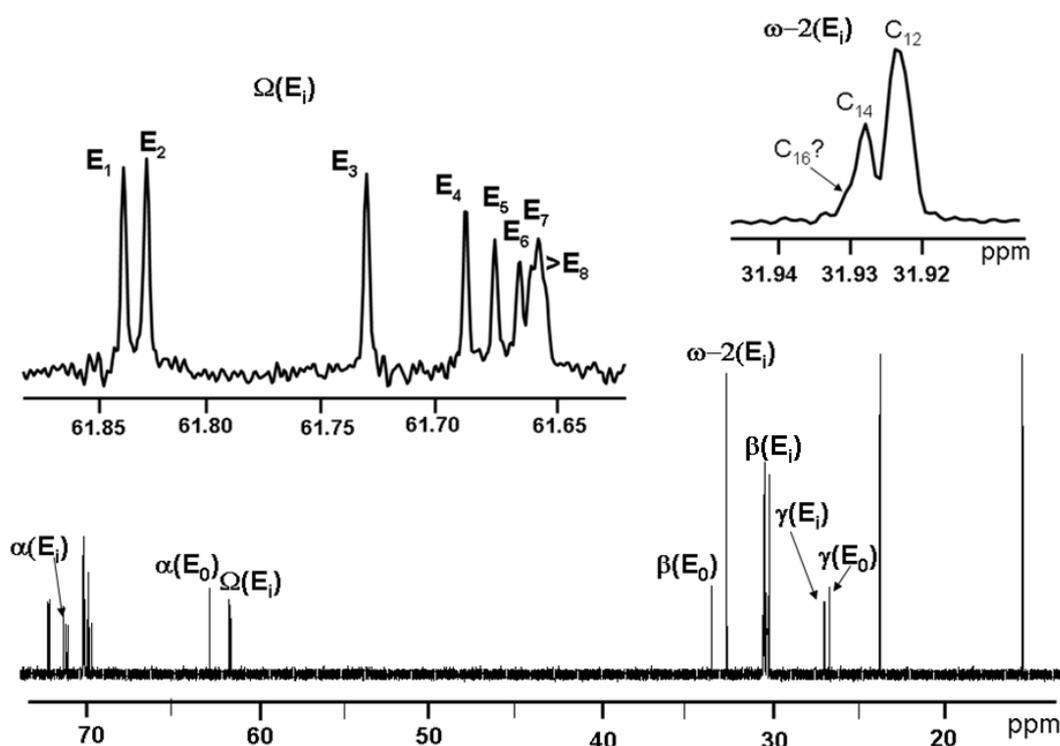


Figure II.10 : Spectre ^{13}C du Brij 30 dans $CDCl_3$ avec agrandissements des zones correspondant aux carbones Ω et $\omega-2$

Le spectre ^{13}C présenté sur la figure II.10 a permis de déterminer la distribution en groupements éthoxylés et celle des chaînes alkyles. Deux longueurs de chaînes apparaissent distinctement, les chaînes C_{12} et C_{14} . De plus, l'épaule observé sur le second signal suggère la présence de chaînes en C_{16} . Les résonances correspondant aux différents degrés d'éthoxylation et aux longueurs de chaînes ont été intégrées afin d'estimer la proportion de chaque entité. L'histogramme présenté en figure II.11 illustre la distribution en éthoxylats. Ainsi des groupements éthoxylés de E_1 à E_6 ont été différenciés. Ensuite, tous les E_j supérieurs ou égaux à E_7 sont regroupés sous le même signal. La distribution possède un maximum en E_2 (si l'on ne tient pas compte de l'alcool libre) et diminue progressivement jusqu'à E_7 . La forte proportion de E_j supérieurs ou égaux à 7 suggère la présence de nombreux motifs oxydes d'éthylène de degrés élevés.

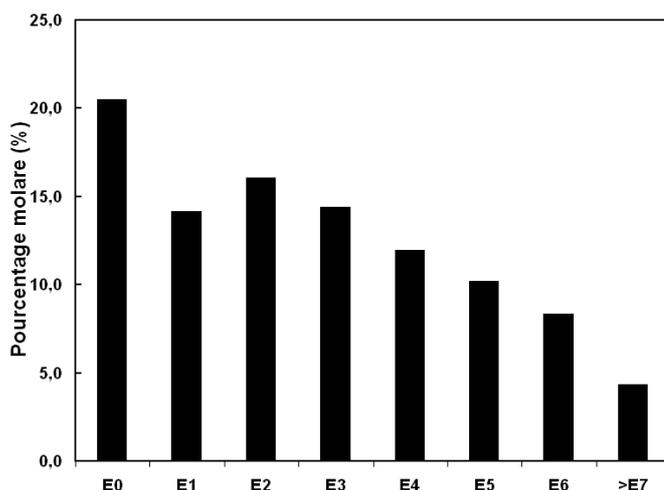


Figure II.11 : Distribution en oxydes d'éthylène, déterminée à partir du spectre ^{13}C du Brij 30 (pourcentage molaire)

Ces résultats sont en adéquation avec ceux présentés dans l'étude d'Asmussen et *al.*^[105] Ces derniers avaient mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse à haute température et détection par émission atomique une distribution des éthoxylats de E_1 à E_{16} , pour le Brij 30, après une dérivation spécifique des échantillons permettant la mesure de traces d'oxygène et de silicium. De même, trois longueurs de chaînes C_{12} , C_{14} et C_{16} avaient été détectées dans cette étude. Enfin, aucune résonance pouvant correspondre à des oligomères d'oxydes d'éthylène libres n'a été détectée. Des E_j de E_1 à E_4 ont été ajoutés et les résonances observées sur les spectres n'ont pas montré de correspondance avec les signaux Brij 30.

Rappelons ici que la RMN, contrairement à la chromatographie gazeuse, ne permet pas de relier longueurs de chaîne et degrés d'éthoxylation, mais permet uniquement de caractériser les longueurs de chaînes et les groupements éthoxylés présents dans l'échantillon, indépendamment les uns des autres. Néanmoins l'avantage de la RMN réside dans la rapidité de réalisation des expériences et dans le fait qu'elle ne nécessite pas de composés standards pour une calibration et donc pour obtenir des résultats quantitatifs. Cependant, pour confirmer les résultats obtenus par RMN, des analyses GC avec une détection par FID (Flame Ionization Detector) ont été réalisées sur le même échantillon de Brij 30. Cette étude chromatographique a permis de détecter :

- des composés de longueurs C_{16} avec des groupements éthoxylés E_0 à E_6 ,
- des composés en C_{14} avec des groupements éthoxylés de E_0 à E_7 ,
- des composés en C_{12} avec des groupements éthoxylés de E_0 à E_8 .

Les pics ont été attribués grâce à l'injection de composés références disponibles et par comparaison avec les données fournies dans la littérature.^[18] La composition massique de l'échantillon a été évaluée en intégrant les aires des pics. La réponse FID est en première approximation proportionnelle à la quantité d'échantillon injecté, cependant elle est également sensible aux types de composés présents et va donc différer d'un composé à un autre. En toute rigueur, il faut déterminer le coefficient de réponse du détecteur pour chaque composé, ce qui est impossible dans notre cas, puisque nous ne disposons pas de tous les échantillons purs. Cependant, en injectant des mélanges connus de C_iE_j disponibles en C_{10} , C_{12} , C_{14} et C_{16} , avec des nombres d'éthoxylats variant de 0 à 8, il a été constaté que le facteur de réponse du détecteur est peu sensible à la longueur de chaîne alkyle i et

varie de façon quasi linéaire avec le nombre d'éthoxylats j , sur cette gamme de valeur. Suite à ces observations, un facteur de correction a donc été introduit pour le calcul des aires des pics en fonction du nombre d'éthoxylats j de l'espèce. Les données massiques ont ensuite été converties en données molaires pour être comparées aux données RMN. En considérant les approximations réalisées pour la quantification en GC, les valeurs doivent être considérées à $\pm 1\%$. (Cf. partie expérimentale) Le tableau II.6 regroupe les résultats obtenus avec les deux techniques. La droite de corrélation obtenue est présentée sur la figure II.12, possède un R^2 de 0,99 ; elle souligne l'adéquation des résultats obtenus avec les deux techniques. Notons cependant quelques écarts plus marqués pour les valeurs de longueurs de chaînes, où la RMN distingue difficilement les trois longueurs de chaînes.

	Pourcentage molaire	
	Données GC	Données RMN
E ₀	18,7	20,5
E ₁	12,6	14,2
E ₂	14,0	16,1
E ₃	14,4	14,4
E ₄	12,8	11,9
E ₅	10,4	10,2
E ₆	8,5	8,3
> E ₇	5,6	4,4
C ₁₂	73,0	68,8
C ₁₄	23,6	
C ₁₆	3,4	

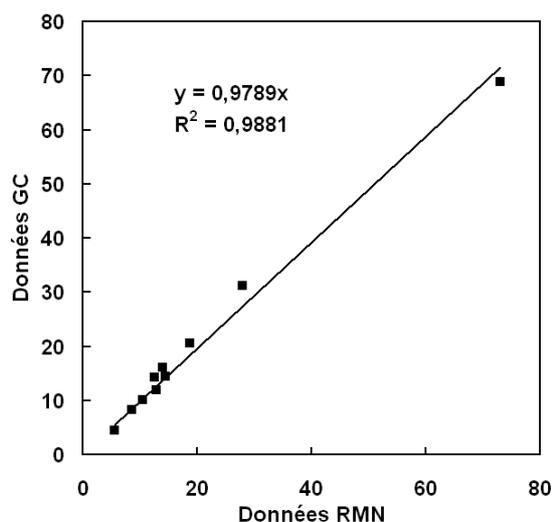


Tableau II.6 : Distributions en oxydes d'éthylène et en longueurs de chaînes du Brij 30 obtenues par chromatographie gazeuse et par RMN ¹³C

Figure II.12 : Droite de corrélation représentant les valeurs obtenues par RMN en fonction des valeurs obtenues par chromatographie gazeuse

2.2.3.2 Tensioactifs de grade narrow-range et broad-range

Le dernier exemple d'application de cette étude concerne deux tensioactifs commerciaux (Bérol) de formule générale C₉₋₁₁E₄, l'un vendu sous le grade *narrow-range* et l'autre sous celui de *broad-range*, afin de mettre en évidence la capacité de la RMN à distinguer ces deux types d'échantillon. Le grade *narrow-range* correspond au grade le plus cher, puisque normalement la distribution en éthoxylat est plus fine pour cette gamme de tensioactif.

Comme pour les échantillons analysés précédemment, les spectres ¹H ont permis la détermination de la longueur de chaîne moyenne ainsi que du degré d'éthoxylation moyen. Pour les deux tensioactifs, la formule moyenne C₁₀E₄ a été déterminée. Dans le cas précis de cette étude, l'analyse des spectres proton a également permis de souligner la présence de branchements sur les chaînes alkyles, pour les deux tensioactifs. L'étude des branchements est détaillée dans le paragraphe suivant. Les deux tensioactifs présentent en effet la même formule générale et le même indice de branchement. Ce sont donc les distributions en éthoxylat qui se sont révélées discriminantes dans le

cas de ces deux échantillons, et qui semblent expliquer les écarts de prix appliqués. Les longueurs de chaînes observées sont, elles, identiques (trois longueurs, C₉-C₁₀-C₁₁). La figure II.13 présente les distributions des groupements éthoxylés pour les deux échantillons. L'échantillon de grade *narrow-range* est caractérisé par une distribution centrée sur E₄, une faible proportion d'alcool libre et une faible proportion de E_j supérieurs ou égaux à E₈. L'échantillon *broad-range* est caractérisé par une distribution beaucoup plus dispersée, une forte proportion d'alcool libre ($\approx 20\%$) et une proportion de E_j supérieurs ou égaux à E₈ très élevée, suggérant ici encore, un grand nombre de groupements éthoxylats de degrés élevés. De même que pour le Brij 30, aucun signal ne pouvant correspondre à des oligomères d'oxydes d'éthylène n'a été détecté.

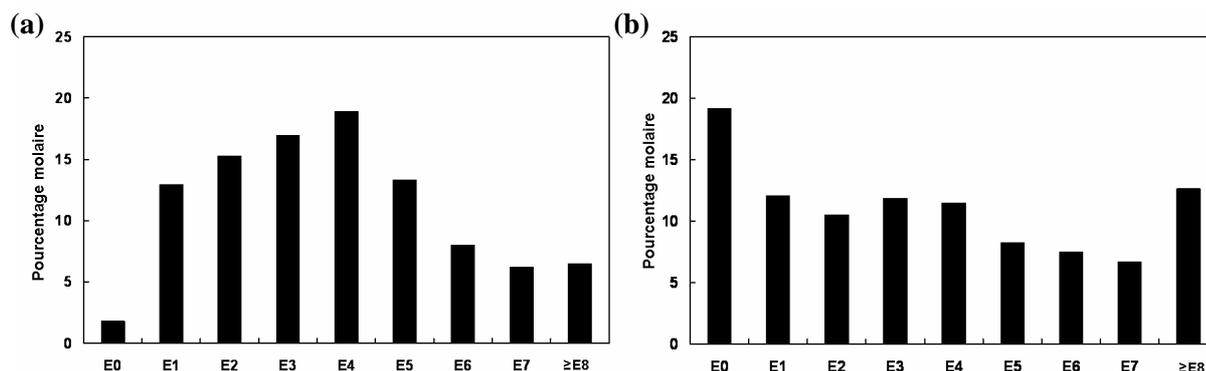


Figure II.13 : Distributions en éthoxylats des Bérol de grade *narrow-range* (a) et de grade *broad-range* (b)

Le spectre carbone 13 est donc confirmé dans cette étude comme l'outil de choix pour la différenciation d'échantillon de type *narrow-range* et *broad-range*, puisque les profils de distribution obtenus par l'enregistrement d'un spectre ¹³C permettent une discrimination rapide.

2.2.3.3 Caractérisation des chaînes ramifiées : HSQC, HMBC et TOCSY

Outre la caractérisation des longueurs de chaînes et des degrés d'éthoxylation, la RMN grâce à des corrélations 2D permet l'élucidation des branchements susceptibles d'être présents sur les chaînes alkyles. Dans un premier temps, un simple spectre proton permet la détection de branchements sur les chaînes alkyles ainsi que la mesure de l'indice de branchement (I.B.). L'intégration des signaux distinctifs de cette chaîne alkyle et notamment la comparaison des valeurs d'intégrations des protons notés ω et β permettent le calcul de cet indice. En effet, dans le cas d'un système non branché, le rapport des intégrations β/ω est égal à 2/3 (en fixant la valeur d'intégration de β à 2), si ce rapport est inférieur, cela indique la présence de branchements. L'indice de branchement peut alors être calculé grâce à l'équation II.1 :

$$(Valeur\ d'intégration\ de\ H_{\omega-3})/3 = IB \quad (II.1)$$

Pour les deux échantillons étudiés, l'indice de branchement a été évalué à 36 % (pourcentage molaire). Cependant comme l'a souligné Van d'Huyven^[17] dans son étude, cet indice de branchement ne représente qu'une valeur moyenne et ne permet pas d'élucider la structure de ces derniers. Les différents types de branchements présents sur les chaînes alkyles ont donc pu être identifiés à l'aide de

différentes corrélations bidimensionnelles : HSQC-DEPT, HSQC-TOCSY, et HMBC. Des branchements de type méthyl (CH_3 -), éthyl ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -) et propyl ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -) ont été détectés en position β sur la chaîne alkyle des échantillons de Bérol des deux grades. La séquence HSQC-DEPT permet de relier les protons et les carbones qui les portent, en distinguant les CH/CH_3 des CH_2 . L'HMBC permet de visualiser les corrélations longues distances au travers d'hétéroatomes, et l'HSQC-TOCSY permet de retrouver les familles de chaînes reliées scalairement. La démarche utilisée pour la caractérisation des branchements a donc été la suivante :

- La carte HSQC-DEPT a, dans un premier temps, permis d'identifier les carbones tertiaires, caractéristiques de branchements sur une chaîne (repérés avec une flèche sur la figure II.14). Six taches de corrélations ont été détectées, correspondant à six types de branchements.
- Ensuite, la carte HSQC-TOCSY (Figure I.15) a permis de relier ces carbones tertiaires aux CH_2 équivalents ou non équivalents situés en position α des groupements éthoxylés. L'observation de CH_2 inequivalents en position α , vus par un carbone tertiaire, indique la présence en position β , d'un branchement CH_3 , puisque le carbone tertiaire est alors asymétrique. (La corrélation avec un CH_3 est confirmée sur la carte HMBC). L'observation d'un CH_2 équivalent indique la présence d'un branchement de type éthyl ou propyl. Dans ce cas, le carbone est toujours asymétrique, mais la différence entre les quatre groupements est plus faible, et le caractère inequivalent du CH_2 en position α est perdu.
- La distinction des branchements sur des alcools gras éthoxylés, des branchements situés sur les alcools non réagis est possible grâce à la carte HMBC. En effet dans le cas d'alcool gras éthoxylés une tache de corrélation est observée entre le CH_2 α et les CH_2 éthoxylés Φ . Par ailleurs, le branchement de type CH_3 peut également être confirmé par la carte HMBC, les CH_2 α étant vus par un CH_3 dans ce cas.
- Enfin la distinction entre les groupements éthyl et propyl a été réalisée à l'aide des données fournies dans la littérature.^[18]

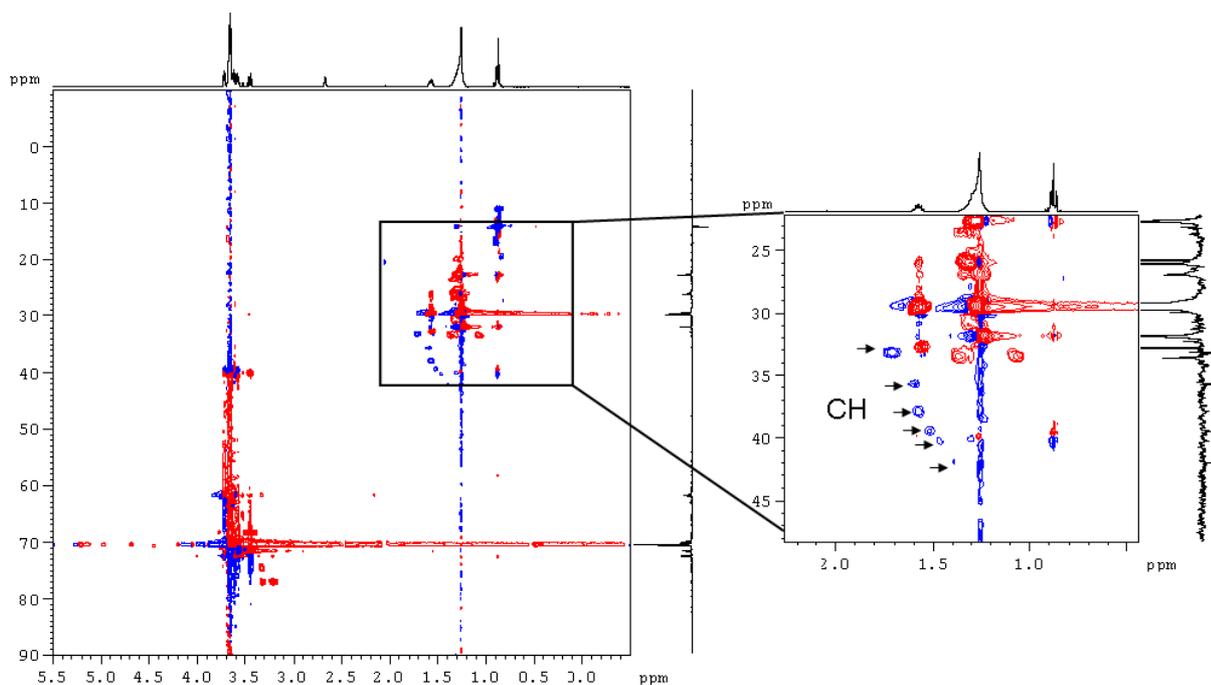


Figure II.14 : Carte HSQC-DEPT du Bérol de grade *narrow-range*

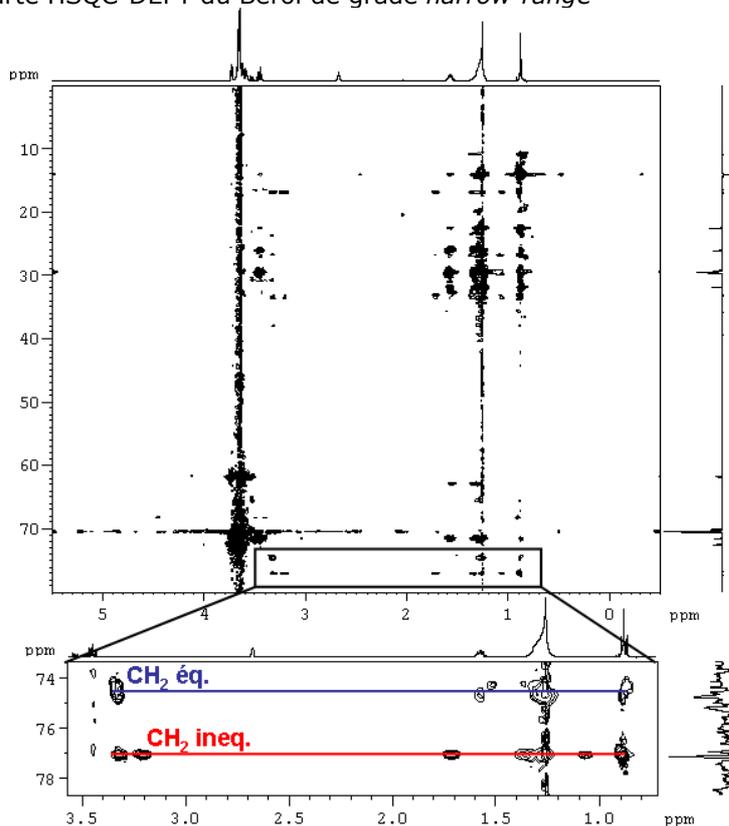


Figure II.15 : Carte HSQC-TOCSY du Bérol de grade *narrow-range*

Finalement le spectre DEPT-135 présenté ci-dessous résume l'attribution des différents branchements caractérisés. Yang et *al.*^[18], dans leur étude, avait identifié le même type de branchements sur des échantillons de Synprol commerciaux, ils avaient également détecté des branchements en position γ .

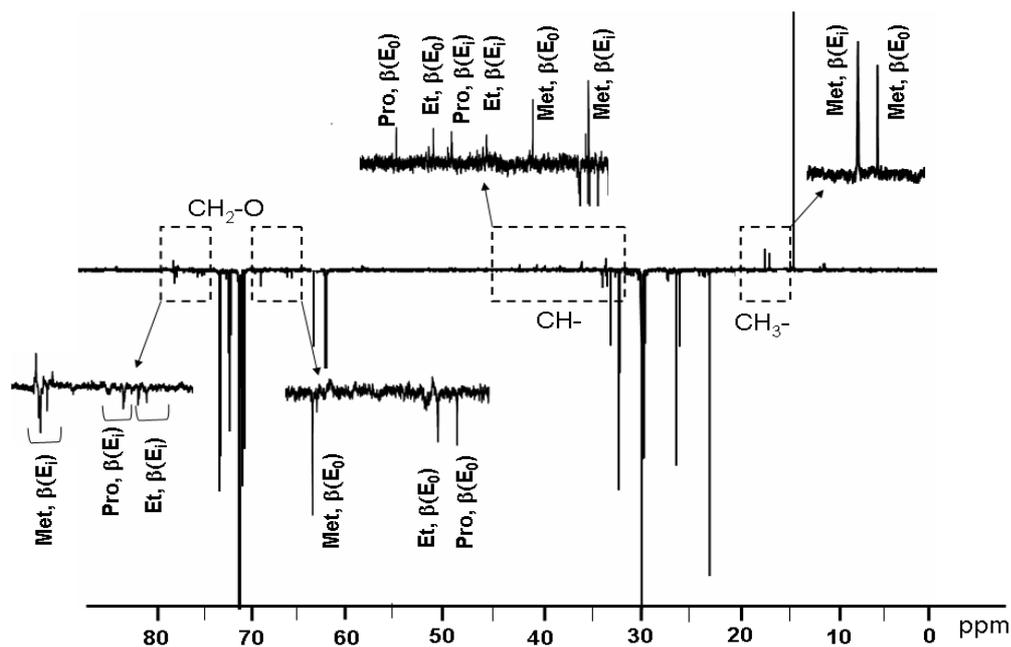


Figure II.16 : Spectre DEPT 135 du Bérol de grade *narrow-range*

Ainsi cette étude portant sur deux échantillons de Bérol de deux grades différents a permis de mettre en évidence des valeurs moyennes i et j identiques pour les deux tensioactifs, les mêmes types de branchements (méthyl, éthyl et propyl) en position β de la chaîne alkyle et un pourcentage d'indice de branchement identique. La différence majeure concerne donc la distribution en éthoxylat ainsi que la proportion d'alcool libre contenue dans les deux échantillons. Ces tensioactifs sont probablement synthétisés avec les mêmes alcools gras synthétiques de départ, puisqu'ils présentent les mêmes branchements mais c'est le choix de la synthèse et de la méthode de purification qui conduisent à des distributions en éthoxylats différentes, et donc plus large dans le cas du tensioactif de grade *broad-range*.

2.2.4 Conclusions

Dans cette étude, la RMN s'est révélée très performante pour la caractérisation de mélanges de tensioactifs de type C_iE_j , fournissant les valeurs moyennes et la distribution en longueurs de chaîne et en éthoxylats jusqu'à C_{18} et E_7/E_8 , respectivement. Par ailleurs, les proportions d'alcool libre ou d'oxyde d'éthylène libre peuvent être quantifiées. La méthodologie développée à partir de mélanges de C_iE_j monodisperses a été appliquée à l'étude de différents tensioactifs commerciaux. Une attention toute particulière a été portée à la caractérisation du Brij 30. Une comparaison des données obtenues par RMN avec des résultats obtenus par chromatographie gazeuse a mis en évidence la concordance des deux techniques. Une comparaison de deux tensioactifs de grade *narrow-range* et *broad-range* a également été réalisée. La RMN permet une visualisation rapide de la distribution en éthoxylats et donc la discrimination d'échantillons commerciaux de ce type. Elle se révèle donc très efficace pour le contrôle qualité, par exemple de différents lots.

Même si la RMN ne permet pas de distinguer chaque homologue (c'est-à-dire de relier longueurs de chaîne et nombre de groupements éthoxylés), elle possède néanmoins de nombreux avantages par rapport aux techniques chromatographiques :

- Elle ne nécessite aucun prétraitement de l'échantillon, par exemple pour favoriser la volatilisation des composés (GC) ou pour permettre des détections UV (HPLC).
- Aucune calibration avec des échantillons de référence n'est nécessaire, puisque la RMN est quantitative. Une intégration ou une déconvolution des spectres permet de quantifier les espèces présentes.
- C'est une technique non invasive qui permet une ré-utilisation des échantillons pour d'autres analyses.
- Les échantillons complexes de tensioactifs commerciaux, synthétisés à partir d'alcools synthétiques, possédant des ramifications peuvent être caractérisés en détail à l'aide de corrélations bidimensionnelles de type TOCSY, HSQC-TOCSY, etc., alors qu'en GC ou HPLC, des échantillons de références seront une fois encore indispensables.

2.2. Etude de mélanges terpéniques par DOSY : séparation virtuelle de terpènes en fonction de leur longueur

2.2.1 Caractéristiques des composés terpéniques

Les terpènes correspondent à une classe d'hydrocarbures, produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères. Ils sont parmi les composants majeurs de la résine et de l'essence de térébenthine. Le squelette carboné des terpènes est constitué d'unités d'isoprène (C_5H_8), reliées les unes aux autres. Ces squelettes peuvent être arrangés de façon linéaire ou former des cycles. Les terpènes sont classés en fonction du nombre entier, n , d'unités penta-carbonées (C_5) ramifiées qui les constituent. Différentes catégories peuvent ainsi être différenciées (Figures II.17) :

- Les monoterpènes (C_{10} et $n=2$). Ce sont les plus communs. Ils ont pour formule brute $C_{10}H_{16}$ et comptent de nombreux isomères. On peut citer l' α et le β -pinène ou encore le limonène.
- Les sesquiterpènes (C_{15} et $n=3$), comme le farnésène ou le caryophyllène.
- Les diterpènes (C_{20} et $n=4$), par exemple le cambrène ou le taxadiène.
- Les triterpènes (C_{30} et $n=6$), comme le squalène.
- Les tétraterpènes (C_{40} et $n=8$), par exemple le β carotène.

Les terpènes présentent deux propriétés fondamentales. Ils ont des propriétés odoriférantes et du fait de l'alternance de simples et doubles liaisons de leur structure, ils interagissent avec la lumière.

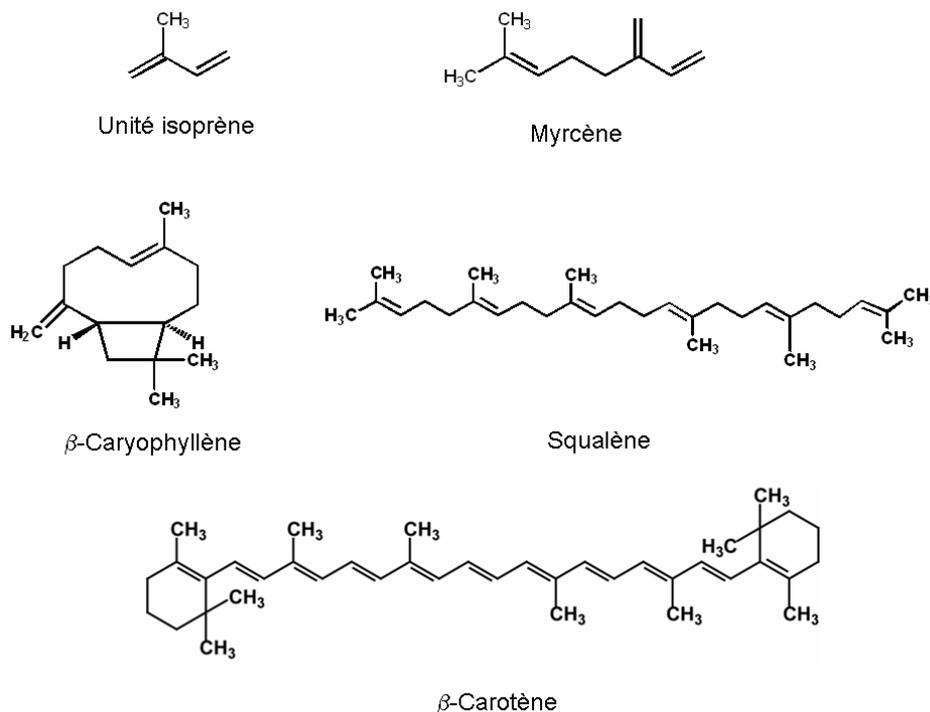


Figure II.17 : Structures de l'unité isoprène et des terpènes étudiés

Les terpénoïdes forment une classe large et diverse de composés organiques que l'on rencontre dans la nature, similaires aux terpènes, dérivant d'unités isoprène à cinq carbones assemblées et modifiées de milliers de façons. Les terpénoïdes des plantes sont très utilisés en raison de leurs qualités aromatiques. Les terpénoïdes contribuent au parfum de l'eucalyptus, au goût de la cannelle, du

clou de girofle et du gingembre. Parmi les terpénoïdes connus, peuvent être cités le citral, le menthol, ou encore le camphre.

Les huiles essentielles sont constituées de centaines de composants, la plupart appartenant à la famille des terpènes ou des terpénoïdes. L'étude et la caractérisation d'échantillons aussi complexes ou encore le classement de ces huiles en fonction de leur origine géographique, suscitent un grand intérêt. De nombreuses études analytiques ont donc été publiées. Dans la plupart de ces études, des techniques chromatographiques couplées à de la spectrométrie de masse et des études olfactométriques^[109, 110] ont été décrites. Par ailleurs, les RMN du ¹H et du ¹³C ont été utilisées en complément de ces techniques chromatographiques, soit après séparation des constituants du mélange, pour une élucidation structurale,^[111] soit au moyen de programmes automatisés de reconnaissance de spectres, particulièrement en ¹³C.^[30] L'analyse de données et la chimiométrie ont également été largement utilisées dans ce type d'étude, précisément quand de nombreux échantillons doivent être comparés afin d'observer les variations dans leur composition.^[112] La chromatographie bidimensionnelle GC*GC apparaît également comme un outil prometteur, puisque l'analyse d'huile essentielle de citrus a récemment montré une séparation des terpénoïdes qui la composent en fonction de leur longueur de chaînes mais aussi de leur fonction chimique. Ainsi des sesquiterpènes hydrocarbonés ont pu être distingués des monoterpènes de types esters, alcools ou aldéhyde.^[113]

L'objectif de cette étude est d'évaluer la contribution des expériences DOSY pour la caractérisation de systèmes constitués de composés terpéniques. Afin d'apprécier les apports et les limites de cette technique, une méthodologie en trois temps a été appliquée :

- l'étude des composés purs avec la détermination de leur coefficient de diffusion
- l'étude de mélanges synthétiques, réalisés à partir de composés purs
- l'application à l'étude d'échantillons complexes « réels »

2.2.2 Différenciation par DOSY de terpènes de longueurs différentes

2.2.2.1 Etude de terpènes « purs »

Dans un premier temps, des échantillons de terpènes « purs » ont été étudiés par RMN du proton et par DOSY dans du chloroforme deutéré. Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques principales de ces terpènes.

Noms	Formule Brute	Longueur de chaîne	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	densité	D (μm ² .s ⁻¹)
Myrcène	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀	136,23	0,794	1450
Caryophyllène	C ₁₅ H ₂₄	C ₁₅	204,36	0,794	1080
Squalène	C ₃₀ H ₅₀	C ₃₀	410,71	0,855	650
β-Carotène	C ₄₀ H ₅₆	C ₄₀	536,89		570

Tableau II.7 : Caractéristiques des composés terpéniques « purs » étudiés. Les valeurs de D ont été déterminées sur les cartes DOSY présentées dans la suite de ce chapitre.

Les spectres ^1H des quatre molécules sont donnés en figure II.18. Pour le caryophyllène et le β -carotène, ces spectres mettent en évidence la présence d'isomères, de très nombreux signaux étant observés, alors que pour le squalène, le spectre est extrêmement simple, du fait des nombreuses symétries de sa structure.

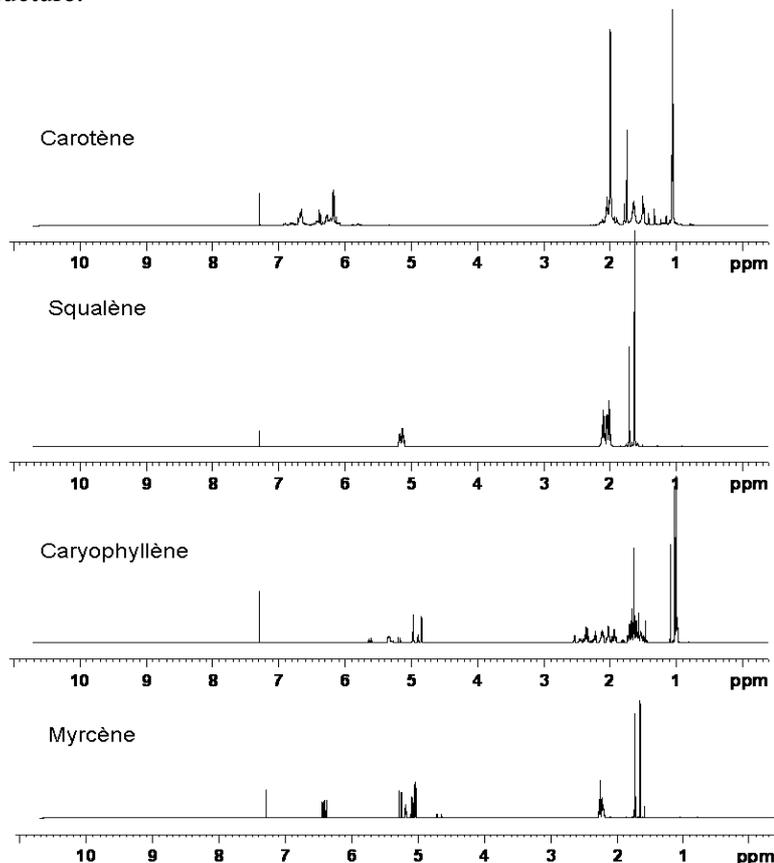


Figure II.18 : Spectres ^1H des différents terpènes étudiés

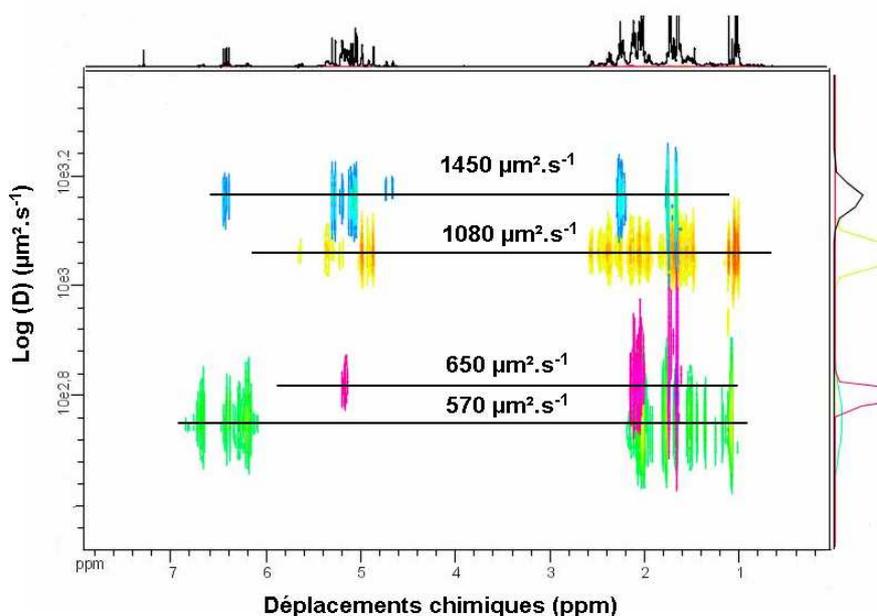


Figure II.19 : Superposition des cartes DOSY des différents terpènes étudiés

La figure II.19 illustre les cartes DOSY superposées des quatre terpènes étudiés. Les coefficients de diffusion de chaque terpène dans le chloroforme ont été relevés par lecture directe sur la carte 2D et sont regroupés dans le tableau II.7. Cette carte 2D souligne l'intérêt de l'expérience

DOSY pour l'étude de mélanges, permettant à priori, une séparation virtuelle des composés en fonction de leur coefficient de diffusion et donc ici de leur poids moléculaire. Il apparaît, en effet, possible d'après cette superposition de séparer des terpènes de longueurs C₁₀, C₁₅, C₃₀ et C₄₀ en fonction de leur coefficient de diffusion respectif. La suite de ce chapitre concerne donc l'application de ces expériences DOSY à l'étude de mélanges synthétiques de terpènes purs.

2.2.2.2 Etude de mélanges synthétiques de terpènes purs

Plusieurs mélanges synthétiques ont été réalisés afin de déterminer les limites de l'expérience DOSY pour l'étude ce type d'échantillons. Dans un premier temps, des mélanges binaires ont été préparés :

- myrcène - β -carotène myrcène - squalène myrcène - caryophyllène

Puis un mélange ternaire et le mélange des quatre terpènes étudiés précédemment ont été réalisés :

- myrcène - caryophyllène – qualène myrcène – caryophyllène – squalène - β -carotène

Les cartes DOSY 2D sont données en figure II.20, les spectres ¹H de chaque mélange sont présentés sur la partie supérieure de chaque carte.

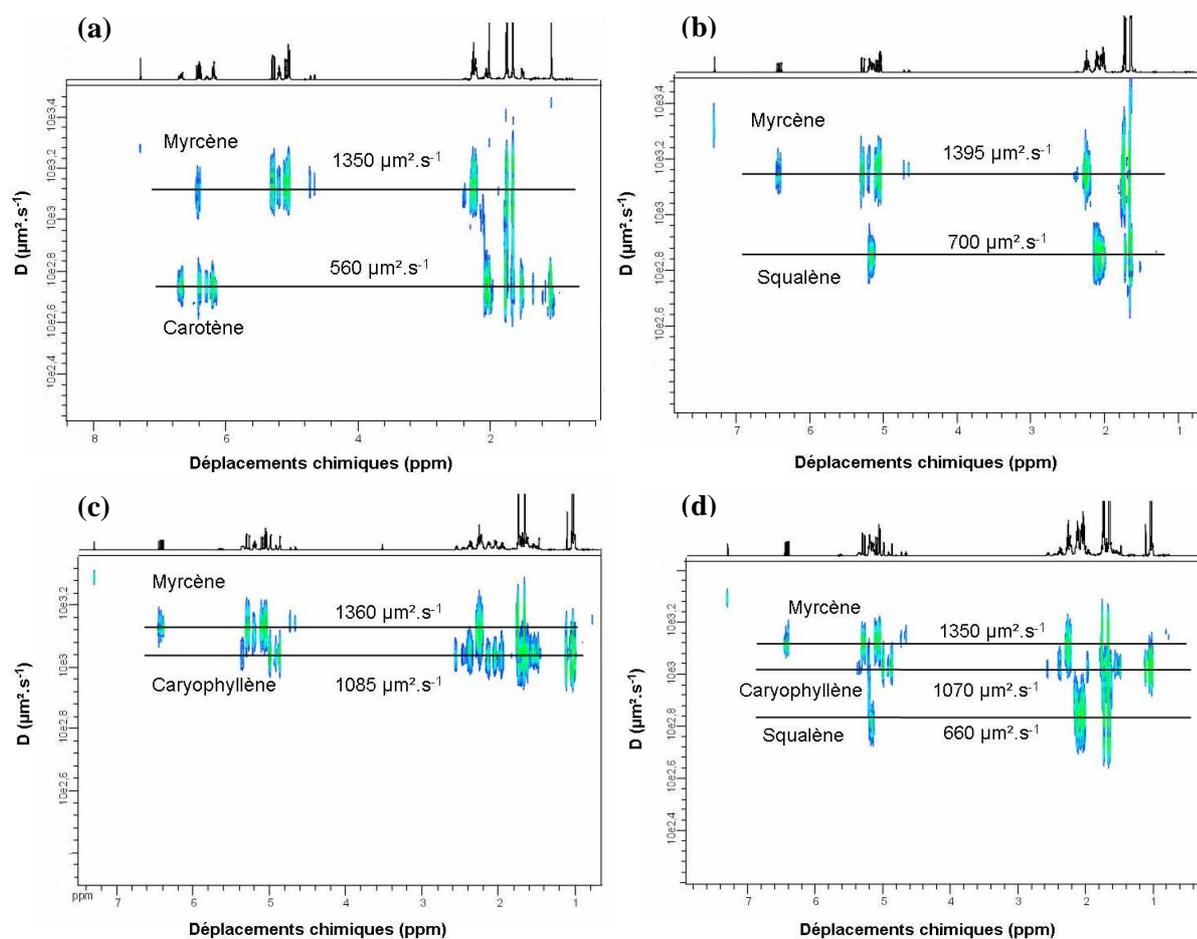


Figure II.20 : Cartes DOSY des mélanges myrcène - β -carotène (a), myrcène - squalène (b), myrcène - caryophyllène (c), myrcène - caryophyllène - squalène (d)

Sur les quatre cartes, les différentes espèces sont séparées virtuellement, puisque des séries de taches, correspondant aux déplacements chimiques de chaque composé, sont alignées et observées à des coefficients de diffusion distincts.

Pour le mélange de quatre terpènes, il est préférable d'observer la carte DOSY à deux niveaux d'intensité. En effet, sur la figure II.21.a, le myrcène, le caryophyllène et le squalène sont clairement distingués et quelques taches correspondant aux déplacements chimiques du β -carotène sont observées. En augmentant l'intensité, les autres taches correspondant au β -carotène apparaissent. (Figure II.21.b). Cependant parallèlement, dans la zone 1,5-2,5 ppm, la superposition des signaux s'intensifie et il devient alors difficile de distinguer chaque composé. Ainsi, pour ces quatre composés, une séparation virtuelle en fonction de leur coefficient de diffusion respectif est possible, mais l'étude d'un mélange constitué de nombreuses espèces avec des poids moléculaires proches semble difficile, excepté si le déplacement chimique de chaque espèce est suffisamment différent des autres pour faciliter l'observation.

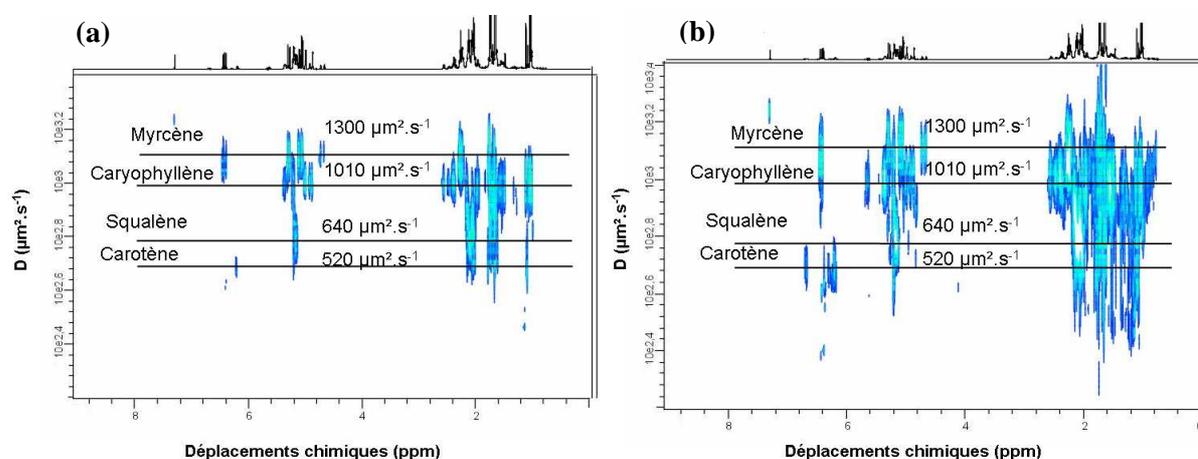


Figure II.21 : Carte DOSY du mélange myrcène – caryophyllène - squalène- β -carotène, à faible intensité (a) et forte intensité (b)

Notons que les coefficients de diffusion mesurés en mélange sont très proches de ceux obtenus pour les composés seuls, en solution. Les différences observées, c'est-à-dire des valeurs légèrement plus faibles dans le cas de mélange, peuvent être expliquées par une viscosité supérieure. Il est, par ailleurs, intéressant de constater que les expériences DOSY sont souvent utilisées dans le cadre de mélanges où des molécules de poids très différents sont présentes, ou dans le cas de mélanges composés d'agrégats, ou de polymère, et des molécules de petites tailles. Ainsi la séparation virtuelle est d'autant plus aisée que les poids moléculaires mis en jeu sont très différents. Ici nous avons cherché à évaluer les limites du DOSY pour des mélanges de molécules « libres » en solution, qui possèdent des poids moléculaires variant au maximum de 1 à 4 ($M_{\beta\text{-carotène}} = 4 * M_{\text{Myrcène}}$). Dans ces mélanges synthétiques il a été possible de distinguer des composés de longueurs C_{10} et C_{15} (Myrcène – Caryophyllène), dont les masses molaires diffèrent de moins d'un facteur 2, avec des coefficients de diffusion différant d'environ $300 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Le logiciel « notebook » utilisé pour le traitement du DOSY offre la possibilité d'extraire le spectre proton correspondant à un coefficient de diffusion donné. Ainsi, pour les mélanges avec trois (figure II.22) et quatre terpènes (figure II.23), les pseudos spectres proton correspondant aux différents coefficients de diffusion repérés sur les cartes DOSY, ont été extraits. Afin d'apprécier la concordance

de ces pseudos spectres extraits avec les spectres protons des produits purs, enregistrés dans CDCl_3 ; ils ont été comparés deux à deux.

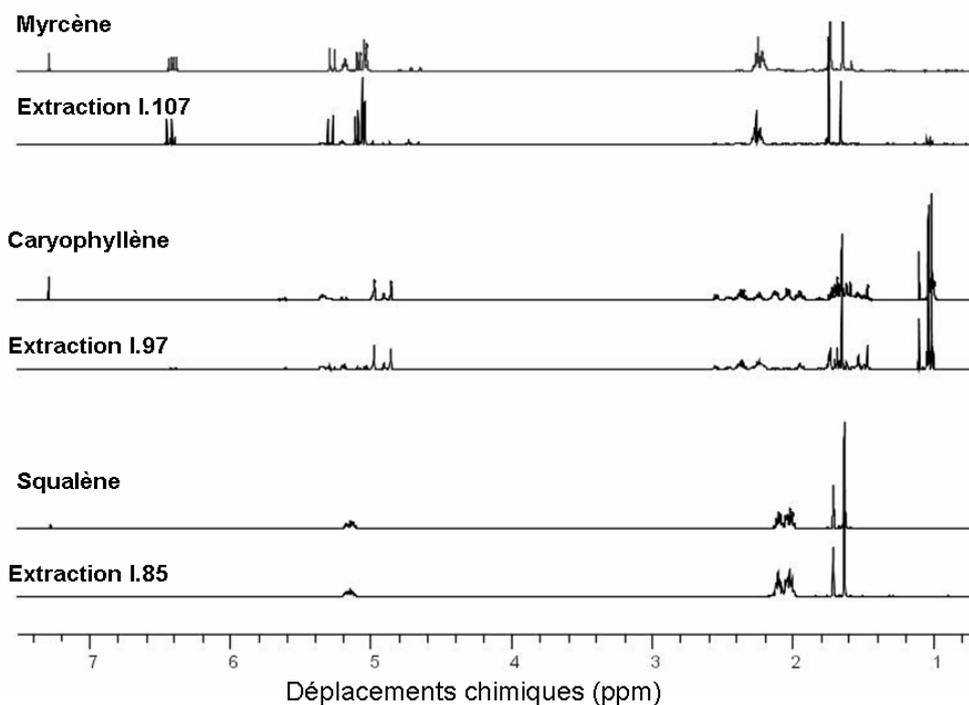


Figure II.22 : Comparaison des « pseudos » spectres extraits de la carte DOSY du mélange de trois terpènes avec les spectres ^1H des produits purs. Les lignes notées I.107, I.97 et I.85 sont les lignes de la carte DOSY correspondant aux coefficients de diffusion (1350 , 1070 et $660 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lesquels les extractions ont été réalisées.

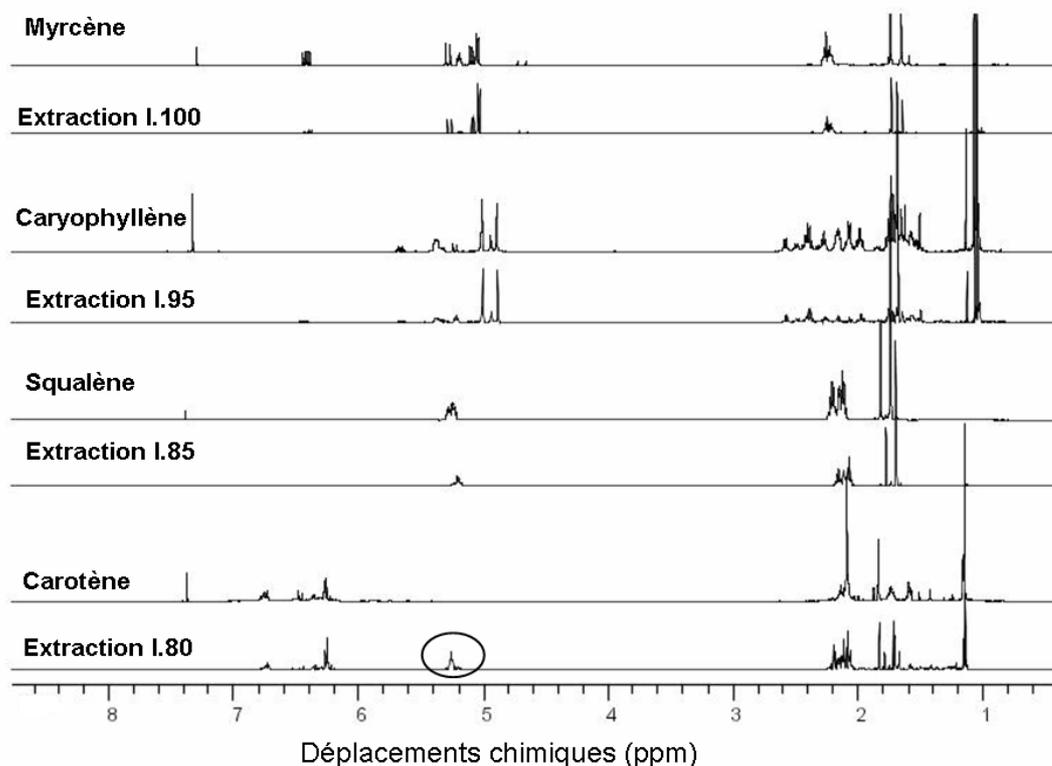


Figure II.23 : Comparaison des « pseudos » spectres extraits de la carte DOSY du mélange de quatre terpènes avec les spectres ^1H des produits purs. Les lignes notées I.100, I.95 et I.85 et I.80 sont les lignes de la carte DOSY correspondant aux coefficients de diffusion (1300 , 1010 , 640 et $520 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lesquels les extractions ont été réalisées.

Les résultats sont remarquables, puisque les pseudos spectres obtenus présentent des résonances similaires aux spectres protons des produits purs. Seules quelques différences sont observées, elles révèlent d'ailleurs les limites de telles expériences: par exemple, l'extraction du spectre correspondant au β -carotène met en évidence un signal intense appartenant au squalène à 5,22 ppm sur la figure II.22 (Cerclé sur la figure II.23). Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène. D'une part le β -carotène est présent en plus faible concentration dans le mélange que le squalène, les taches associées à ces déplacements chimiques sur la carte DOSY sont donc moins intenses. Il est donc nécessaire d'observer la carte DOSY à des intensités plus importantes. De ce fait, les taches correspondant au β -carotène sont visibles, mais parallèlement cela entraîne un élargissement des taches correspondant aux autres composés, qui s'étalent. Lors de l'extraction, du spectre correspondant au coefficient de diffusion du β -carotène, une partie des taches correspondant au squalène est donc également détectée. D'autre part, les coefficients de diffusion du squalène et du β -carotène ne diffèrent que d'une valeur voisine de $100 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Il est donc plus difficile d'extraire les déplacements chimiques de l'une ou l'autre des espèces indépendamment de l'autre.

Néanmoins, de façon générale, les spectres extraits donnent une très bonne idée de l'allure générale du spectre de la molécule en question. Ainsi dans l'étude de mélange complexe avec de nombreuses superpositions de signaux, il est envisageable de comparer ces pseudos spectres extraits à des banques de données afin de faciliter l'identification de composés présents dans le mélange.

2.2.3 Application à l'étude d'échantillons complexes d'origine industrielle

2.2.3.1 Quelques informations sur les échantillons étudiés

Plusieurs échantillons nous ont été fournis par la société DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques, Dax, FRANCE) :

- de l'huile essentielle de térébenthine,
- deux huiles notées M et MESM, qui correspondent à des fonds de distillation de l'essence de térébenthine,
- et une résine appelée colophane de gemme.

La figure II.24 présente l'origine des différents produits fournis par la société DRT. Ce schéma a été reproduit à partir de celui présenté sur le site internet de la DRT. (<http://www.drt.fr/fr/produits.html>)

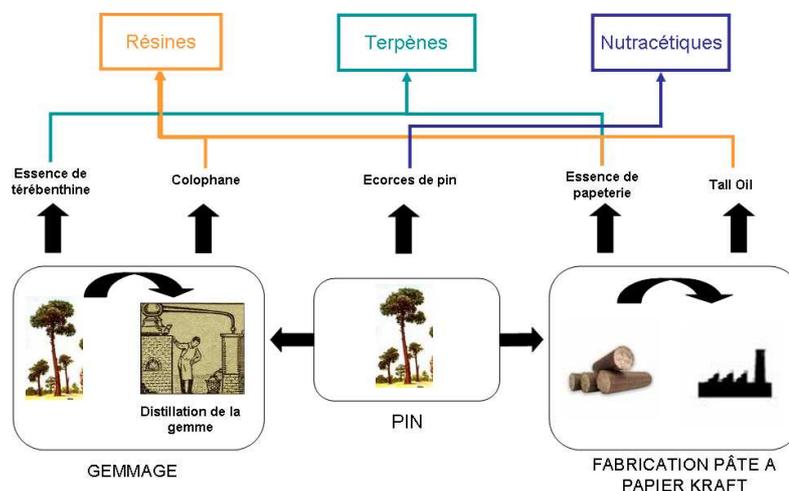


Figure II.24: Origine des échantillons fournis par la société DRT

a) *Essence de térébenthine*

L'essence de térébenthine est riche en hydrocarbures terpéniques, notamment en α - et β -pinène. Elle dégage l'odeur caractéristique du pin.

b) *Huile M et huile MSEM*

Les deux huiles M et MSEM correspondent à des fonds de distillation de l'essence de térébenthine. Si l'essence est d'origine pure gemme (obtenue par le procédé classique traditionnel dit "gemmaage du pin"), l'huile M est obtenue. Si l'essence est d'origine papeterie (sous-produit de condensation obtenue au niveau de la délignification des copeaux de bois), l'huile MSEM est obtenue. Chimiquement, les compositions, particulièrement en sesquiterpènes, sont identiques. De part son origine papetière, l'huile MSEM présente des caractéristiques olfactives (taux de soufre 1%) qui la rendent impropre à une utilisation de type parfumerie, aussi est-elle tout simplement brûlée ou utilisée en mélange pour la flottation des minerais. Ces huiles sont quand même des mélanges assez complexes. Elles contiennent encore environ 40% d'hydrocarbures terpéniques (type pinènes, dipentènes, paracymènes) et 60% de sesquiterpènes (longifolène 20%, caryophyllène 30%), d'alcools terpéniques (terpinéol) et même d'éthers de type estragole ou anéthole.

c) *Colophane de gemme*

Il s'agit de colophanes (mélange d'acides résiniques de type abiétique, $C_{20}H_{30}O_2$) d'origine gemme (de la même façon, on trouve une colophane d'origine papetière appelée Colophane de *tall oil*). A priori, il y a environ 90% d'acides résiniques et donc 10% de produits de type esters ou rétènes, et si la colophane a été mal épuisée lors de la distillation, il est possible d'obtenir jusqu'à 10% de têtes (terpènes, sesquiterpènes).

2.2.3.2 Résultats et discussion

Pour chaque échantillon, des spectres 1H et ^{13}C , ainsi qu'une carte DOSY ont été enregistrés dans $CDCl_3$.

2.2.3.2.1 Essence de térébenthine

Les spectres 1H et ^{13}C de l'échantillon d'essence de térébenthine ont été comparés aux spectres de l' α - et du β -pinène purs (Cf. figure II.25.a et II.25.b) puisque cette dernière est en grande majorité constituée de ces deux monoterpènes (principalement de l' α -pinène, en fait). Sur le spectre carbone, il est donc logique de retrouver les signaux correspondant à ces deux terpènes. Quelques pics très peu intenses, correspondant à d'autres molécules et non identifiés sont également détectés. Il est important de garder à l'esprit que la sensibilité en RMN est assez faible, et surtout que la dynamique de concentration est un problème majeur. Ainsi il est tout à fait possible que de nombreux constituants en concentrations faibles par rapport à l' α - et au β -pinène n'aient pas été détectés.

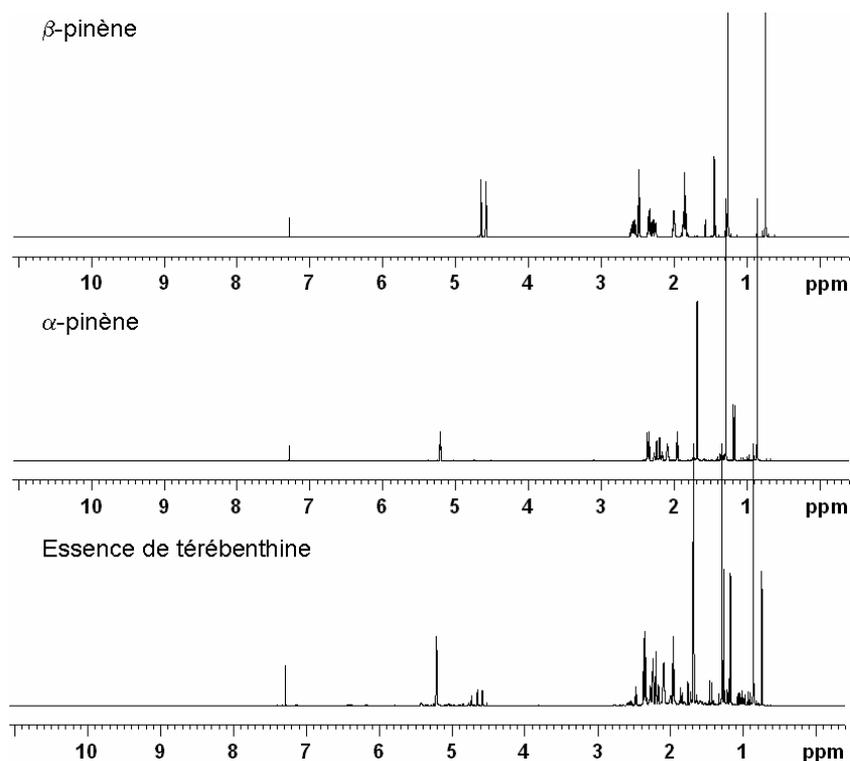


Figure II.25.a : Spectres ^1H de l'essence de térébenthine, de l' α et du β -pinène enregistrés dans CDCl_3

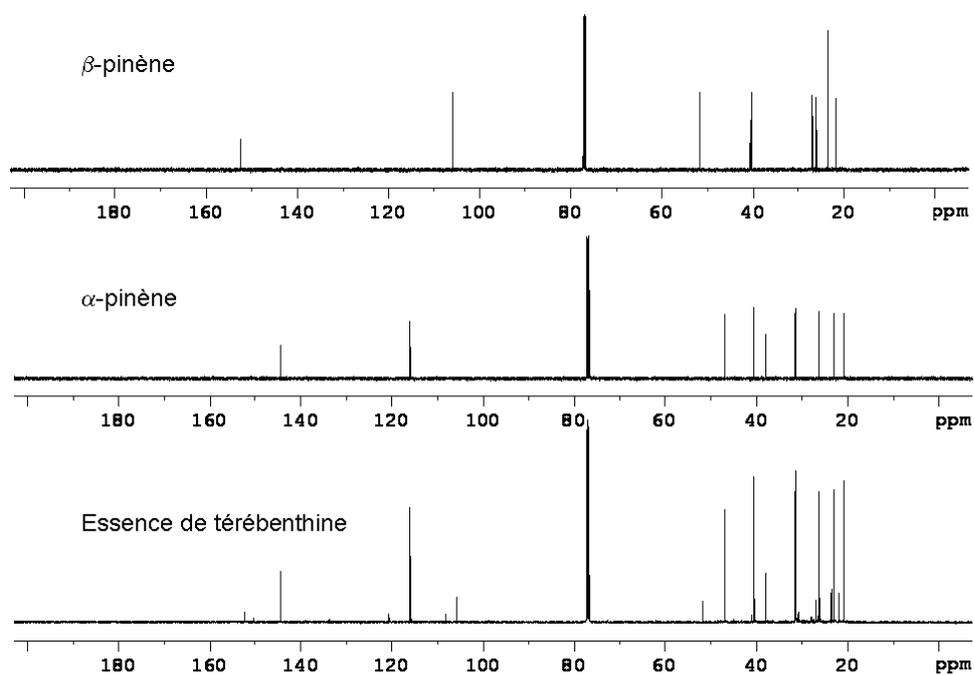


Figure II.25.b : Spectres ^{13}C de l'essence de térébenthine, de l' α et du β -pinène enregistrés dans CDCl_3

La figure II.26 présente la carte DOSY de cette essence de térébenthine, avec une série de taches sensiblement alignées autour d'une valeur de $1400 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Ce coefficient de diffusion correspond à celui observé lors de l'étude du myrcène seul en solution, c'est-à-dire dans le cas de composés de longueur C_{10} . Cela est tout à fait cohérent avec la présence d' α - et de β -pinènes possédant la même longueur de chaîne; d'autres taches correspondant à un coefficient de diffusion de

$1100 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ sont également détectées, il s'agit très certainement dans ce cas de terpènes de longueurs C_{15} .

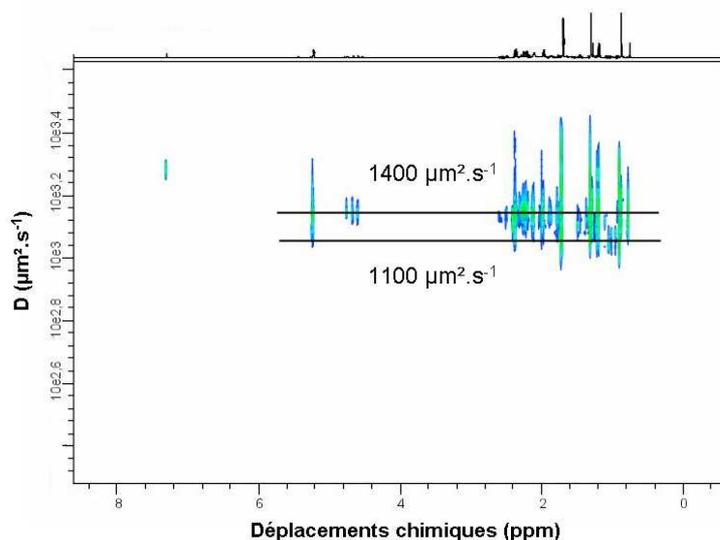


Figure II.26 : Carte DOSY de l'essence de térébenthine enregistrée dans CDCl_3

Dans le cas de l'essence de térébenthine, le DOSY apporte peu d'informations supplémentaires, par rapport aux spectres proton et carbone, le spectre de la térébenthine étant dominé par deux terpènes avec des chaînes en C_{10} . Cependant cette carte DOSY révèle tout de même la présence de deux familles de composés, celle de longueur C_{10} attendu, et une autre de longueur C_{15} .

2.2.3.2.2 Huile M et huile MSEM

D'après les informations fournies par la société DRT, les deux huiles notées M et MSEM, fonds de distillation de l'essence de térébenthine sont majoritairement constituées d'hydrocarbures mono- et sesquiterpiniques. Parmi les terpènes susceptibles de se retrouver dans ces deux huiles, seul le caryophyllène était déjà présent dans notre bibliothèque de spectres de terpènes. Ainsi les figures II.27.a et II.27.b présentent la superposition des spectres proton et carbone de chacune de ces deux huiles et du caryophyllène. Etant donnée la profusion de résonances présentes tant sur le spectre proton que sur le spectre carbone (extrêmement riche), il est très difficile de retrouver les pics caractéristiques du caryophyllène. L'échantillon que nous possédions au laboratoire correspond par ailleurs à un mélange d'isomères. Les deux huiles présentent donc des spectres différents mais une interprétation complète de ces spectres se révélerait extrêmement compliquée voire irréalisable, du fait de la superposition importante des résonances, particulièrement dans la zone 0,8-3,0 ppm en proton.

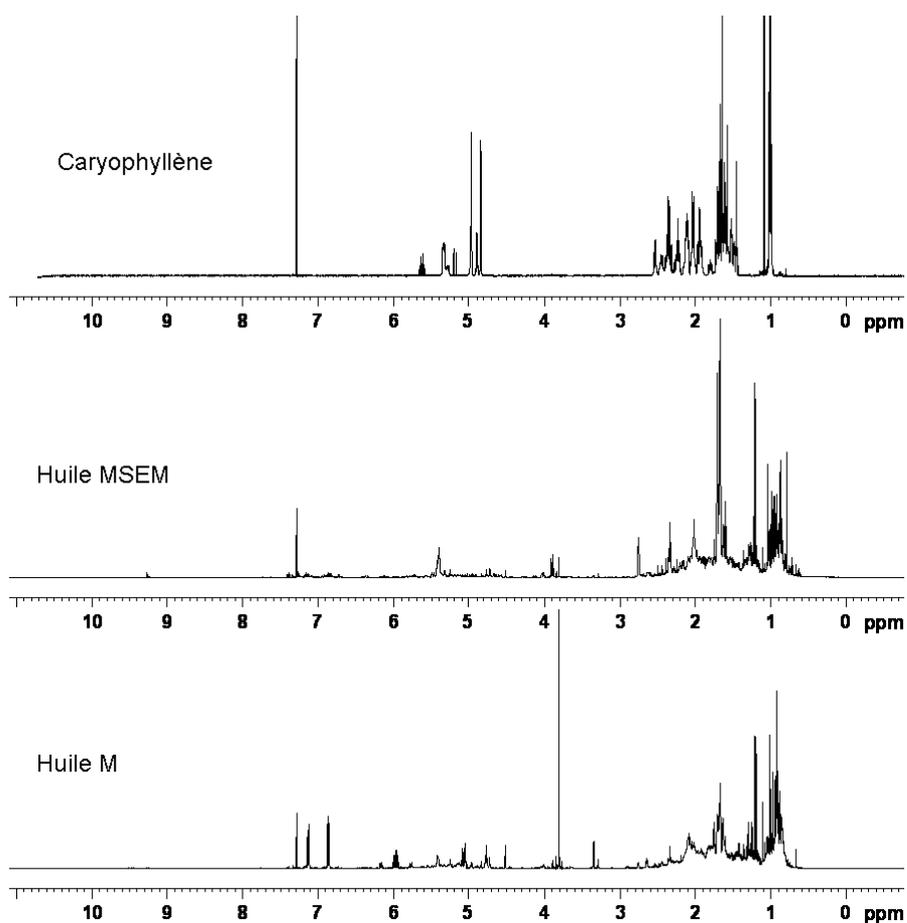


Figure II.27.a : Spectres ^1H de l'essence de l'huile M, l'huile MSEM et du caryophyllène dans CDCl_3

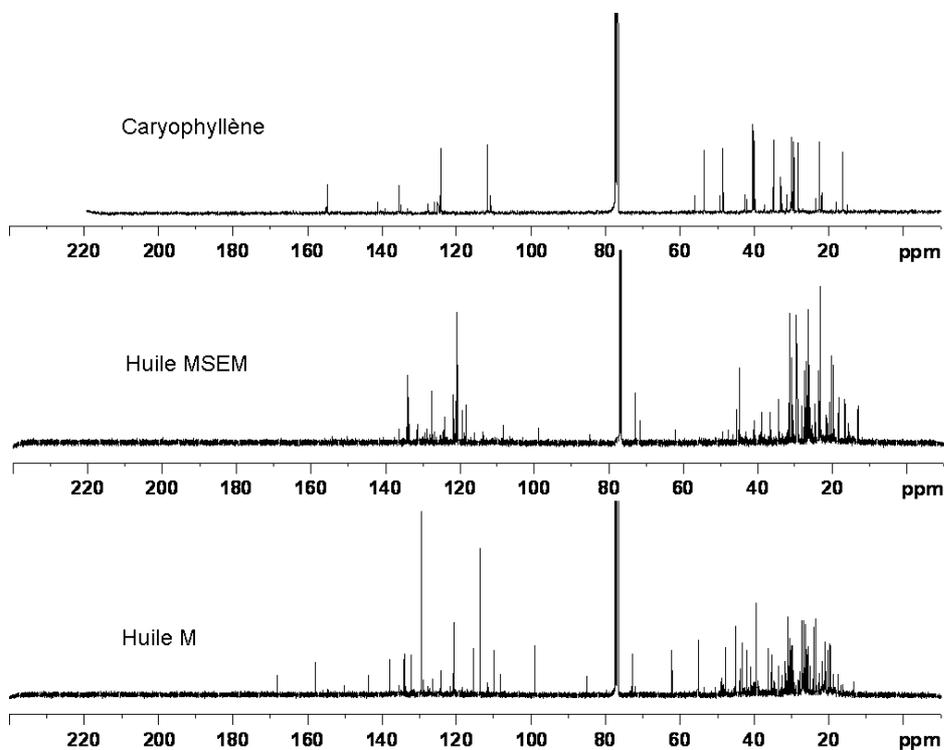


Figure II.27.b : Spectres ^{13}C de l'essence de L'huile M, L'huile MSEM et du caryophyllène dans CDCl_3

Les figures II.28.a et II.28.b présentent les cartes DOSY de ces deux huiles. Les différences entre les deux huiles sont flagrantes sur ces deux cartes. Pour l'huile M, une espèce diffusant à $210 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ est en effet détectée. Cette valeur de coefficient de diffusion est assez faible et surprenante, l'extraction du spectre correspondant ne nous a pas apporté d'informations supplémentaires. Pour cette huile M, deux autres familles de molécules sont observées : l'une diffusant à $1000 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, et l'autre à $1200 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, suggérant la présence de composés sesquiterpéniques. Pour l'huile MSEM les coefficients de diffusion oscillent autour de $1100 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, là encore, une valeur logique pour des composés terpéniques de longueur C_{15} .

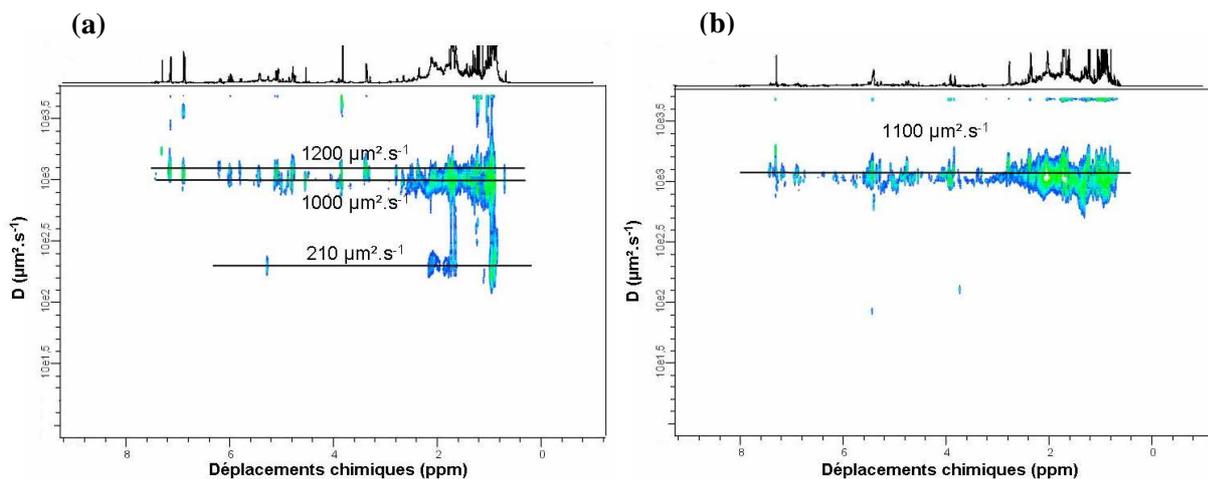
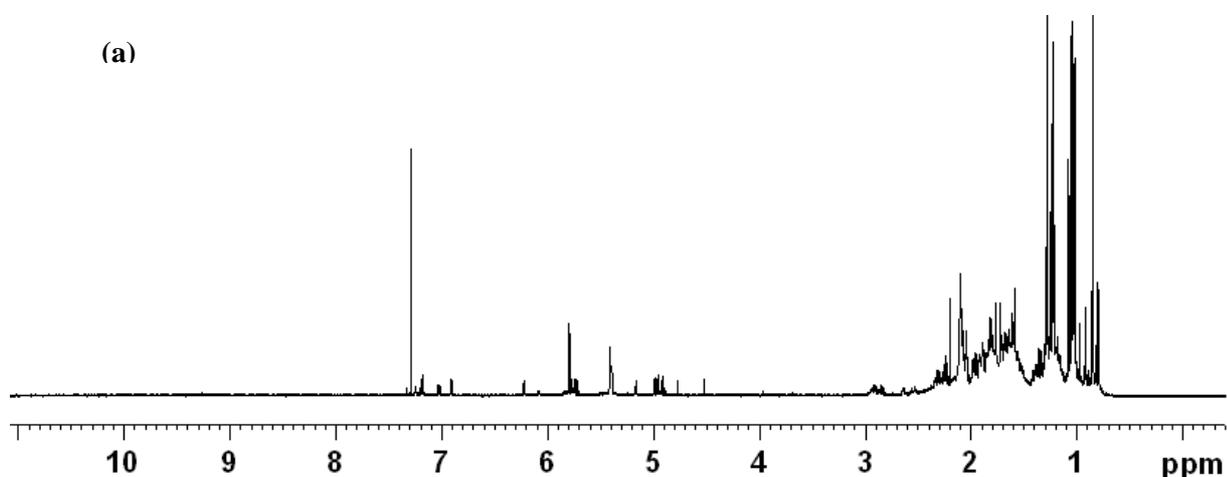


Figure II.28 : Cartes DOSY des huiles M (a) et MSEM(b), enregistrées dans CDCl_3

2.2.3.2.3 Colophane de gemme

Le dernier échantillon étudié est une colophane de gemme, les spectres proton et carbone (Figure II.29.a et II.29.b, respectivement) apparaissent légèrement moins fournis que dans le cas des huiles de distillation.



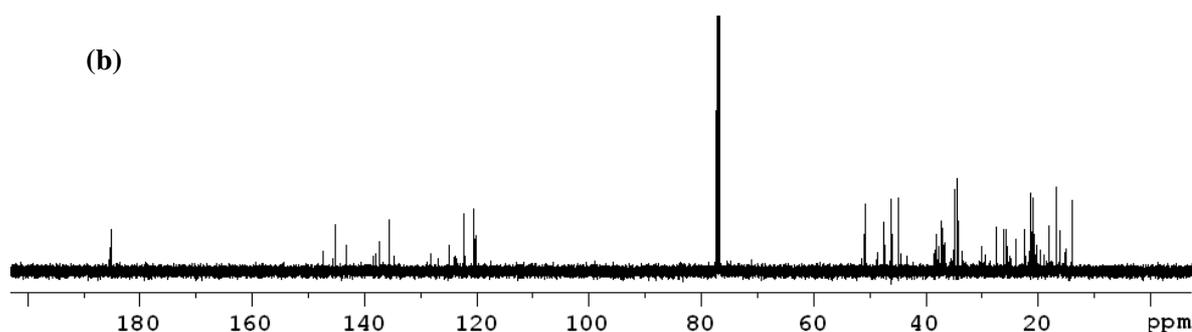


Figure II.29 : Spectres (a) ^1H et (b) ^{13}C de la colophane de gemme enregistrés dans CDCl_3

La carte DOSY présentée en figure II.30 permet de distinguer trois familles de composés :

- La première possède un coefficient de diffusion de l'ordre de $550 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, il s'agit probablement de résines abiétiques ; cependant notons ici que ce coefficient paraît un peu faible pour des résines possédant normalement des longueurs de chaînes en C_{20} . En effet, au début de cette étude, la mesure de coefficients de diffusion du carotène donnait des valeurs très proches, entre 520 et $570 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ selon qu'ils soient seuls ou en mélange, or le carotène possède 40 atomes de carbone et non 20.
- Une deuxième famille de composés qui possède des coefficients de diffusion voisins de $1100 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, correspondant à des hydrocarbures sesquiterpéniques.
- Enfin, une famille de composés avec des coefficients de diffusion proches de $1450 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et correspondant à des composés monoterpéniques est détectée.

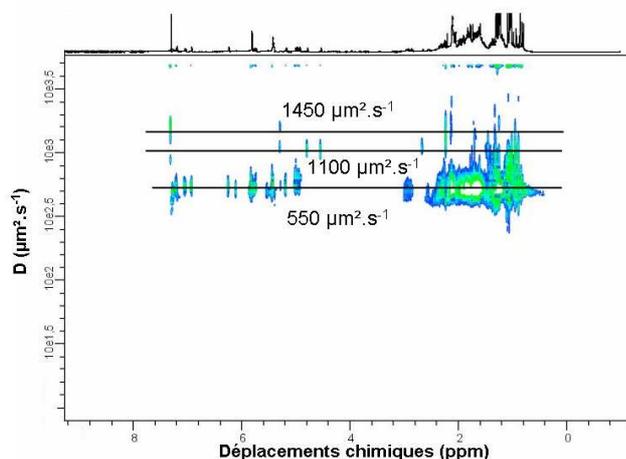


Figure II.30 : Carte DOSY de la colophane de gemme enregistrée dans CDCl_3

Sans banque de données il est difficile de préciser plus avant la composition de ces différents échantillons, cependant le DOSY permet un tri des grandes familles de terpènes présentes.

2.2.4 Conclusions

Cette étude prospective sur l'apport des expériences DOSY à l'étude de mélanges terpéniques a permis de mettre en relief les limites de cette technique. Dans des mélanges synthétiques, les résultats sont très satisfaisants et permettent une séparation virtuelle des composés en fonction du poids moléculaire des molécules. Sur les mélanges réels, lorsque le mélange est composé de nombreux constituants la séparation est plus complexe, néanmoins le DOSY permet de faire un premier tri des molécules en fonction de leur longueur de chaînes. Concernant les échantillons de la DRT à proprement parlé, le DOSY a permis de détecter le nombre de famille de terpènes présent dans chaque échantillon : l'essence de térébenthine étant majoritairement caractérisée par des espèces de type monoterpéniques, l'huile M, par des composés sesquiterpéniques, avec la présence de composés plus lourds, l'huile MSEM principalement composée de molécules sesquiterpéniques et finalement la colophane de gemme présentant trois types de familles, monoterpénique, sesquiterpénique, et sans doute des résines abiétiques diffusant à des coefficients de l'ordre de $550 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La carte DOSY offre donc une image du mélange étudié et apparaît adaptée pour la comparaison de lots, par exemple, dans un objectif de contrôle qualité, mais elle doit être complétée par d'autres techniques pour une caractérisation détaillée des échantillons.

3. MATIERES PREMIERES ET DEGRADATIONS

3.1 Photooxydation de molécules parfumées : application à l'étude du limonène

3.1.1 Introduction

La dégradation des parfums constitue l'une des préoccupations essentielles lors de l'étude de la stabilité des formules. De manière générale, la dégradation des molécules parfumées résulte d'un processus d'oxydation, phénomène complexe et pas complètement élucidé. Ce processus fait intervenir des espèces et des mécanismes extrêmement différents, conduisant à de nombreux produits de dégradation. L'interaction de différents facteurs tels que la lumière, la température, la contamination par des métaux ou l'oxygène peut engendrer la formation d'oxydants puissants (oxygène singulet (1O_2), radicaux hydroxyles HO° , radicaux perhydroxyles ROO° , HOO° , RO° , ou encore peracides). La combinaison de l'ensemble de ces facteurs avec des effets résultant de la matrice (pH, natures des autres ingrédients...) dans laquelle les molécules sont incorporées compliquent encore plus la compréhension du processus de dégradation globale^[14].

Cette étude a consisté à évaluer l'apport des méthodes de RMN pour l'élucidation des produits de photooxydation et la compréhension de tels processus, en complément des voies d'études classiques (HPLC, GC, Spectrométrie de masse). Deux processus de photooxydation différents ont été étudiés : la photooxydation par photosensibilisation (oxydation par l'oxygène singulet) et la photooxydation par irradiation full-spectrum. Dans le premier cas, la photooxydation est contrôlée, et la RMN a été évaluée en tant qu'outil d'élucidation structurale des produits d'oxydation sans séparation préalable, in situ ; dans le deuxième cas, nous cherchons à mimer le vieillissement accéléré du limonène, avec une photooxydation plus complexe. Le suivi cinétique de cette réaction a été réalisé par RMN 1H . La complexité des spectres obtenus a conduit à réaliser une étude globale des spectres avec une analyse en composante principale (ACP) afin d'évaluer quelles informations pouvaient être extraites.

Le limonène a été choisi comme molécule modèle, parce qu'il entre dans la composition de la majorité des formules fluides complexes utilisées en détergence et dans les parfums

3.1.2 Photooxydation sensibilisée du limonène (oxygène singulet) : identification in situ des hydroperoxydes formés

Une solution de limonène a été irradiée dans du méthanol avec une lampe à sodium en présence de sensibilisateur. (Les détails sont fournis dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre). L'oxydation complète a été obtenue après 10 heures d'irradiation. Les échantillons ont ensuite été évaporés et repris dans du méthanol ou du chloroforme deutéré pour une étude par RMN des produits de dégradation. Dans un premier temps, la caractérisation du limonène avant irradiation sera présentée, suivie de celles des produits issus de la photooxydation.

3.1.2.1 Caractérisation du limonène dans CD_3OD

Les spectres 1H et ^{13}C du limonène sont présentés en figure II.31 avec leur attribution. Des cartes bidimensionnelles COSY, HSQC-DEPT et HMBC ont été enregistrées pour l'interprétation complète de ces spectres.

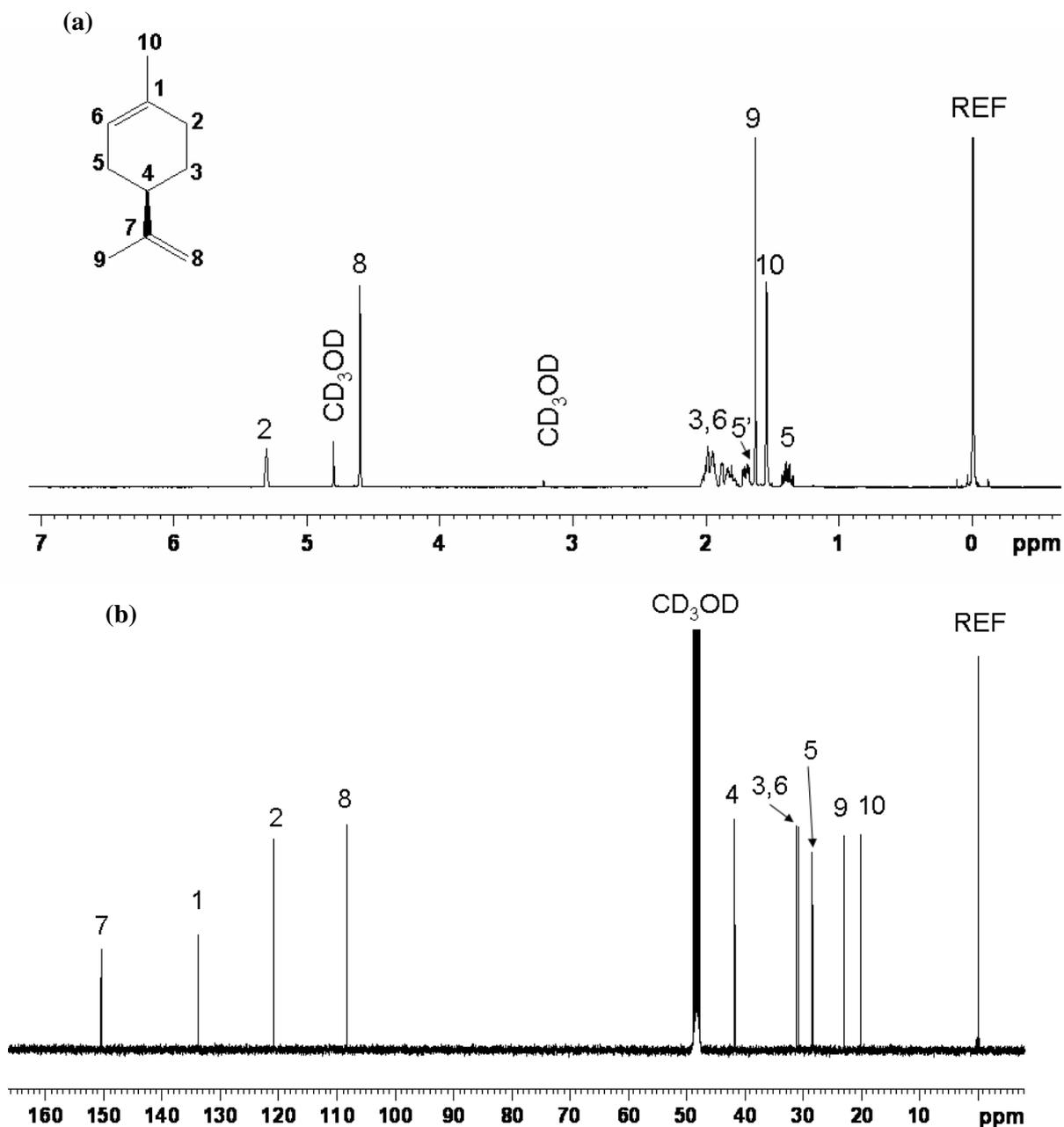


Figure II.31 : Structure et spectres 1H (a) et ^{13}C (b) du limonène réalisés dans CD_3OD

3.1.2.2 Caractérisation des produits de photooxydation du limonène par sensibilisation

Les spectres 1H et ^{13}C du limonène photooxydé en présence d'un photosensibilisateur sont présentés en figure II.32.a et II.32.b, respectivement. La complexité des deux spectres est élevée et suggère la présence de plusieurs composés de dégradation. Clarke et *al.*^[31] avaient pu identifier six

hydroperoxydes, produits de la réaction primaire avec l'oxygène singulet, en utilisant une chromatographie préparative suivie d'analyse RMN ^1H et ^{13}C . Ici nous avons souhaité travailler sur le mélange directement, sans séparation physique préalable. Sur ces spectres, les zones caractéristiques des spectres et représentatives de groupements chimiques spécifiques ont été indiquées, elles ont été déterminées à partir de différentes corrélations bidimensionnelles, notamment des cartes HSQC-DEPT et HMBC.

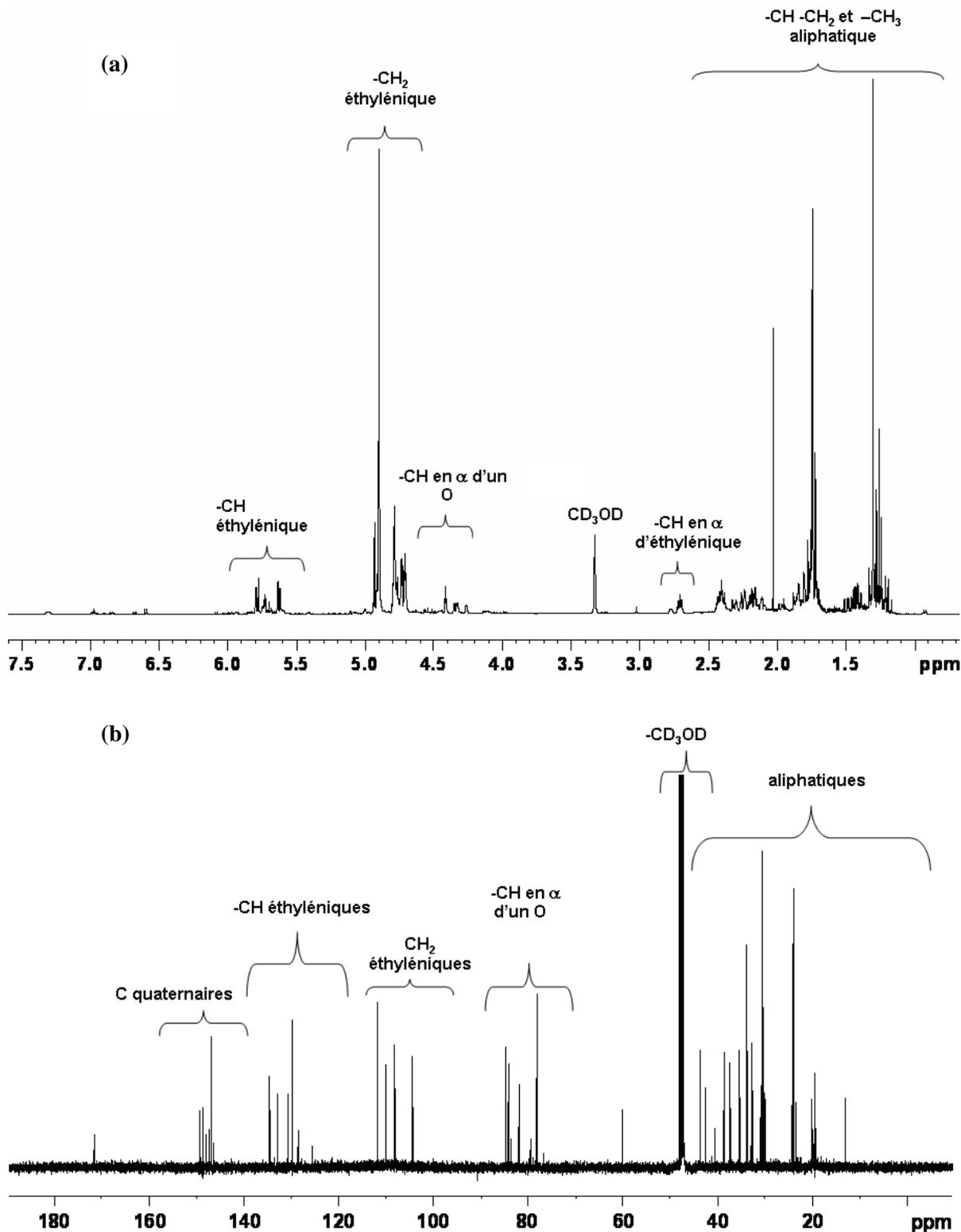


Figure II.32 : Spectres ^1H (a) et ^{13}C (b) du limonène oxydé par photosensibilisation (oxygène singulet), enregistrés dans CD₃OD

Les cartes bidimensionnelles ont montré de nombreuses taches de corrélation et grâce aux recoupements des données, il a été possible d'identifier certaines parties de molécules ; cependant l'élucidation complète des structures s'est révélée très complexe. Par conséquent, des expériences sélectives TOCSY 1D ont été réalisées en choisissant d'irradier sélectivement certains signaux du spectre suffisamment isolés, et ce, dans le but d'observer les résonances spécifiques des molécules, une à une. Ces expériences ont fournis des résultats très intéressants, permettant que cinq des six hydroperoxydes (Figure II.33) observés par Clarke et *al.*^[31] soient caractérisés complètement et que le sixième soit détecté.

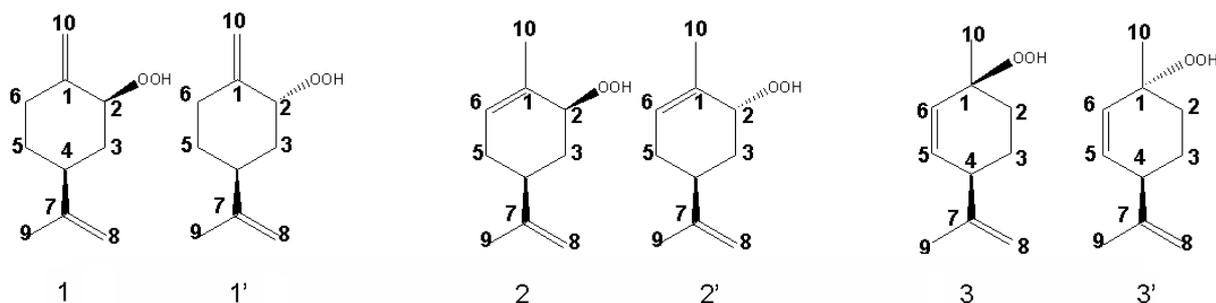


Figure II.33 : Structures des 6 hydroperoxydes résultant de la photooxydation sensibilisée du limonène

La superposition des spectres TOCSY 1D obtenus est présentée sur la figure II.34. Les spectres TOCSY 1D permettent de s'affranchir des différences de concentrations relatives des différents constituants du mélange et de fournir un pseudo spectre proton de chaque molécule. A l'aide de ces derniers et en recoupant les informations avec celles apportées par les cartes bidimensionnelles, il a été possible d'attribuer la majorité des résonances des spectres proton et carbone (cf. partie expérimentale pour le détail des déplacements chimiques). Notons cependant, que seuls les isomères 1 et 1' ont pu être attribués spécifiquement, grâce aux constantes de couplage résultant des positions axiales et équatoriales des différents substituants du cycle. Les isomères 3 et 3' ont pu être identifiés mais pas attribués spécifiquement. De la même façon les isomères 2 et 2' n'ont pu être dissociés, l'un étant par ailleurs présent en très faible concentration. Les six formes ont cependant pu être détectées et quantifiées.

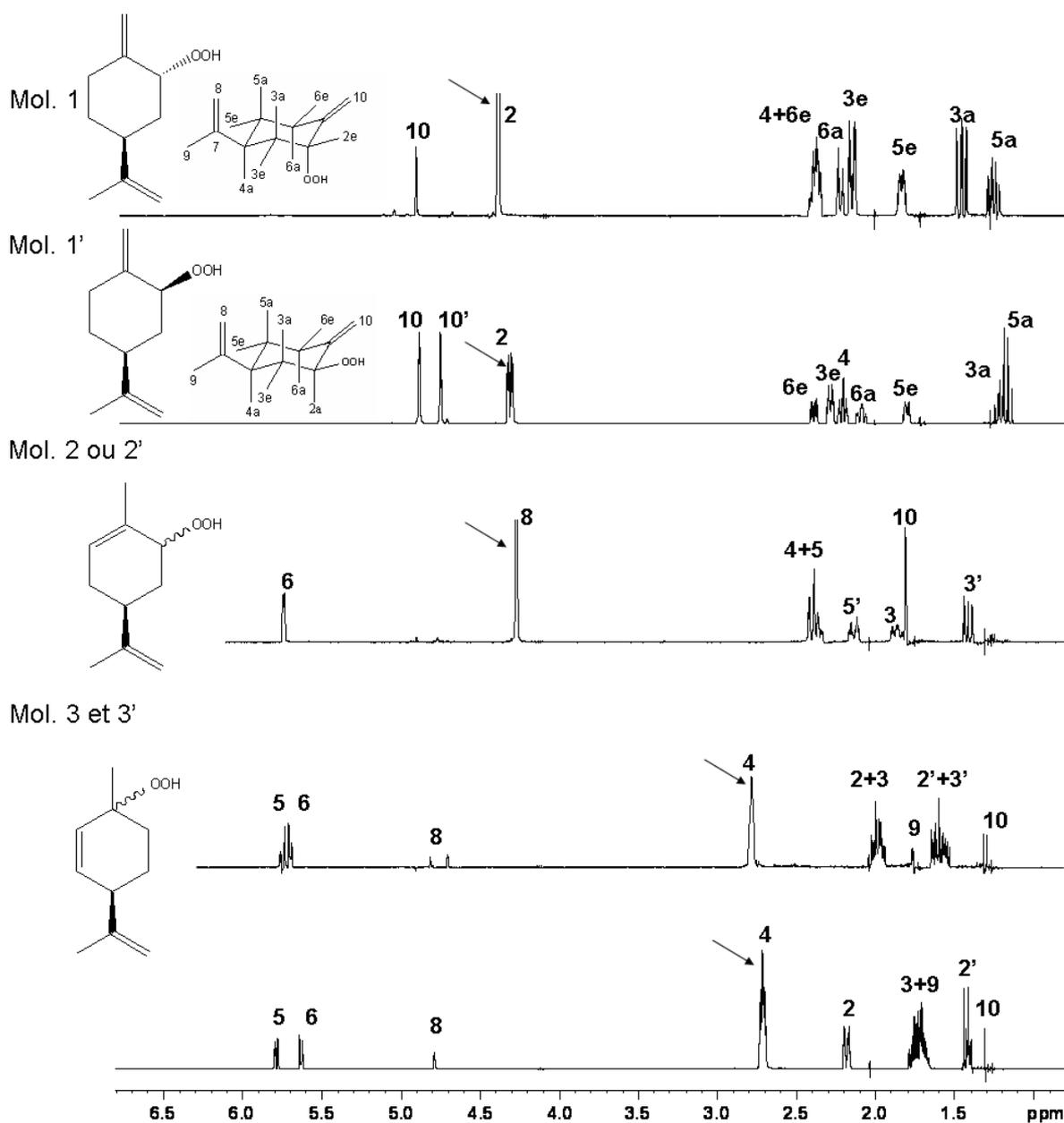


Figure II.34 : Structures des hydroperoxydes identifiés avec leur spectre TOCSY sélectif associé, les spectres ont été enregistrés dans le méthanol deutéré, les flèches indiquent les signaux sélectivement irradiés.

Le tableau II.8 présente le pourcentage molaire des différentes espèces, évalué par intégration de résonances isolées de chaque molécule sur le spectre proton.

Isomères	1	1'	2 ou 2'	2 ou 2'	3 ou 3'	3 ou 3'
% molaire	32%	8,3%	9,5%	2,2%	25,6%	22,3%

Tableau II.8 : Pourcentages molaires calculés par intégration sur le spectre ^1H des différents hydroperoxydes identifiés

La présence d'hydroperoxydes a ensuite été confirmée par l'étude des échantillons évaporés et repris dans CDCl_3 . Le chloroforme permet effectivement de visualiser les protons mobiles à la différence du méthanol deutéré dans lequel ils sont en échange. Six résonances (singulets) ont été

observées au-delà de 7 ppm illustrant la présence des six groupements -OOH différents. La réduction de ces échantillons en présence de $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, et de DMSO a, logiquement, montré la disparition de ces pics dans l'échantillon réduit, enregistré dans CDCl_3 . Enfin, une autre preuve de la formation d'hydroperoxydes a été apportée par la comparaison des spectres ^{13}C des échantillons photo-oxydés et photo-oxydés réduits. En effet, les carbones tertiaires, porteur d'un groupement -OOH ont été identifiés autour de 80 ppm dans le cas de l'échantillon oxydé, alors que ces mêmes carbones portant un groupement -OH, dans le cas de l'échantillon réduit, possèdent un déplacement chimique voisin de 70 ppm. Des valeurs de déplacements chimiques similaires ont été observées dans des études sur le limonène et le lillial oxydés. [31, 32]

3.1.2.3 Conclusions

Dans cette étude, les six hydroperoxydes majoritaires formés lors de la photooxydation du limonène par l'oxygène singulet ont pu être caractérisés, notamment grâce à des expériences sélectives 1D. Ces six hydroperoxydes, identiques à ceux décrits dans la littérature, ont été identifiés directement dans le mélange sans séparation préalable par chromatographie préparatrice, ce qui constitue une simplification remarquable du travail d'analyse. Le TOCSY sélectif s'est avéré extrêmement intéressant, puisqu'il a permis de s'affranchir des différentes concentrations relatives de chaque constituant, et d'obtenir les pseudos spectres protons de cinq de ces six hydroperoxydes, après une première étude des cartes bidimensionnelles classiques (COSY, HSQC, HMBC). La RMN se révèle donc ici très intéressante pour l'étude de mélanges complexes et pour la caractérisation de produits instables ou sensibles à la température, qui ne pourraient être facilement isolés par chromatographie.

3.1.3 Photooxydation par irradiation *full-spectrum* : suivi cinétique de la dégradation oxydante.

La deuxième voie d'oxydation étudiée est une voie par irradiation *full-spectrum*. L'objectif ici est de mimer un vieillissement accéléré du limonène. Une solution de limonène a donc été irradiée dans CD_3OD directement dans un tube RMN en quartz avec une lampe au mercure / xénon d'une puissance de 1000 W. (Cf. détail décrit dans la partie expérimentale de ce chapitre). Le suivi de la cinétique de disparition du limonène et de la formation des produits d'oxydation a été effectué par enregistrement des spectres RMN ^1H toutes les heures. La dégradation pratiquement complète du limonène a été observée après 6 heures d'irradiation. La figure II.35 présente les spectres proton du limonène avant puis après 6 heures d'irradiation *full-spectrum*, le spectre proton correspondant à l'oxydation photosensibilisée réalisée dans CD_3OD est également présenté.

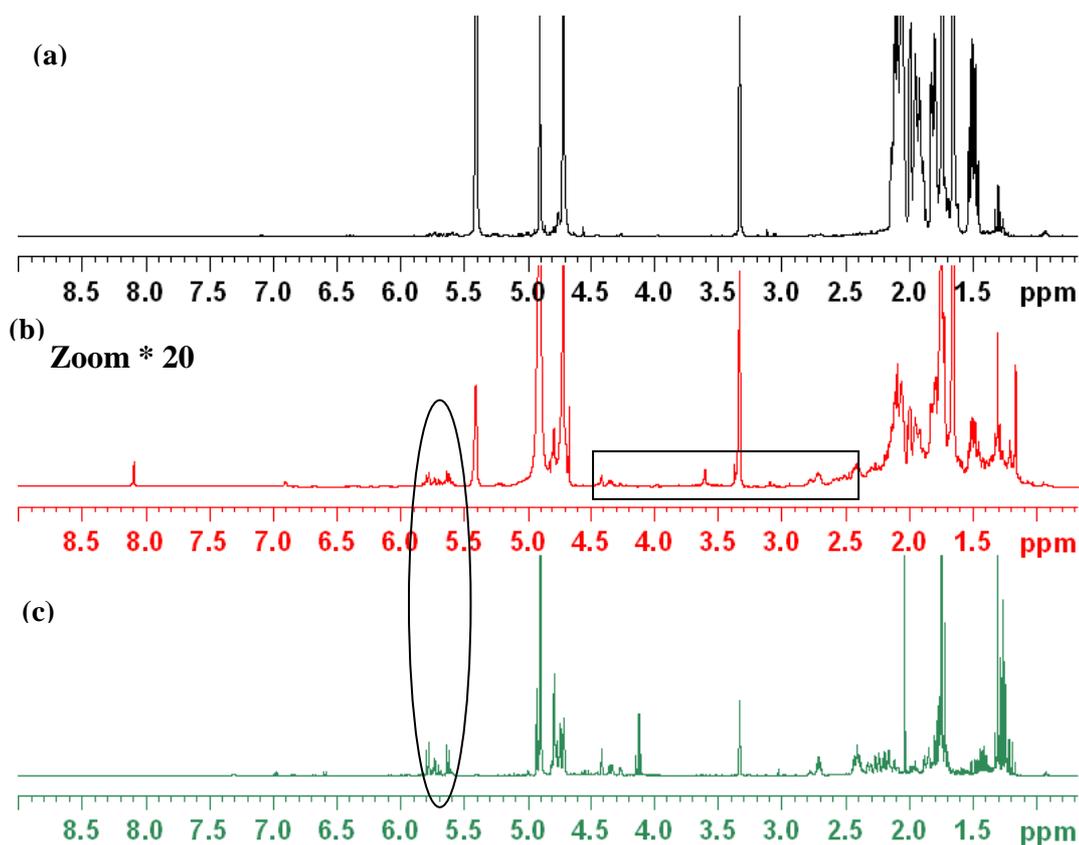


Figure II.35 : Spectres ^1H réalisés dans CD_3OD , du limonène (a), du limonène après 6 heures d'irradiation *full-spectrum* (b) et du limonène photosensibilisé (c)

Après 6 heures d'irradiation:

- Le limonène a pratiquement disparu.
- D'autres molécules se sont formées: Des molécules très similaires aux isomères d'hydroperoxydes 1 et 1' issus de la photooxydation sensibilisée du limonène (cf. partie cerclée sur le spectre), un aldéhyde (il se peut qu'il s'agisse de formaldéhyde, singulet à 8,1 ppm) et de nombreuses autres molécules non identifiées, du fait de la complexité du spectre.
- L'irradiation *full-spectrum* semble conduire à la formation de nombreuses petites molécules. (Cf. partie encadrée)

La figure II.36 représente les différents spectres ^1H enregistrés aux différents temps d'irradiation. Quatre zones du spectre, présentant des résonances isolées, ont été intégrées afin de suivre l'évolution de la concentration des produits correspondants en fonction du temps d'irradiation.

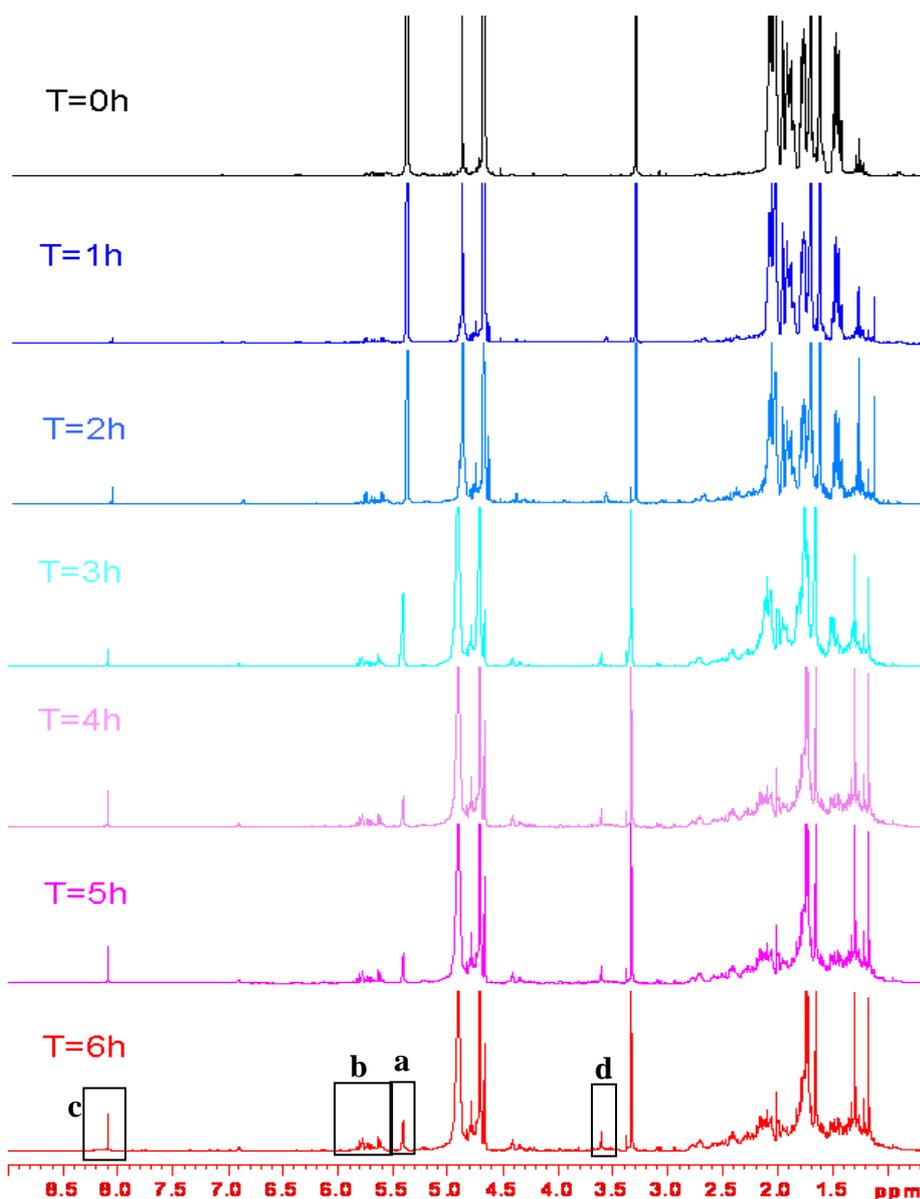


Figure II.36 : Spectres ^1H enregistrés toutes les heures pendant l'irradiation UV *full-spectrum* du limonène

Les profils cinétiques obtenus sont présentés figure II.37, trois profils distincts sont observés :

- Un profil de disparition (a) : il correspond à la disparition du limonène avec une forte pente au départ puis un ralentissement après 4 heures d'irradiation.
- Deux profils (b et d) montrent une augmentation dans un premier temps, puis une diminution de l'intensité après 3 heures d'irradiation. Il semble donc s'agir de molécules instables, dans le sens où elles apparaissent dans un premier temps, puis sont elles-mêmes oxydées ou participent au processus d'oxydation. Ces deux profils ont été observés pour des signaux du spectre dont les déplacements chimiques correspondent à ceux des protons caractéristiques des hydroperoxydes identifiés lors de la photooxydation sensibilisée du limonène. Les hydroperoxydes étant des molécules très réactives, cela paraît donc cohérent.
- Enfin le dernier profil (c) met en évidence la formation progressive d'un produit, ici stable, durant les 6 heures d'irradiation. La courbe présente une diminution à 5 heures d'irradiation, cependant il faut garder à l'esprit que les différents spectres sont assez mal résolus et que l'intégration peut être perturbée par des problèmes de lignes de base, entre autres.

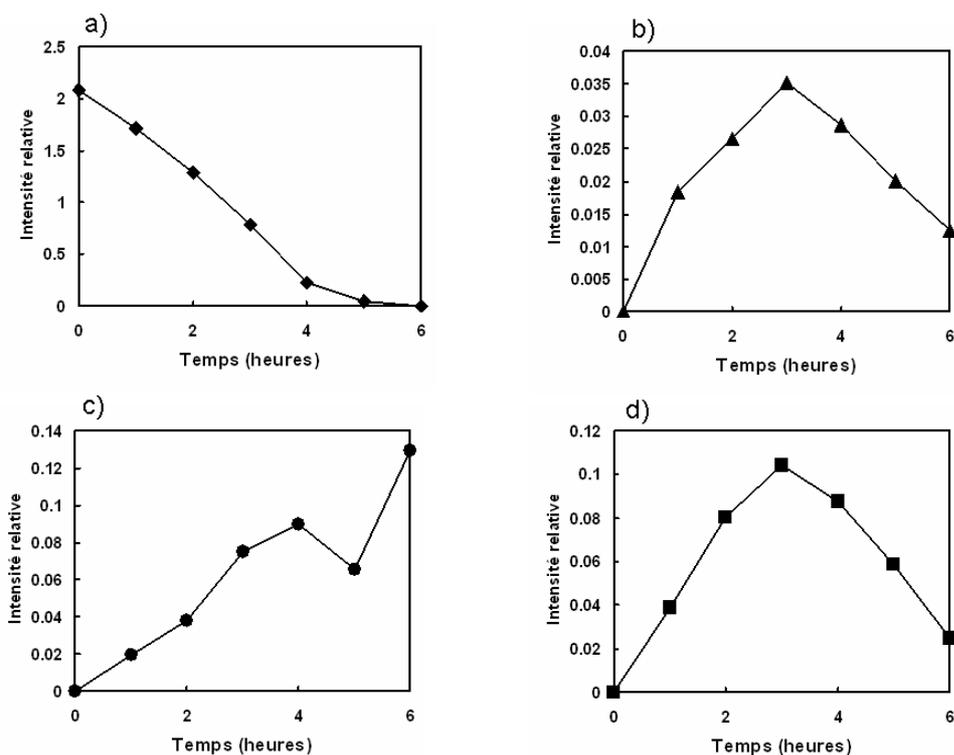


Figure II.37 : Profil cinétique de quatre zones spécifiques, notées a, b, c et d sur le spectre ^1H de la figure II.36 au cours de l'irradiation *full-spectrum* du limonène

Cette étude prospective ne permet pas, étant donnée la complexité du spectre obtenu après 6 heures d'irradiation de caractériser les molécules formées, cependant il a été possible de mettre en évidence la formation de molécules instables dont la concentration diminue après trois heures d'irradiation et qui sont eux-mêmes oxydés, et finalement la formation de produits d'oxydation stables. Les produits instables présentent de grandes similitudes avec les produits identifiés lors de la photooxydation par l'oxygène singulet du limonène, les hydroperoxydes. Ainsi nous avons souhaité étudier ces données plus avant à l'aide d'une l'analyse en composantes principales, afin de voir si des informations globales pouvaient être extraites de ces différents spectres.

3.1.4 Traitements chimiométriques des spectres enregistrés au cours de la photooxydation par irradiation *full-spectrum* du limonène

L'ACP est une méthode analytique descriptive des données consistant à déterminer les corrélations existant entre N variables aléatoires parmi une population de K individus, en recherchant les directions (ou composantes) de l'espace contenant la plus grande quantité d'informations, c'est-à-dire de variances. Ces directions constituent les composantes principales (CP). Ainsi l'ACP permet de représenter un grand nombre de données et de réduire le nombre de variables en quelques composantes représentatives. L'ACP permet donc de repérer des groupes d'individus dont l'ensemble des variables est homogène et de visualiser des différences de variables entre les individus. Elle offre également la possibilité de mettre en évidence des individus ayant un comportement atypique par rapport au reste de la population.

L'ACP est usuellement appliquée sur un ensemble de N variables aléatoires X_1, \dots, X_N connues à partir d'un échantillon de K réalisations conjointes de ces variables. L'échantillon de ces N variables aléatoires peut être structuré dans une matrice M à K lignes et N colonnes.

$$M = \begin{bmatrix} X_{1,1} & \cdots & X_{N,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{1,K} & \cdots & X_{N,K} \end{bmatrix}$$

Chaque variable aléatoire $X_n = (X_n, 1, \dots, X_n, K)'$ a une moyenne \bar{X}_n et une variance $V(X_n)$. En fonction de l'origine et de la diversité des données à traiter, l'ACP peut être normée ou non normée. La normalisation consiste à transformer des données lorsqu'elles sont d'origines différentes afin de les ramener à des espaces comparables. La normalisation correspond à la transformation de la matrice des variables brutes en une matrice de variables centrées réduites \bar{M} pour laquelle les variables sont représentées par l'équation II.2 :

$$Y_n = (Y_{N,1}, \dots, Y_{N,K}) \text{ Avec } Y_{N,1} = \frac{X_{N,1} - \bar{X}_{N,1}}{\sqrt{V(X_{N,1})}} \quad (\text{II.2})$$

Avec X la valeur de la variable, \bar{X} la moyenne et $V(X)$ la variance

La matrice est ensuite diagonalisée, permettant le calcul des valeurs propres et ainsi la détermination du nombre d'axes. Les vecteurs propres sont ensuite calculés, et les composantes principales qui contiennent 90% de la variance sont en générale conservées. En général, trois composantes suffisent à décrire 90% de l'information du système. Deux types de représentations graphiques sont alors obtenus :

- Le *loading plot* qui représente la projection d'une variable dans un plan défini par les composantes principales.
- Le *score plot* qui représente la projection d'un individu dans un plan défini par les composantes principales

Historiquement, les données analytiques le plus couramment utilisées ont été les données issues d'analyse par spectrométrie infra-rouge, puis par chromatographie GC ou par UV-Visible. Cependant la RMN couplée à l'ACP a connu un intérêt grandissant ces dernières années notamment pour des études sur des produits agroalimentaires (origine de vins,^[114] de jus de fruits,^[115, 116] vieillissement de fromages,^[117] etc..) ou concernant la métabonomique.^[118] Dans cette étude, nous avons souhaité étudier l'apport de l'analyse en composante principale à l'étude des spectres obtenus lors de l'irradiation *full-spectrum* du limonène. Ces traitements de données ont été réalisés au sein de l'équipe « oxydation et formulation » par le docteur Christel Pierlot avec le logiciel SIMCA-P.

3.1.4.1 Traitements des spectres RMN

Les spectres RMN ^1H du limonène irradié peuvent être représentés par une matrice complexe, composée de 7 colonnes (7 échantillons correspondant aux temps d'irradiation $T=0$ h, 1 h, ...6 h) et de 32768 lignes (32768 valeurs de ppm également distribuées entre -0.5 et 13 ppm). L'intérieur de la matrice est constitué par la valeur de l'intensité du signal, pour un couple (échantillon – ppm). A cela s'ajoutent des difficultés liées à des variations de déplacements chimiques infimes lors de l'enregistrement des spectres. Ainsi, afin de simplifier la matrice d'étude de départ, les spectres ont été découpés en zone de 0,05 ppm, sur lesquelles une intégration a été réalisée. La matrice d'étude obtenue est alors constituée de 7 colonnes et de 200 lignes.

3.1.4.2 Résultats

Les analyses sont effectuées en examinant simultanément les projections des individus (*scores*, échantillons) et des variables (*loadings*, ppm) dans les nouveaux systèmes d'axes.

a) Projection des individus

Après analyse en composante principale à l'aide du logiciel SIMCA-P, la représentation des individus en fonction des composantes principales PC1 et PC2 constituant respectivement 61% et 19% de l'information obtenue, est fournie sur la figure II.38.

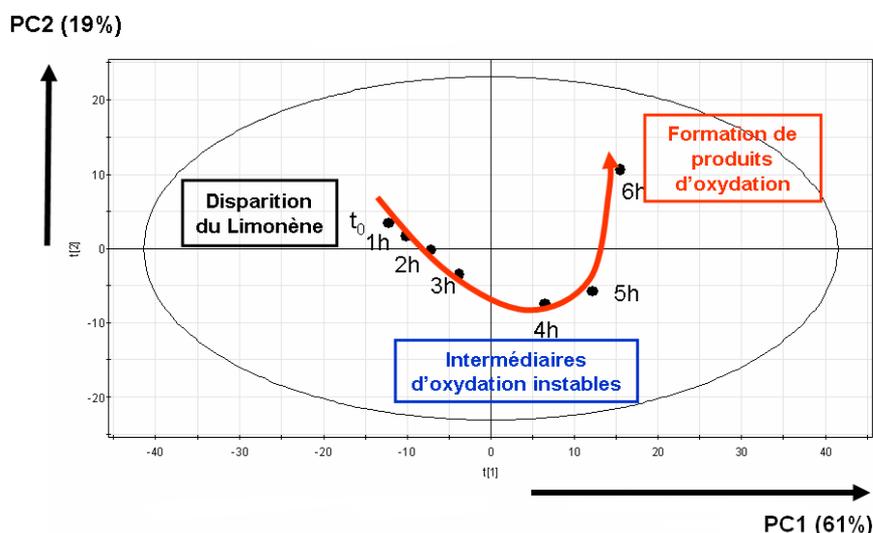


Figure II.38 : Représentation des individus (ou *scores*) suivant les composantes principales CP1 et CP2 après l'ACP issue des spectres RMN ^1H de l'échantillon de limonène irradié en fonction du temps

Cette représentation, non aléatoire met en évidence un profil, une direction, soulignant trois aspects (qui seront expliqués dans la partie b) :

- La disparition du limonène
- La formation de produits finaux oxydés
- La présence d'intermédiaires de réaction

b) Projection des variables

D'une façon générale, la projection des variables (ou *loadings*) met en évidence les déplacements chimiques (ppm) qui sont caractéristiques des échantillons séparés par les axes PC1 et PC2.

- Première projection : partie négative des intensités

Examinons dans un premier temps la première projection des variables (figure II.39). L'axe des abscisses représente l'échelle des ppm et l'axe des ordonnées représente une unité arbitraire, bornée entre -1 et 1. Une séparation s'opère sur les déplacements chimiques suivant que l'intensité qui leur est affectée est proche de l'unité en valeur positive ou négative. Pour décrypter l'information contenue dans la figure II.38, nous avons positionné des flèches noires verticales (Figure II.40.a) pour lesquelles les valeurs d'intensité sont voisines de -1. Il apparaît alors que les valeurs de ppm ainsi sélectionnées correspondent à des déplacements chimiques où les signaux RMN diminuent avec le temps d'irradiation. C'est naturellement le cas pour tous les déplacements chimiques du limonène (comme celui du proton éthylénique entre 2,00 et 2,05 ppm), mais aussi pour ceux des impuretés contenues dans l'échantillon de départ (signal à 7,15-7,25 ppm) (Figure II.40.b et c). Puisque ces valeurs de ppm sont caractéristiques de réactifs disparaissant au cours du temps, nous formons un premier groupe d'échantillons à gauche de l'axe PC1, nommé « Disparition du limonène » (Figure II.38).

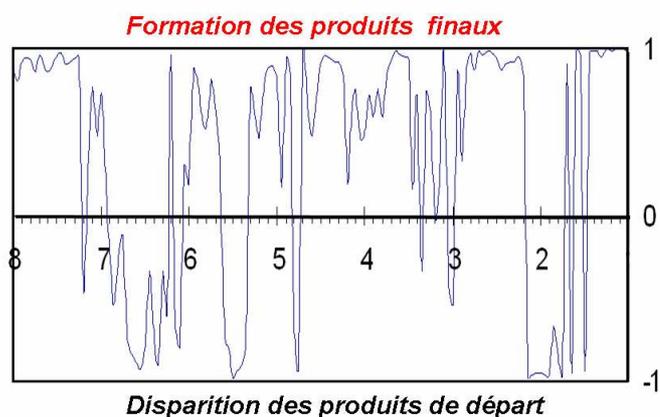


Figure II.39 : Première projection des variables

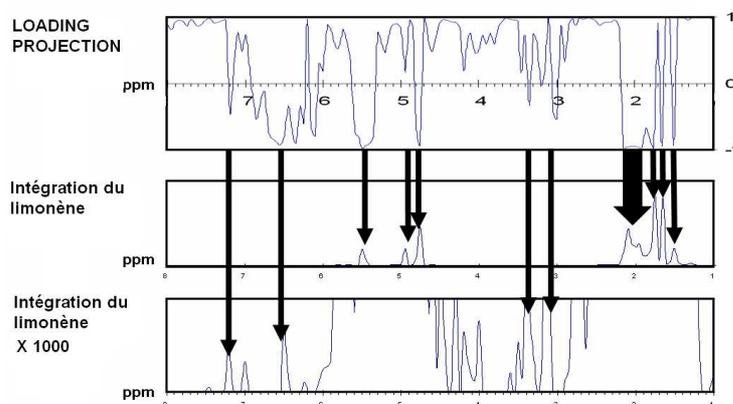


Figure II.40.a : Comparaison de la première projection des variables et du spectre RMN 1H du limonène.

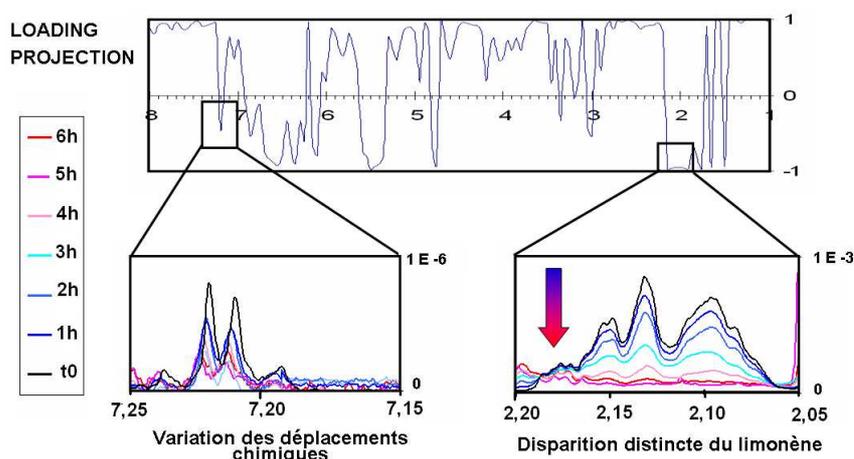


Figure II.40.b : Agrandissements de deux zones (7,15-7,25 ppm et 2,05-2,20 ppm) des spectres ^1H suite au repérage par la première projection des variables.

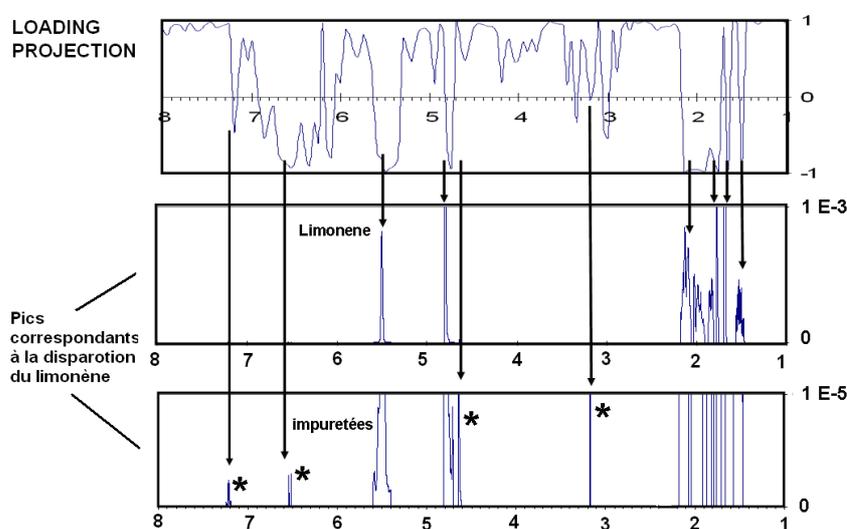


Figure II.40.c : Pics correspondants à la disparition du limonène et de ses impuretés

- Première projection : partie positive des intensités

Le même raisonnement que précédemment peut être réalisé avec les valeurs positives de la première projection des variables, qui nous mène à la sélection des ppm affectés aux produits de réactions qui apparaissent (Figure II.41.a et b). Nous formons alors un deuxième groupe d'échantillons, cette fois-ci à droite de l'axe PC1, nommé « Formation des produits d'oxydation » (Figure II.38)

Il peut être précisé que l'étude de l'apparition de ces produits stables (Figure II.41) s'effectue à des concentrations très différentes, avec des produits d'oxydation dits majeurs et des produits d'oxydations mineurs (Figure II.41.a). Parmi les produits d'oxydation majeurs, la présence d'un produit de type aldéhyde est identifiée avec un déplacement chimique au-delà de 8 ppm. Ensuite, de nombreuses résonances correspondant à des produits d'oxydation mineurs sont observées. On peut supposer que l'irradiation *full-spectrum* conduit à la dégradation en de très petites entités, difficile à interpréter.

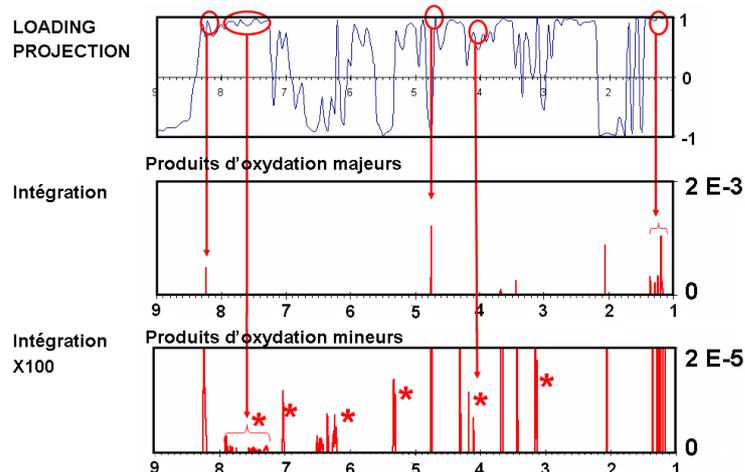


Figure II.41.a : Extraction des données RMN correspondant à la partie positive des intensités de la première projection des variables

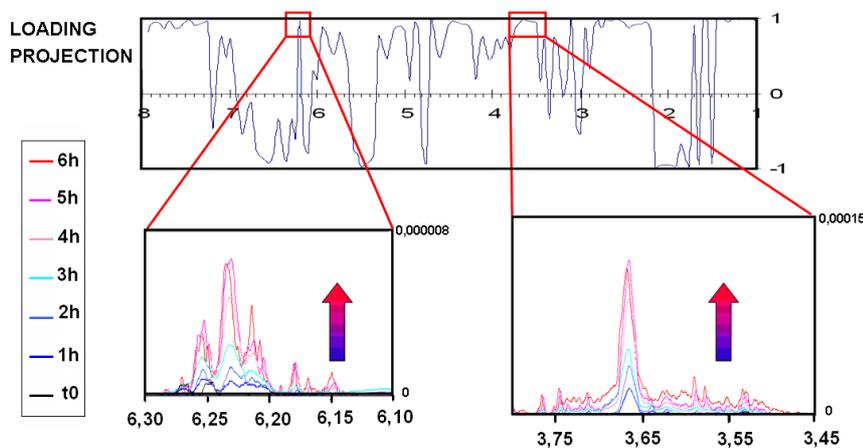


Figure II.41.b : Agrandissements de deux zones (6,10-6,30 ppm et 3,45-3,80 ppm) des spectres ^1H correspondant à l'apparition de produits stables

- Deuxième projection

La courbure sur la Figure II.38 correspond à une information résiduelle contenue sur l'axe PC2. Pour déchiffrer cette information, la deuxième projection des variables et plus particulièrement la partie négative est donc analysée (Figure II.42.a et b). Il est alors possible de mettre en évidence des intermédiaires de réaction. Ils correspondent, en effet, à des signaux dont l'intensité augmente dans un premier temps puis diminue après 3-4 heures d'irradiation. Les déplacements chimiques observés pour ces intermédiaires réactionnels ont été comparés aux spectres du limonène photooxydé (oxygène singulet), et les zones repérées comme intermédiaires réactionnels à l'aide de la projection sur l'axe correspondent très bien à certains des signaux des hydroperoxydes étudiés dans la partie précédente. Ainsi l'oxydation par voie radicalaire met en évidence la formation d'hydroperoxydes instables, intermédiaires réactionnels, qui vont s'oxyder eux même ou participer au processus de dégradation globale (matérialisés par le cadre « Intermédiaires d'oxydation instables » sur la figure II.38).

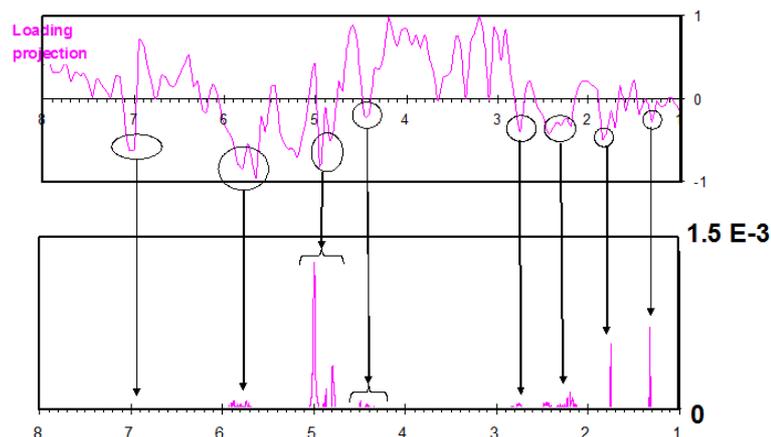


Figure II.42.a : Extraction des données RMN correspondant à la partie négative de la deuxième projection des variables

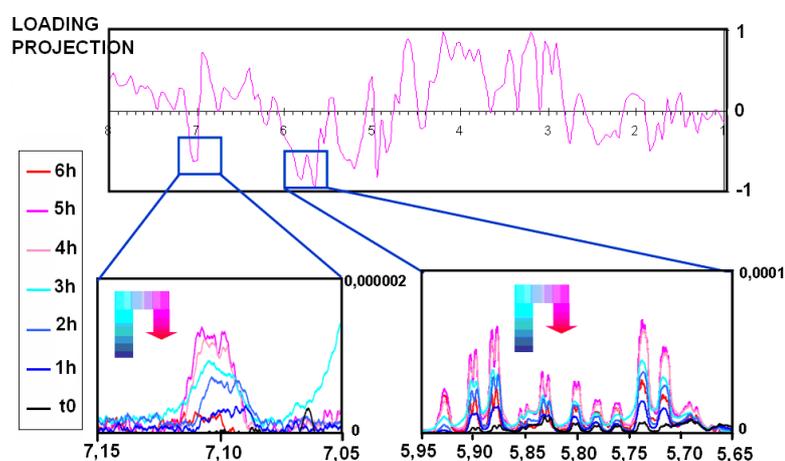


Figure II.42.b : Agrandissements de deux zones (7,05-7,15 ppm et 5,65-5,95 ppm) des spectres ^1H correspondant à des intermédiaires d'oxydation instables

L'analyse en composante principale des spectres ^1H obtenus après l'oxydation radicalaire du limonène a donc permis de :

- Suivre l'évolution de la dégradation de composés soumis à des réactions complexes.
- Mettre en évidence la présence d'intermédiaires et de produits finaux oxydés sans séparation préalable.

Cette étude encore incomplète soulève la nécessité de réaliser des expériences complémentaires ; par exemple la détermination exacte des structures des constituants à l'aide de spectres ^{13}C , notamment et d'autres techniques analytiques.

3.1.5 Conclusions

Il a été possible d'identifier six hydroperoxydes majoritaires issus de la photooxydation sensibilisée du limonène en mélange sans séparation préalable (avec les expériences TOCSY Sélectives, les spectres protons de chaque molécule en mélange peuvent, en effet, être extraits).

La photooxydation par irradiation *full-spectrum* du limonène a permis, ensuite, de mettre en évidence la disparition de ce dernier en 6 heures. Cependant les spectres obtenus, très complexes, ne permettent pas de caractériser les molécules formées. En s'intéressant à quelques zones spécifiques

des spectres il a été possible de constater l'apparition de molécules instables, dont la concentration augmente dans un premier puis, diminue après 3 heures d'irradiation, et la formation progressive de produits au cours de l'irradiation.

Afin de comparer les spectres dans leur globalité, nous avons donc réalisé une étude préliminaire par analyse en composantes principales sur les spectres ^1H enregistrés lors de l'irradiation *full-spectrum* du limonène. Cette étude a permis de confirmer les premières observations et donc de mettre en évidence la présence d'intermédiaires et de produits finaux sans séparation préalable. Les intermédiaires réactionnels mis en évidence présentent des déplacements chimiques identiques à ceux caractéristiques des hydroperoxydes issus de la photooxydation sensibilisée du limonène. Cette étude prospective nécessite des expériences supplémentaires afin de caractériser plus avant les produits d'oxydation formés. L'objectif final et difficile sera de comparer les spectres obtenus par différents mécanismes d'oxydation afin de réaliser une taxonomie des réactions d'oxydation, permettant leur classement mais également de comprendre les mécanismes mis en jeu.

3.2 Hydrolyse de tensioactifs éthoxylés à biodégradabilité accrue : application à l'étude du C_9COE_4

3.2.1 Les esters d'alcool gras éthoxylés

Les considérations environnementales deviennent l'une des forces motrices dans le développement de nouveaux tensioactifs. Conséquence d'une législation grandissante, de nouveaux produits plus sûrs et facilement dégradables remplacent de jour en jour les tensioactifs conventionnels.^[119-121] Une des propriétés essentielles que doit posséder aujourd'hui un tensioactif est celle de se dégrader rapidement dans l'environnement. Un intérêt tout particulier a donc été porté à la conception de tensioactifs possédant des liaisons faibles afin de rendre les tensioactifs clivables. Les esters gras de polyéthylène glycol constituent une classe de tensioactifs extrêmement intéressante de ce point de vue, puisque la dégradation chimique et biologique de leur fonction ester conduit à la séparation de leur chaîne alkyle et de leur tête polaire, à la diminution de leur activité de surface, puis à la dégradation indépendante de chaque partie du tensioactif. Par ailleurs, il a été montré que les esters de polyéthylène glycol possèdent une toxicité très faible. Ils sont faiblement irritants voire non irritants pour la peau et les muqueuses, et certaines études les comparant à leurs homologues éthers ont souligné une biodégradabilité supérieure. (le DTDMAC et son homologue ester « esterquat », par exemple^[122]). Les esters gras de polyoxyéthylènes ont été parmi les premiers tensioactifs non-ioniques commercialisés. Le procédé industriel est basé sur l'addition d'oxyde d'éthylène sur des acides gras conduisant à un mélange de monoesters et de diesters de polyéthylène glycol et de polyéthylène glycol libre. Cependant peu de données existent sur les composés purs, qui constituent pourtant la substance active dans la plupart des applications. Ainsi dans le but d'obtenir des données précises, plusieurs composés purs ont été synthétisés par l'équipe « oxydation et formulation » de l'école nationale supérieure de chimie de Lille, parmi lesquels le C_9COE_4 et ce afin de comparer son comportement physico-chimique avec ses homologues éthers mais aussi afin d'étudier ses propriétés d'hydrolyse.^[123] Une première étude succincte sur l'hydrolyse de ce composé a été réalisée par HPLC. Elle a permis de mettre en évidence une cinétique d'ordre 0 pour des concentrations en C_9COE_4 ($10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) supérieures à la CMC ($0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Néanmoins, la HPLC, du fait de sa faible sensibilité n'a pas

permis d'étudier l'hydrolyse à des concentrations inférieures à la CMC. Le détecteur utilisé dans cette étude était en effet un réfractomètre, moins sensible qu'un détecteur UV, pas adapté dans ce cas puisque cette molécule ne possède pas de groupements chromophores.

La RMN est un outil puissant pour le suivi cinétique de réactions comme l'hydrolyse. En effet, l'enregistrement d'un spectre proton est rapide et la visualisation simultanée de la disparition et de l'apparition de nouveaux signaux permet de comprendre les phénomènes mis en jeu. Plusieurs études de l'équipe d'Holmberg et *al.* ^[119-121], entre autres, ont montré l'intérêt de cette technique pour l'étude de tels systèmes. Ainsi une étude détaillée de la cinétique d'hydrolyse du C₉COE₄ est proposée dans la suite de ce chapitre. L'influence de trois paramètres a été étudiée :

- La concentration
- La température
- Le pD, équivalent du pH mais en solution aqueuse deutérée.

3.2.2 Hydrolyse du C₉COE₄ en milieu aqueux

3.2.2.1 Caractérisation du C₉COE₄

Dans un premier temps, la caractérisation complète du composé C₉COE₄ a été réalisée dans du chloroforme deutéré à l'aide de spectres proton, carbone, COSY, HSQC ET HMBC. La figure II.43 illustre le spectre ¹H du C₉COE₄ avec l'attribution des différents signaux.

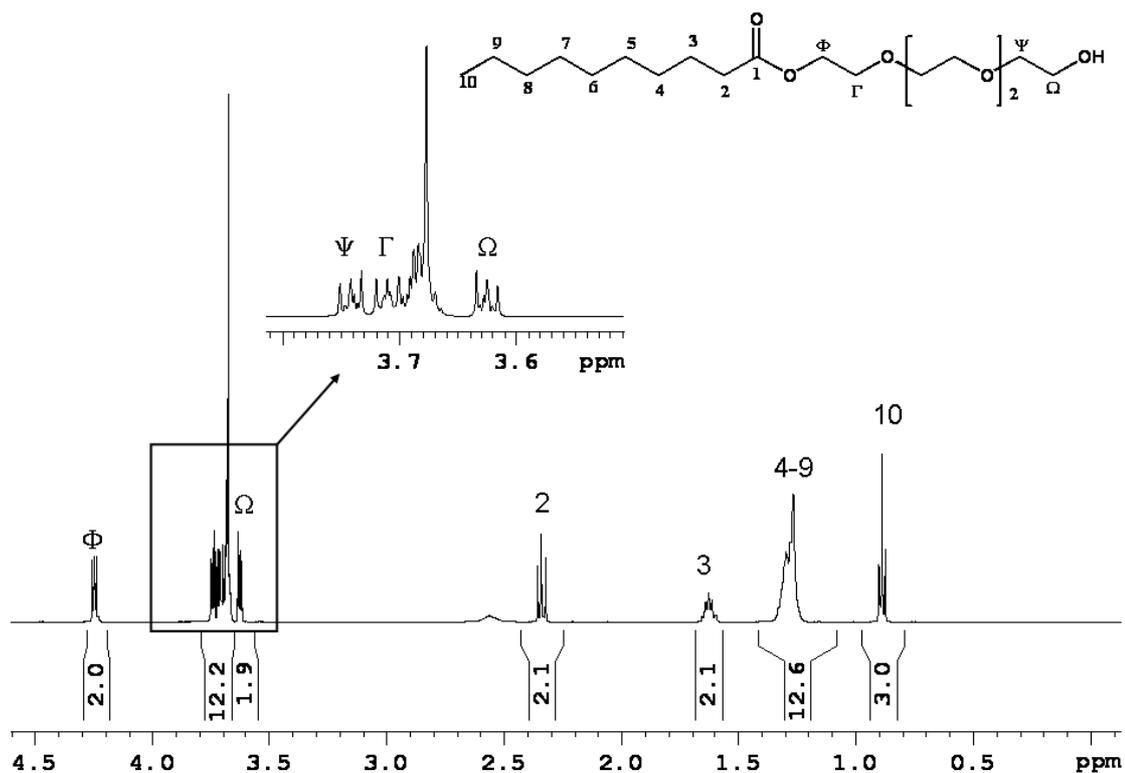


Figure II.43 : Spectre ¹H et attribution des protons du C₉COE₄

3.2.2.2 Hydrolyse en milieu alcalin

La réaction entre un ester et l'eau est très lente. C'est pourquoi pour obtenir une hydrolyse d'une vitesse raisonnable, la réaction doit être catalysée. Les catalyseurs pour l'hydrolyse de fonctions esters sont typiquement les acides ou les bases, cependant certaines enzymes sont également connues pour ce type d'application. En solution alcaline, les monoesters de polyéthylène glycol sont facilement hydrolysables. L'ion hydroxyde attaque le groupement carbonyle de la fonction ester, conduisant à la formation d'un alcool et d'un anion carboxylate. Dans le cas particulier de cette étude, l'ester de polyéthylène glycol va être converti en tétraéthylène glycol et en sels d'acide gras. Il a été montré que les réactions d'hydrolyse catalysées par des bases suivent une cinétique d'ordre 2. Cependant, en présence d'une concentration en ions hydroxydes maintenue constante, l'hydrolyse suit en réalité une cinétique d'ordre 1, selon l'équation II.3

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k_1 t \quad (\text{II.3})$$

Avec k_1 la constante de pseudo ordre 1, $[A]$ la concentration de l'ester à un temps t , et $[A_0]$ la concentration initiale en ester. Dans l'équation II.3, $k_1 = k_2 [\text{OH}^-]$, avec k_2 la constante d'ordre 2 et $[\text{OH}^-]$ la concentration en ions hydroxydes.

L'hydrolyse du C_9COE_4 a donc été suivie par enregistrement de spectres ^1H . Les expériences de RMN étant facilitées par l'utilisation de solution deutérée, une solution de NaOD a donc été préparée, et les ions OD^- ont servi de base. Le remplacement de OH^- par OD^- peut avoir une influence sur la vitesse de réaction, il a en effet, été reporté que $k(\text{OD}^-) / k(\text{OH}^-) = 2-5$. Quand de l'eau deutérée est utilisée, on ne parle alors plus de pH mais de pD et $\text{pD} = \text{pH} + 0,4$ pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 9. Ainsi le pD d'une solution peut être déterminé en ajoutant 0,4 à la valeur de pH mesurée avec un pH-mètre calibré avec des solutions aqueuses. Dans cette étude, un pD supérieur à 9 est nécessaire pour obtenir une hydrolyse sur une échelle de temps raisonnable. Comme le pD ne peut être déterminé correctement dans des solutions tampons avec des valeurs aussi élevées, les expériences ont été réalisées en solutions non tamponnées $\text{OD}^-/\text{D}_2\text{O}$. Il a donc été nécessaire de travailler à des pD élevés pour avoir une concentration en OD^- importante. Il est effectivement important que la consommation d'ions OD^- soit faible par rapport à la concentration totale d'ions OD^- , au moins au début de l'hydrolyse, afin de pouvoir traiter les résultats avec une cinétique de pseudo ordre 1.

La Figure II.44 présente la superposition de trois spectres proton du C_9COE_4 dans $\text{OD}^-/\text{D}_2\text{O}$, avant hydrolyse, en cours d'hydrolyse et après hydrolyse, à $10,4\text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pD} = 11,4$:

- Les protons notés Φ disparaissent au cours de l'hydrolyse, traduisant le clivage du tensioactif.
- Les protons notés 2 dans le C_9COE_4 disparaissent, mais leurs homologues acides apparaissent (changement de 2,45 ppm à 2,15 ppm).
- De même, les protons notés 3 dans le C_9COE_4 disparaissent, mais leurs homologues acides apparaissent (changement de 1,65 à 1,55 ppm).

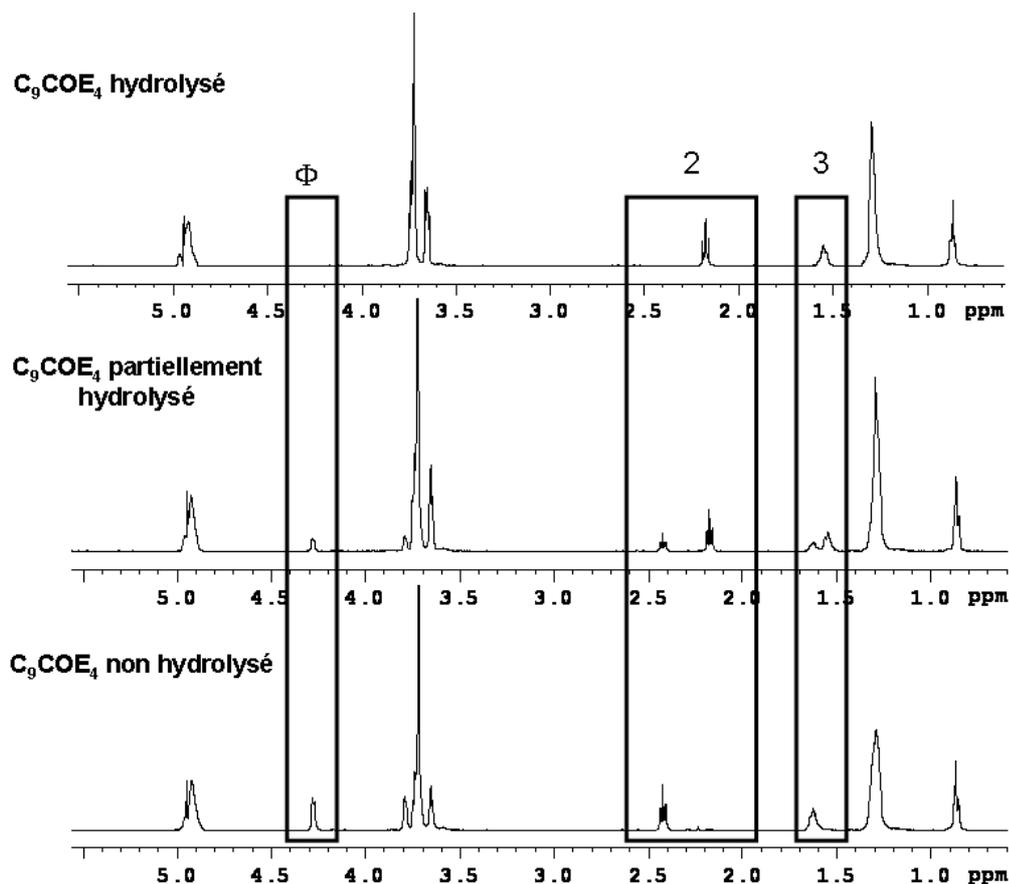


Figure II.44 : Spectres ^1H du C_9COE_4 totalement hydrolysé, partiellement hydrolysé et non hydrolysé. Les zones encadrées correspondent aux signaux qui évoluent au cours de la réaction d'hydrolyse

La disparition du C_9COE_4 et l'apparition de l'acide correspondant ont donc été suivies en intégrant les signaux à 2,15 et 2,45 ppm respectivement, puisqu'ils sont parfaitement dissociés, à la différence des protons notés 3. La cinétique d'hydrolyse du C_9COE_4 a été évaluée sous 5 conditions différentes, permettant une comparaison des différents paramètres, concentration, température et pD. Le tableau II.9 résume les expériences réalisées.

	C (mM)	T (°C)	pD
C < CMC	0,65	10,4	11,4
	0,70	10,4	12,4
	0,35	20,0	11,4
	0,65	20,0	12,4
C > CMC	10,0	10,4	12,4

Tableau II.9 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les cinq conditions d'étude de l'hydrolyse du C_9COE_4

La figure II.45.a illustre l'évolution des concentrations du C_9COE_4 et de l'acide gras formé en fonction du temps à pD = 12,4 et 10,4 °C. La constante de pseudo ordre 1 est obtenue en traçant $\ln(A/A_0)$ en fonction du temps (figure II.45.b). Puisque les réactions de pseudo ordre 1 nécessitent une concentration constante en ions OD^- , seules les données du début de l'expérience ont été utilisées, le pD n'ayant pas été réajusté au cours de l'expérience. Le temps de demi-vie est obtenu à partir de la constante de pseudo ordre 1 : $t_{1/2} = \ln 2/k_1$

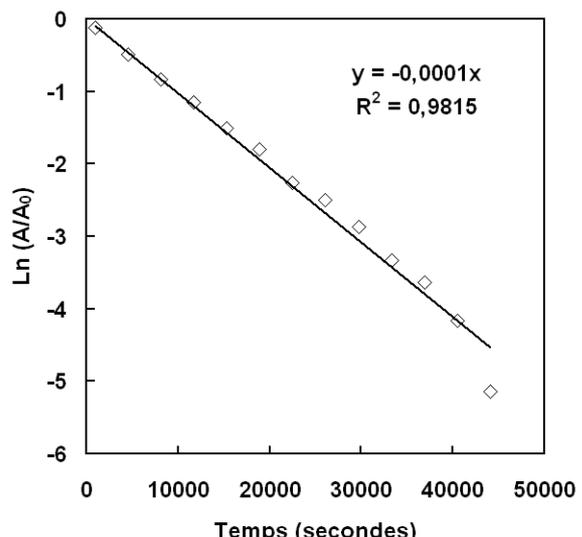
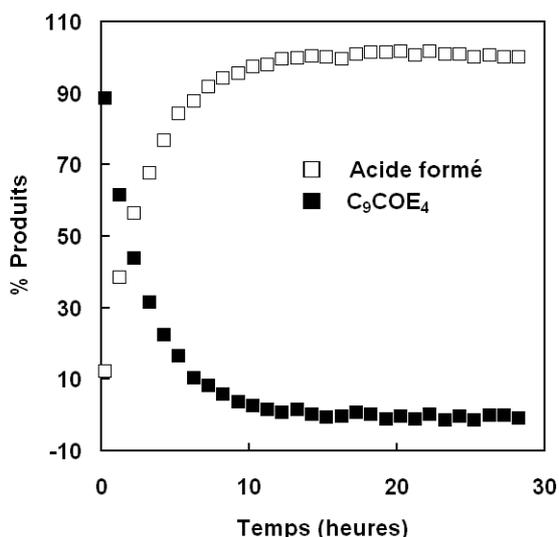


Figure II.45.a : Evolution du % de C_9COE_4 consommé et d'acide formé au cours du temps pour un échantillon à 0,7 mM, étudié à 10,4 °C et pD =12,4

Figure II.45.b : $\ln (A/A_0)$ en fonction du temps conduisant à une droite, caractéristique, d'une réaction d'ordre 1

Des allures similaires ont été obtenues pour les trois autres expériences réalisées à des concentrations inférieures à la CMC. La Figure II.46 représente la disparition du C_9COE_4 dans les quatre conditions étudiées en dessous de la CMC, et le tableau II.10 rassemble les données obtenues lors de la modélisation par une cinétique de pseudo ordre 1, avec les valeurs de k_1 et les temps de demi-réaction.

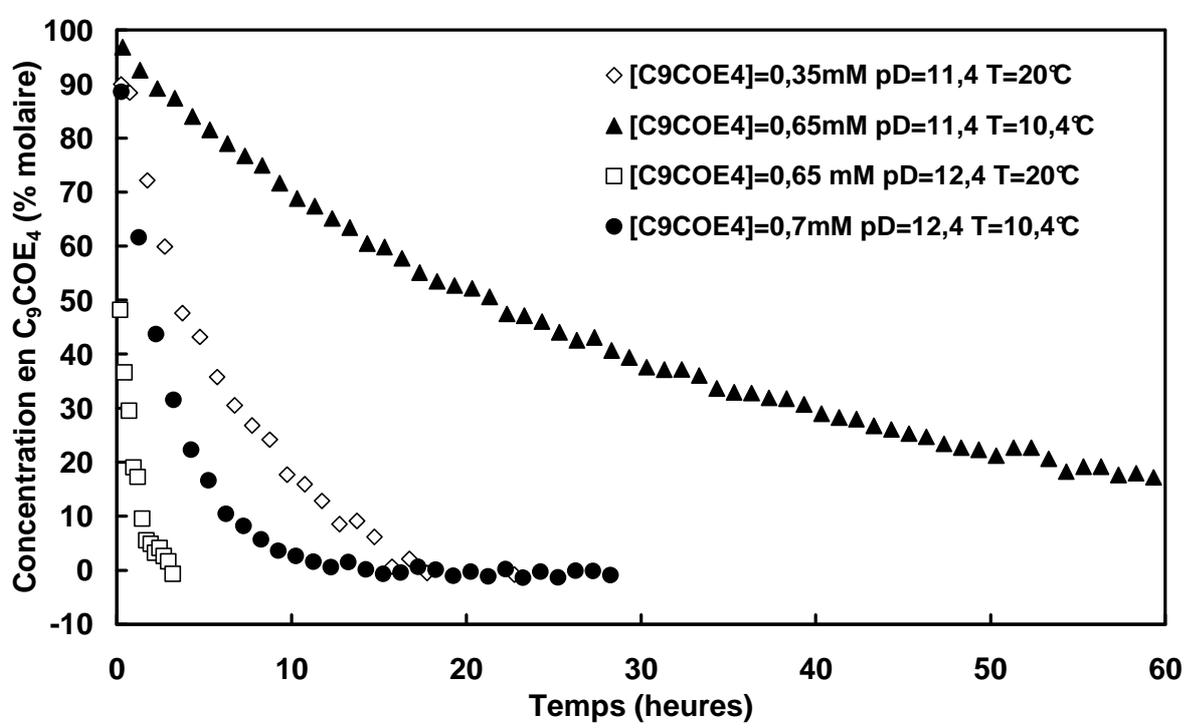


Figure II.46 : Evolution de la concentration du C_9COE_4 en fonction du temps au cours de l'hydrolyse, pour 4 échantillons à des concentrations inférieures à la CMC et évalués dans des conditions de températures et de pD différentes

[C ₉ COE ₄] (mM) Température (°C) pD	Ordre de la cinétique	Equation $\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k_1 t$	R ²	10 ⁵ k ₁ (s ⁻¹)	T _{1/2} (min)
C = 0,65 mM T = 20 °C pD = 12,4	1	-0,0004t	0,95	40	38
C = 0,70mM T = 10,4 °C pD = 12,4	1	-0,0001t	0,97	10	115
C = 0,35 mM T = 20 °C PD = 11,4	1	-0,00006t	0,89	6,0	231
C = 0,65 mM T = 10,4°C pD = 11,4	1	-0,000008t	0,99	0,8	1444
[C ₉ COE ₄] (mM) Température (°C) pD	Ordre de la cinétique	Equation $[A] = -k_0 t + [A_0]$	R ²	10 ⁶ k ₀ (M.s ⁻¹)	T _{1/2} (min)
C = 10,0 mM T = 10,4 °C pD = 12,4	0	-0,0000001t + 0,0088	0,98	0,1	690

Tableau II.10 : Données cinétiques de l'hydrolyse du C₉COE₄ dans D₂O, réalisée sous différentes conditions de concentrations, températures et pD

En toute logique, à des concentrations inférieures à la CMC, la température et le pD accélèrent la réaction d'hydrolyse. Ainsi à pD = 12,4 et T = 20 °C, le temps de demi réaction est de 38 min, il passe à 1444 min si la température est diminuée de 10 °C environ et le pD d'une unité.

Dans le cas de tensioactifs à des concentrations supérieures à la CMC, il a été montré que les molécules d'esters situées à l'intérieur des micelles ne subissent pas d'hydrolyse. La liaison ester, étant située au cœur de la micelle, est protégée des attaques des ions hydroxydes. Seules les molécules libres semblent pouvoir être hydrolysées et les micelles servent alors de « réservoir », maintenant la concentration en esters libres constante. L'hydrolyse suit une cinétique d'ordre 0 selon l'équation II.4.

$$[A] = -k_0 t + [A_0] \quad (\text{II.4})$$

Une fois que la concentration atteint la CMC, il n'y a plus de molécules dans le réservoir et la réaction change en une réaction de pseudo ordre 1.

La comparaison de l'évolution de la concentration en C₉COE₄ pour deux échantillons étudiés sous les mêmes conditions de pD et de températures mais à des concentrations inférieures et supérieures à la CMC illustre, en effet, une cinétique beaucoup plus lente dans le second cas. Les caractéristiques cinétiques de l'hydrolyse réalisée au-delà de la CMC sont reportées dans le tableau II.10. Sous des conditions de température et de pH identiques, les T_{1/2} pour des échantillons à des concentrations inférieures et très supérieures à la CMC, diffèrent d'un facteur proche de 6 : à 0,65 mM, le T_{1/2} est environ égal à 2 heures (115 min) alors qu'à 10 mM il vaut 11,5 heures (690 min). Les résultats obtenus lors de cette étude sont en concordance avec ceux observés par Holmsberg et *al.* concernant l'étude de composés similaires. (C₇COE₄ linéaires et branchés)

3.2.3 Conclusions

Cette étude cinétique sur l'hydrolyse du tensioactif non-ionique C_9COE_4 réalisée dans des conditions variées de températures, de pH et à des concentrations inférieures et supérieures à la CMC a permis de confirmer que la RMN est un outil très précis, permettant de déterminer les caractéristiques cinétiques. En totale adéquation avec des travaux antérieurs publiés par Holmberg et *al.*, sur des composés similaires possédant des longueurs de chaînes plus courtes, et des chaînes branchées, il a été confirmé que les cinétiques d'hydrolyse diffèrent lorsque les concentrations des tensioactifs sont inférieures ou supérieures à la CMC. En effet, au-delà de la CMC, la cinétique est grandement ralentie, la liaison ester étant protégée au sein de la micelle. Par ailleurs, les paramètres de températures et pH influencent de manières conséquentes la dégradation de ces composés.

4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 2

Dans ce chapitre, différentes problématiques concernant les matières premières couramment utilisées dans les formules cosmétiques, de produits d'hygiène ou de détergents ont été abordées et la RMN a été confirmée comme outil extrêmement performant à la fois pour la caractérisation de matières premières mais également pour l'étude de leur dégradation éventuelle, avec évidemment certaines limites.

Dans un premier temps, une méthodologie détaillée pour la caractérisation des tensioactifs non-ioniques de type C_iE_j a été proposée. Même si la RMN ne permet pas de distinguer chaque espèce (c'est-à-dire de relier longueurs de chaîne et nombre de groupements éthoxylés), elle possède néanmoins de nombreux avantages par rapport aux techniques chromatographiques, couramment utilisées dans ce type d'étude, et permet de différencier longueurs de chaînes et degrés d'éthoxylation jusqu'à C_{18} et $E_{7/8}$ respectivement. Il est également possible de quantifier la proportion d'alcools gras libres et de détecter la présence d'oligomères d'oxyde d'éthylène libres. De plus, les échantillons complexes de tensioactifs commerciaux, synthétisés à partir d'alcools synthétiques, possédant des ramifications peuvent être caractérisés en détail à l'aide de corrélations bidimensionnelles de type TOCSY, HSQC-TOCSY, etc., alors qu'en GC ou HPLC, des échantillons de références seront indispensables.

L'étude de mélanges de terpènes par DOSY a montré la possibilité de distinguer des terpènes de longueurs variables, notamment de longueur C_{10} , C_{15} , C_{20} et C_{40} sur des mélanges synthétiques. Le passage à l'étude d'échantillons réels montre les limites de cette technique, précisément quand de nombreux constituants de même taille sont présents, ce qui est couramment le cas dans des échantillons d'huiles essentielles. Cependant l'étude de ces cartes DOSY permet un premier tri des molécules présentes dans l'échantillon en fonction de leur taille. Il offre la possibilité de distinguer rapidement les composés de types monoterpéniques, sesquiterpiniques et de tailles supérieures. Ensuite grâce à l'extraction des spectres correspondant à un coefficient de diffusion, une comparaison avec des spectres de banques de données est alors envisageable pour compléter l'étude.

Concernant les études de dégradation, il a été possible d'identifier six hydroperoxydes majoritaires issus de la photooxydation sensibilisée du limonène dans CH_3OH en mélange sans séparation préalable. L'oxydation par irradiation *full-spectrum* du limonène a montré la disparition de ce dernier et l'apparition d'autres molécules stables mais aussi d'intermédiaires de réactions. Le spectre obtenu étant très complexe, il n'a pas permis l'identification des molécules formées, c'est pourquoi une étude de type ACP a été réalisée. Cette étude ACP des spectres 1H obtenus après irradiation *full-spectrum* du limonène a permis de confirmer les premières observations réalisées, en mettant en évidence la présence d'intermédiaires réactionnels et de produits finaux. Les intermédiaires réactionnels observés présentent des spectres très similaires à ceux des hydroperoxydes obtenus par photooxydation sensibilisée. Cette étude encore incomplète soulève la nécessité de réaliser des expériences complémentaires ; par exemple la détermination exacte des structures des constituants à l'aide de spectres carbone 13. L'objectif final consistera à comparer les spectres obtenus avec différents mécanismes d'oxydation afin de réaliser une taxonomie des réactions d'oxydation. Une telle

étude sera la première étape de travaux d'envergures plus larges visant à trouver les antioxydants ou les processus adaptés pouvant limiter l'oxydation en fonction du type d'oxydation détectée.

Enfin l'étude cinétique de l'hydrolyse du tensioactif non-ionique C_9COE_4 a permis de confirmer que les cinétiques d'hydrolyse diffèrent à des concentrations inférieures ou supérieures à la CMC. Au-delà de la CMC, la cinétique est grandement ralentie, la liaison ester étant protégée au sein de la micelle. Par ailleurs, les paramètres de températures et de pH influencent de manières conséquentes la dégradation de ces composés, qui se révèlent extrêmement intéressants d'un point de vue environnemental. La RMN s'avère extrêmement performante pour des études cinétiques de ce type.

5. PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE 2

Toutes les expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 500 opérant à 500 MHz pour le proton et 125,8 MHz pour le carbone.

5.1 Etude des C_iE_j

▪ Matériels :

Les C_iE_j monodisperses (C₈E₄, C₁₀E₁, C₁₀E₂, C₁₀E₃, C₁₀E₄, C₁₀E₅, C₁₀E₆, C₁₀E₈, C₁₂E₄, C₁₂E₆, C₁₆E₇) sont commercialisés par Fluka biochemicals (les puretés sont supérieures ou égales à 97%). Les alcools gras (C₈E₀, C₁₀E₀, C₁₂E₀, C₁₄E₀, C₁₆E₀, C₁₈E₀) ont été obtenus chez Aldrich (les puretés sont supérieures ou égales à 97%). Le Brij 30 également commercialisé par Aldrich présente une masse molaire moyenne de 362 g.mol⁻¹ et une formule de type C₁₂E₄. Les tensioactifs de grade *narrow-range* et *broad-range* (Berol OX 91-4 et Berol 260) sont commercialisés par Akzonobel sous la formule générale C₉₋₁₁E₄. Le chloroforme deutéré a été obtenu chez Eurisotop (H₂O < 0,01%)

▪ Préparation des échantillons :

Les mélanges de C_iE_j monodisperses ont été réalisés en pesant chaque C_iE_j directement dans des tubes RMN de 5mm de diamètre et en les diluant dans 600μL de CDCl₃. Les proportions de chaque constituant ont été calculées à partir des pesées et converties en proportion molaire afin de réaliser une étude quantitative. Les alcools gras ont été pesés (50 mg) et dilués dans 600 μL de CDCl₃ directement dans des tubes RMN de 5 mm de diamètre ; dans le cas de l'étude des mélanges commerciaux, 25 μL de tensioactifs ont été dilués dans 600μL de CDCl₃, là encore, directement dans les tubes RMN.

▪ Enregistrement des spectres RMN :

Les spectres ¹H et ¹³C ont été enregistrés avec une sonde BBO et les expériences bidimensionnelles avec une sonde TXI. Afin d'obtenir des spectres ¹³C quantitatifs, une séquence inverse a été utilisée avec un délai de 10 secondes. Les spectres ¹³C ont été accumulés approximativement deux heures, excepté dans le cas de l'étude des tensioactifs de grade *narrow-* et *broad-range*, où les branchements ont été étudiés ; dans ce cas, des spectres DEPT 135 ont été enregistrés sur une nuit pour permettre l'identification des carbones primaires, caractéristiques des branchements et pour repérer les carbones α, masqués par les résonances du CDCl₃. Des séquences classiques pour les COSY, HSQC, HMBC et HSQC-TOCSY ont été utilisées. Les données RMN ont été traitées à l'aide du logiciel Bruker Topspin version 2.b.

▪ Analyses GC :

Les analyses GC ont été réalisées avec un système Agilent 6890N, équipé d'un détecteur FID, avec N₂ comme gaz vecteur. La colonne utilisée est une colonne de diméthylpolysiloxane crosslinkée à 100% (HP-1 : 60m × 0,32 mm × 0,25 μm). Le système est configuré pour fonctionner à des températures inférieures à 300 °C, limitant la détection des homologues supérieurs. Pour l'analyse du Brij 30, la référence [105] a servi de base et la méthode appliquée est identique. La température a été maintenue à 50 °C pendant une minute, puis augmentée à 100 °C à une vitesse de 20 °C/min, puis jusqu'à 300 °C au rythme de 4 °C/min. Cette température a ensuite été maintenue pendant 40 min. Le

même profil chromatographique qu'en référence [105] a été obtenu, excepté le fait que la détection a été limitée à $C_{12}E_8$. (Figure II.47)

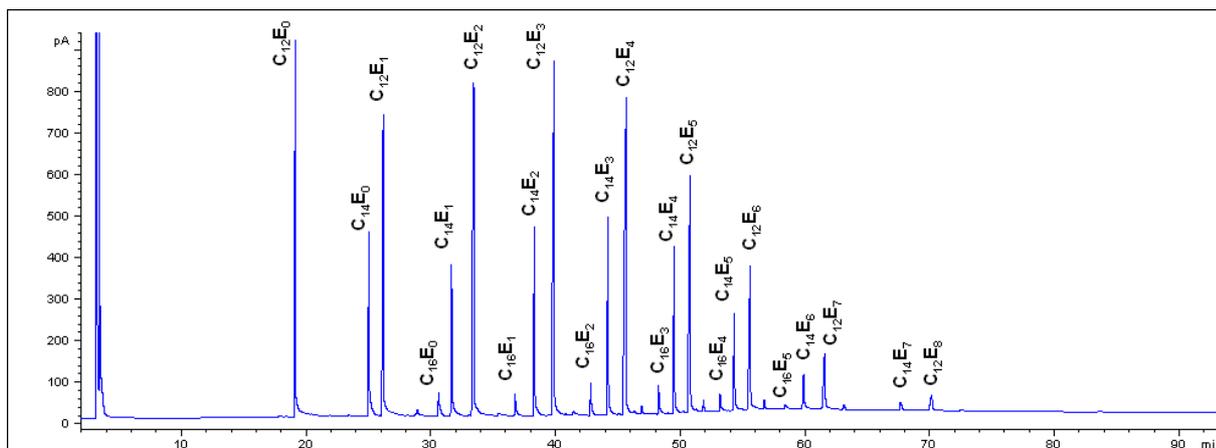


Figure II.47 : Chromatogramme obtenu pour le Brij 30 commercial

Les composés ont été identifiés en injectant des standards de $C_i E_j$ et la totalité des pics a été attribuée à l'aide des résultats obtenus dans cette référence. Les standards ont été injectés à une concentration de 1% (massique) dans de l'éthanol absolu, sans dérivation préalable. Des quantités de 1 μ L ont été injectées avec un rapport de split 10/1. La température d'inlet a été fixée à 285 °C. En injectant des mélanges connus de $C_i E_j$ disponibles en C_{10} , C_{12} , C_{14} et C_{16} , avec des nombres d'éthoxylats variant de 0 à 8, il a été constaté que le facteur de réponse du détecteur est peu sensible à la longueur de chaîne alkyle i et varie de façon linéaire avec le nombre d'éthoxylats j (figure II.48), sur cette gamme de valeur. Suite à ces observations, un facteur de correction a donc été introduit pour le calcul des aires des pics en fonction du nombre d'éthoxylats j de l'espèce.

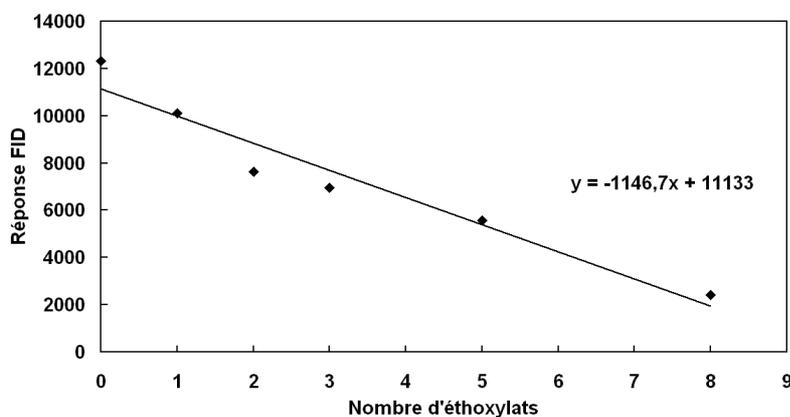


Figure II.48 : Evolution de la réponse FID en fonction du nombre d'éthoxylats pour des $C_i E_j$ de longueurs C_{10}

5.2 Etude des terpènes

▪ Matériels :

Les terpènes purs sont d'origine Givaudan. L'essence de térébenthine, les huiles M et MSEM, et la colophane de gemme ont été fournis par la société DRT (Dax, France). Le chloroforme deutéré a été obtenu chez Eurisotop ($H_2O < 0,01\%$).

- *Préparation des échantillons :*

- Terpènes purs.

Les terpènes purs ont été dilués dans du chloroforme deutéré directement dans les tubes RMN de 5mm de diamètre de façon à obtenir des concentrations voisines de 100 mM. Seul le β -carotène solide a été étudié à une concentration inférieure, autour de 22 mM. Les mélanges de terpènes ont été réalisés avec des proportions variables et une concentration totale voisine de 100 mM.

- Echantillons de la DRT.

L'essence de térébenthine et les huiles M et MSEM ont été diluées à hauteur de 20 μ l dans 580 μ L de $CDCl_3$. 30 mg de colophane de gemme, solide, ont été dissous dans 600 μ L de $CDCl_3$.

- *Enregistrement et traitements des spectres RMN :*

Les spectres protons et carbones ont été enregistrés à température ambiante avec des séquences classiques et traités avec le logiciel bruker Topspin 2.b. Les spectres DOSY ont été réalisés avec une séquence BPP-STE-LED^[52]. Le tableau ci-dessous rassemble les paramètres utilisés pour l'enregistrement des spectres DOSY 2D. Les DOSY ont été traités grâce au module **DOSYm** du logiciel notebook (NMRtec, Graffenstaden, 67, France).

	Terpènes seuls	Terpènes en mélange	Essence de térébenthine, Huile M et MSEM	Colophane de gemme
Δ	100 ms	100 ms	100 ms	200 ms
δ ($P_{30}^*0.5$)	4 ms	4 ms	4 ms	8 ms
Te	5 ms	5 ms	5 ms	5 ms
TD	8192	8192	8192	8192
Délai de relaxation D_1	3s	3s	3s	3s
Nombre de Scans	32 (carotène 256)	64	400	400
Nombre de points	32	32	32	32
Etendue du gradient	5-95%	5-95%	5-95%	5-95%
Intensité maximale du gradient	35 G. cm^{-1}	35 G. cm^{-1}	35 G. cm^{-1}	35 G. cm^{-1}

Tableau II.11 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des cartes DOSY des terpènes et échantillons de la DRT

5.3 Oxydation du limonène

- *Photooxydation sensibilisée :*

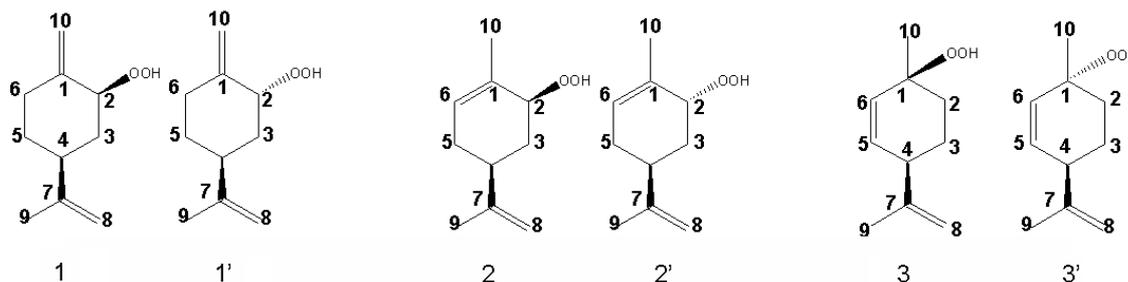
Une solution de limonène à 0,5 mol.L⁻¹ a été irradiée dans 10.10⁻³ L de méthanol avec une lampe à sodium à 10 °C en présence d'un sensibilisateur, le TPPS (tétraphénylporphyrine sulfonate de sodium) à 10⁻⁴ mol.L⁻¹. L'oxydation complète des solutions de limonène a été obtenue après 10 heures d'irradiation. Les échantillons ont ensuite été évaporés et repris dans du méthanol deutéré pour une étude par RMN des produits de dégradation.

Des séquences classiques ont été utilisées pour l'enregistrement des spectres ^1H , ^{13}C et pour les corrélations bidimensionnelles COSY, TOCSY, HSQC, HMBC. Pour le TOCSY sélectif, le temps de mélange a été fixé à 150 ms.

▪ Réduction des échantillons de limonène hydroperoxydes par photosensibilisation :

Les échantillons ont été réduits en présence de DMSO avec un excès de $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Ils ont ensuite été évaporés et repris dans CD_3OD ou CDCl_3 pour l'analyse RMN. Des spectres ^1H et ^{13}C , avec des séquences classiques ont été enregistrés.

▪ Valeurs de déplacements chimiques des différents hydroperoxydes identifiés



Molécules 1 et 1'

(a)

	^{13}C	^1H	M	C
1	146,5			
2	84,7	4,41		
3	35,5	3a 1,49 3e 2,19		
4	38,64	2,4		
5	32,6	5a 1,85 5e 1,26		
6	30,2	6a 2,27 6e 2,48		
7	149,3			
8	108,7	4,71		
9				
10	111,8	4,93		

(b)

	^{13}C	^1H	M	C
1	146,9			
2	84,24	4,34	Dd	$^3J_{2a-3a}=11,4\text{Hz}$; $^3J_{2a-3e}=4,5\text{Hz}$
3	37,4	3a:1,20 3e:2,32	Q	$^3J_{3a-4a}=^3J_{3a-2a}=^2J_{3a-3e}=12\text{ Hz}$
4	43,7	2,25	Tt	$^3J_{4a-3a}=^3J_{4a-5a}=12,4\text{Hz}$; $^3J_{4a-3e}=^3J_{4a-5e}=3,2\text{Hz}$
5	32,74	5a:1,27 5e:1,82	Qd	$^3J_{5a-6a}=^3J_{5a-4a}=^2J_{5a-5e}=12,4\text{Hz}$; $^3J_{5a-6e}=4,1\text{Hz}$
6	33,9	6a:2,12 6e:2,42		
7	148,6			
8	108,2	4,74		
9	19,57	1,74		
10	104,4	4,91 4,78		

Tableau II.12 : Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C des hydroperoxydes 1 (a) et 1' (b).

Molécules 2 et 2'**(a)**

	¹³ C	¹ H
1		
2	82,0	4,27
3	30,9	1,80 1,42
4	35,19	2,36
5	30,8	2,13 2,41
6	128,5	5,74
7		
8	108,1	4,76
9		
10	20,00	1,80

(b)

	¹³ C	¹ H
1		
2	4,46	83,5
3		
4		
5		
6	5,60	125,7
7		
8		
9		
10		

Tableau II.13 : Déplacements chimiques ¹H et ¹³C des hydroperoxydes 2 (a) et 2' (b)**Molécules 3 et 3'****(a)**

	¹³ C	¹ H
1	148,0	
2	30,6	2,18 1,42
3	24,3	1,75
4	43,6	2,72
5	134,8	5,79
6	129,9	5,63
7	78,2	
8	109,8	4,78
9	19,6	1,75
10	24,0	1,31

(b)

	¹³ C	¹ H
1	147,5	
2	29,8	1,61 2,00
3	24,5	1,96 1,56
4	42,8	2,77
5	133,0	5,73
6	130,8	5,71
7	79,7	
8	110,1	4,70 4,80
9	19,5	1,75
10	23,6	1,33

Tableau II.14 : Déplacements chimiques ¹H et ¹³C des hydroperoxydes 3 (a) et 3' (b)

- *Oxydation par irradiation full-spectrum* :

Une solution de limonène à $200 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans CD_3OD a été irradiée directement dans un tube RMN en quartz de 10 mm de diamètre surmonté d'un bouchon, percé pour laisser passer le système de bullage d'oxygène sur un banc optique. La lampe utilisée est une lampe au mercure / xénon d'une puissance de 1000 W. Toute l'optique du banc d'irradiation est en quartz. Le tube est maintenu dans la cavité d'irradiation à l'aide d'un rotor. L'ensemble tube / rotor est maintenu à température ambiante grâce à une circulation d'air.

Le suivi de la cinétique de disparition du limonène et de la formation des produits d'oxydation a été effectué par enregistrement des spectres RMN ^1H toutes les heures. Les spectres ont été réalisés à partir des prélèvements de 600 μL de solution transférée dans des tubes de 5 mm de diamètre. La dégradation complète du limonène a été observée après 6 heures d'irradiation. Le nombre de scans a été fixé à 128 ; le temps nécessaire pour enregistrer un spectre dans ces conditions est de l'ordre de 12 minutes.

5.4 Hydrolyse du C_9COE_4

- *Matériels :*

Le C_9COE_4 a été synthétisé par l'équipe oxydation et formulation.^[123] Le détail de la synthèse est fourni en annexe A. Le D_2O est commercialisé par Eurisotop (>99,97%). Deux solutions de soude ont été préparées dans D_2O à $\text{pD} = 12,5$ et $\text{pD} = 11,5$. Le pD a été mesuré en relevant le pH sur un Ph-mètre Mettler Toledo MP 220, et en ajoutant 0,4 à cette valeur de pH .

- *Préparations des solutions :*

Les solutions de C_9COE_4 ont été préparées en ajoutant les solutions de soude au C_9COE_4 , dans un bain refroidi à 10,4 $^\circ\text{C}$, ou à la température de la salle climatisée à 20,0 $^\circ\text{C}$, et le pD des solutions a été mesuré et ajusté à des valeurs proches de 12,5 et 11,5.

- *Enregistrements et traitements des spectres :*

L'enregistrement des spectres a débuté dès la mesure de pH terminée. Le temps $t = 0$ a été fixé au moment où l'ajout de la solution de soude a été réalisé. Les paramètres des spectres RMN utilisés sont rassemblés dans le tableau II.12.

	C < CMC				C > CMC
	C = 0,65 mM T = 20 $^\circ\text{C}$ $\text{pD} = 12,4$	C = 0,70 mM T = 10,4 $^\circ\text{C}$ $\text{pD} = 12,4$	C = 0,35 mM T = 20 $^\circ\text{C}$ $\text{pD} = 11,4$	C = 0,65 mM T = 10,4 $^\circ\text{C}$ $\text{pD} = 11,4$	C = 10 mM T = 10,4 $^\circ\text{C}$ $\text{pD} = 12,4$
séquences	Zgpr*	zgpr	zgpr	zgpr	Zg30
TD	32764	32764	32764	32764	32764
NS	64	64	64	32	32
D_1	3s	3s	3s	3s	3s
PL9	56 dB	56 dB	56 dB	58 dB	
Temps d'enregistrement d'un spectre	6min31s	6min31s	6min31s	3min27s	3min27s
Durée entre chaque spectre	1h	1h	1h	15 min	1h
Durée totale de l'expérience	88 h	28,25 h	22,7 h	3,4 h	90h

Tableau II.15 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des spectres proton utilisés pour le suivi cinétique de l'hydrolyse du C_9COE_4 sous différentes conditions

*les séquences zgpr sont des séquences permettant la présaturation du signal d'eau, signal très important lorsque l'on travaille à faible concentration.

Les spectres ont ensuite été traités de manière automatique (phase et ligne de base) avec le logiciel TOPSIN de Bruker version 2.b. La disparition du C_9COE_4 et l'apparition de l'acide correspondant ont été suivies en intégrant les signaux à 2,45 et 2,15 ppm respectivement, également de façon automatique. Les valeurs d'intégrales absolues obtenues ont été exportées sous Excel et les proportions relatives ont été calculées afin de pouvoir tracer les courbes de cinétiques.

Chapitre 3

Auto-organisation de molécules amphiphiles
dans des systèmes T/E et T/E/H
(Echelle supramoléculaire)

1. INTRODUCTION

Les microstructurations (émulsions, suspensions, cristaux liquides...) rencontrées dans les systèmes formulés sont souvent à l'origine des propriétés d'usage des formules (viscosité, stabilité physique et chimique, relargage contrôlé...). Les différentes structurations présentes dans les formules fluides constituent par exemple des vecteurs cosmétiques à la disposition du formulateur pour faciliter l'action, la pénétration ou encore l'application des produits. C'est pourquoi la caractérisation et la compréhension des microstructures pouvant être formées suscitent un vif intérêt.

Certaines expériences RMN sont tout à fait adaptées à l'étude de l'auto-organisation de molécules. Dans ce chapitre, les expériences de diffusion basées sur les séquences PGSE ainsi que la RMN du deutérium ont été utilisées pour la caractérisation de tensioactifs en systèmes binaires T/E (Tensioactif / Eau) et ternaire T/E/H (Tensioactif / Eau / Huile).

Une première étape a consisté à étudier un nouveau tensioactif non-ionique à biodégradabilité accrue, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4) en phase aqueuse par comparaison avec son homologue éther le $C_{10}E_4$, largement décrit dans la littérature. Parallèlement, un travail sur un tensioactif à chaîne courte de la même série, le C_3COE_1 , a également été réalisé et ses propriétés en phase aqueuse ont été comparées avec celles des composés C_4E_1 et C_3E_1 . Les tensioactifs à chaîne courte font partie de la famille des hydrotropes, petites molécules organiques capables d'accroître fortement la solubilité aqueuse de composés hydrophobes.^[124-126] Ces derniers, largement utilisés dans les formulations de détergents liquides, présentent des similitudes avec leurs homologues plus longs, mais la nature exacte des agrégats qu'ils peuvent former en solution est toujours un sujet de débat. Ils ont donc un double intérêt en application mais également fondamental.

La deuxième étape a consisté à travailler avec ces mêmes composés mais en système ternaire Tensioactifs / Eau / Huile afin de caractériser les microstructures présentes dans les microémulsions formées. D'une part le système $C_{10}E_4 / (H_2O/D_2O) / n$ -octane a été étudié et d'autre part le système $C_3COE_1 / (H_2O/D_2O) /$ propylbenzène a été comparé à des systèmes ternaires contenant ses homologues éthers C_3E_1 et C_4E_1 .

L'objectif a été d'évaluer l'intérêt de la RMN, et précisément des expériences de diffusion et de deutérium, pour la caractérisation de microstructurations de types micellaires, cristal liquide et microémulsions dans le cas de tensioactifs vrais et dans le cas de composés amphiphiles à chaîne plus courte.

2. PROPRIETES EN PHASE AQUEUSE DE MOLECULES AMPHIPHILES

2.1 Caractérisation en phase aqueuse d'un nouveau tensioactif non-ionique, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C₉COE₄)

2.1.1 C₉COE₄ et C₁₀E₄ : intérêt et littérature

L'intérêt toujours grandissant porté aux nouveaux tensioactifs plus facilement dégradables a déjà été évoqué dans le chapitre précédent. Les esters gras de polyéthylène glycol constituent une classe de tensioactifs extrêmement intéressante de ce point de vue et présentent, par ailleurs, une toxicité très faible. Ils ont été parmi les premiers tensioactifs non-ioniques commercialisés. Le procédé industriel est basé sur l'addition d'oxyde d'éthylène sur des acides gras conduisant à un mélange de monoesters et de diesters de polyéthylène glycol et de polyéthylène glycol libre. Cependant les données sur les composés purs sont rares, or ce sont ces composés purs qui constituent la substance active dans la plupart des applications. C'est dans ce cadre que le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C₉COE₄) et le monodécanoate de triéthylène glycol (C₉COE₃) ont été synthétisés par l'équipe «oxydation et formulation» et que leurs comportements en phase aqueuse ont été étudiés, par des techniques dites «classiques», à savoir la microscopie optique en lumière polarisée, les mesures de tension de surface ou encore la calorimétrie, permettant, entre autres, la construction de leurs diagrammes de phases et de comparer leurs propriétés à celles de leurs homologues éthers, largement décrits dans la littérature.^[123] Le remplacement d'une fonction éther par une fonction ester, confère évidemment des propriétés de dégradation aux tensioactifs mais influence également ses propriétés physico-chimiques.^[119-121]

Les tensioactifs non-ioniques en phase aqueuse possèdent des diagrammes de phases riches. A faible concentration, le tensioactif est présent sous forme libre ou de monomère. Lorsque la concentration augmente, la concentration micellaire critique est atteinte et les tensioactifs libres commencent alors à former des agrégats, qui peuvent être de tailles et de formes variées, en fonction notamment de leur structure (rapport i:j) et de la température. Ces agrégats peuvent également conduire à la formation de cristaux liquides à des concentrations élevées en tensioactifs ou à certaines températures. Les tensioactifs non-ioniques présentent également un point caractéristique dit point de trouble. Le point de trouble correspond au minimum d'une courbe représentant la température à partir de laquelle la solution de tensioactifs dans l'eau devient turbide et se sépare en deux phases, l'une riche en tensioactif et l'autre riche en eau, et ce en fonction de la concentration du tensioactif.

Le diagramme de phase du système C₁₀E₄ / H₂O présenté en figure III.1.a a été publié pour la première fois dans les années 80.^[128] Deux zones cristal liquide ont été détectées entre 0 et 60 °C, l'une hexagonale et l'autre lamellaire. Plus récemment l'existence d'une phase lamellaire diluée, à des concentrations inférieures à 1%, et une zone isotrope cubique, ont également été rapportées. Le système binaire C₉COE₄ / H₂O, présente un diagramme de phase plus simple que celui de son homologue éther (Figure III.1.b). Une seule phase cristal liquide, de type lamellaire a été identifiée pour des fractions massiques en tensioactifs comprises entre 0,55 à 0,85 à des températures inférieures à 32 °C. Contrairement au système C₁₀E₄ / H₂O, aucune phase hexagonale ou cubique n'a été décelée. De plus, la ligne de trouble a été détectée à des températures inférieures à celles observées pour le

$C_{10}E_4$, avec un point de trouble à $15,7\text{ °C}$ pour une fraction massique de 0,03 pour le C_9COE_4 alors qu'il est de $20,5\text{ °C}$ à 0,025 pour le $C_{10}E_4$.^[128]

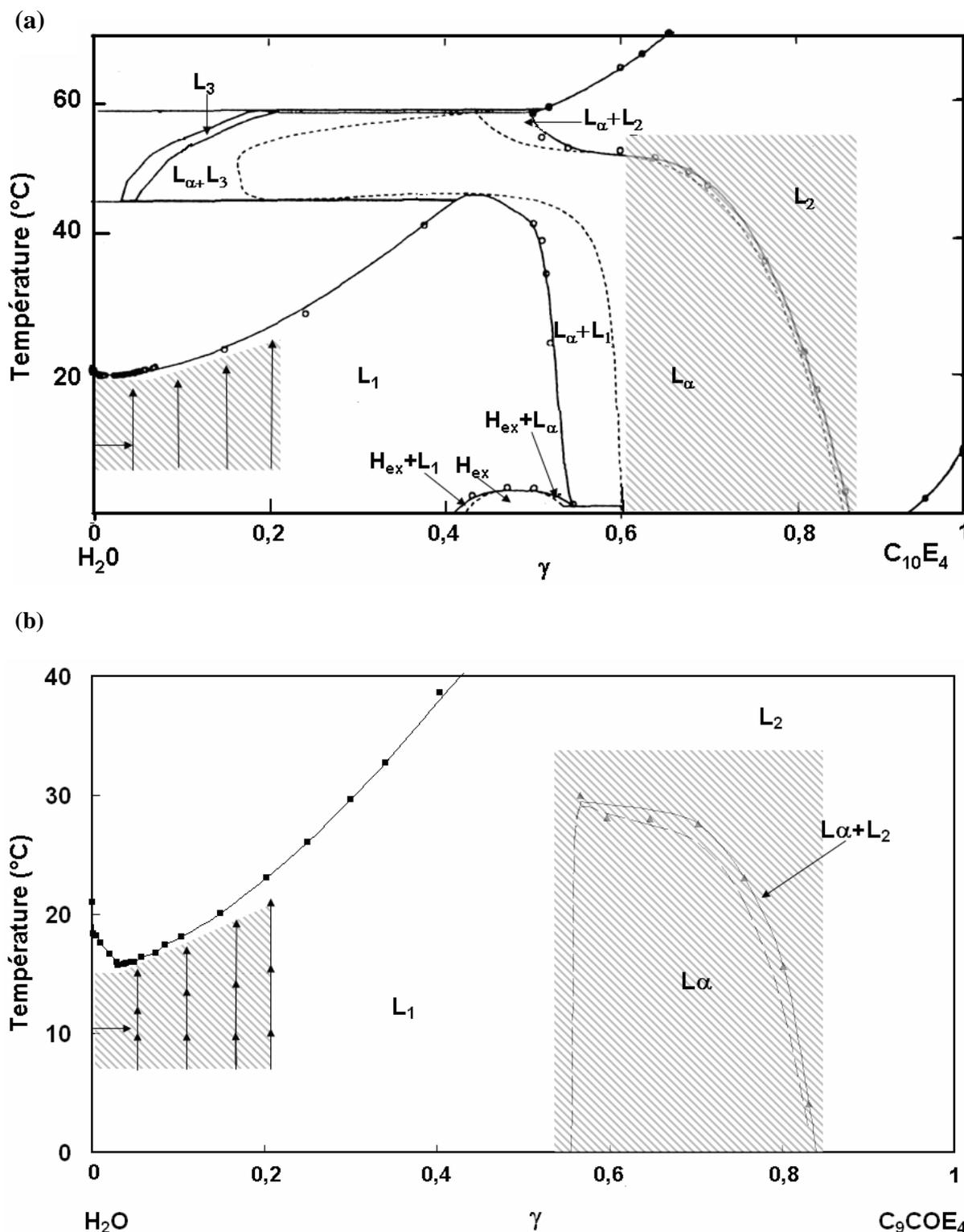


Figure III.1 : Diagramme de phase du (a) $C_{10}E_4$ (redessiné à partir de la référence [127]) et du (b) C_9COE_4 (redessiné à partir de la référence [123]). Sur les deux diagrammes, L₁ et L₂ représentent des phases isotropes, L_α, une phase lamellaire et H_{ex} une phase hexagonale. Pour le C_9COE_4 les transitions de phases ont été déterminées par microscopie en lumière polarisée et observations visuelles et les lignes pointillées représentent les zones où L_α et L₂ se superposent. Les zones grisées indiquent les zones étudiées par RMN. Les flèches indiquent les fractions massiques et les gammes de températures où les mesures à l'approche du point de trouble ont été réalisées.

Avec l'objectif de fournir des informations supplémentaires sur les régions micellaire et cristal liquide du monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4) et de comparer les propriétés de ce dernier avec celles de son homologue éther, le $C_{10}E_4$, une étude basée sur la mesure de coefficient de diffusion et sur la RMN du deutérium a donc été réalisée. Les expériences de RMN pour mesurer la diffusion, basées sur la séquence PGSE, ont été largement utilisées^[48, 49, 129] seules ou couplées à d'autres techniques, telles que la diffusion de neutron ou la diffusion de lumière, pour l'étude des tailles et formes des agrégats obtenus dans des solutions de tensioactifs. Dès les années 80, de nombreuses études de RMN de diffusion ont décrit les micelles formées par différents tensioactifs non-ioniques de la série des C_iE_j ^[57-62] et plus récemment celles formées par des tensioactifs dérivés de sucres^[55, 63, 64] (cf. chapitre I de ce manuscrit). Une première partie de notre étude concerne donc la description du comportement en phase aqueuse du C_9COE_4 et du $C_{10}E_4$, dans leur région micellaire (cf. parties hachurées sur les figures III.1.a et III.1.b) avec la caractérisation des CMC et des formes et tailles des agrégats. L'évolution des coefficients de diffusion à l'approche du point de trouble a également été étudiée : la question de savoir si les micelles grossissent ou non à l'approche de ce point, selon la structure des tensioactifs étudiés, est toujours controversée. Une deuxième partie a consisté à caractériser de manière détaillée la zone lamellaire formée par le C_9COE_4 . Une attention toute particulière a été portée à l'étude des transitions de phases, et spécifiquement aux zones où deux phases coexistent (isotrope et cristal liquide). Les techniques classiques, comme la microscopie optique en lumière polarisée, ne permettent pas de distinguer avec précision ces régions biphasiques. En effet, le diagramme de phase réalisé par microscopie en lumière polarisée, par exemple, ne permet pas de distinguer, entre les régions L_1 et L_{α} , la zone de coexistence de ces deux phases, alors que la thermodynamique impose leur existence. La règle des phases implique le long d'une isotherme ou d'une ligne d'iso-concentration, qu'une alternance entre nombres paire et impaire de phases soit observée. La RMN du deutérium est totalement adaptée à l'étude de ces transitions de phases. Une phase isotrope présente en effet un singulet sur les spectres deutérium alors que les phases anisotropes sont caractérisées par un doublet dont la valeur du *splitting* quadripolaire, $\Delta\nu$, est une signature caractéristique de la composition et de la température de l'échantillon. Enfin pour les régions où coexistent deux phases, isotrope et anisotrope, un doublet et un singulet sont superposés. La valeur du couplage quadripolaire constitue de surcroît une mesure de la quantité d'eau liée et du paramètre d'ordre de la phase cristal liquide.^[83-85] Les phases cristal liquide du C_9COE_4 et du $C_{10}E_4$ ont donc été comparées afin d'évaluer l'influence du remplacement d'une fonction éther par une fonction ester.

2.1.2 Etude des régions micellaires par RMN 1H et PGSE

2.1.2.1 Détermination des CMC

Le point de trouble du monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4) a été mesuré à 15,7 °C dans H_2O pour une fraction massique de 0,03. Cela implique de travailler à des températures inférieures à cette valeur, afin que les échantillons restent homogènes. Il faut également tenir compte du remplacement de H_2O par D_2O , puisque les spectres RMN sont enregistrés en solvant deutéré. Les informations décrites dans la littérature diffèrent quelque peu. Glatter et *al.*^[130] ont observé des diminutions de 3 à 5 °C en remplaçant H_2O par D_2O alors que Stubenrauch et *al.*^[86] ont constaté que les frontières supérieures de certaines zones cristal liquide ont été décalées de 1 ou 2 °C vers des températures supérieures, le décalage se réduisant ensuite, lorsque la concentration en tensioactif

augmente. La température d'étude a donc été fixée à 10,5 °C, bien en deçà du point de trouble afin d'éviter toute confusion.

a) Evolution des déplacements chimiques en fonction de la concentration

La mesure de grandeurs physiques adaptées rend possible la détermination de la CMC. Les déplacements chimiques font partie de ces grandeurs physiques caractéristiques de l'environnement d'un proton. Les variations de déplacements chimiques en proton de la chaîne alkyle ont donc été relevées en fonction de la concentration. Sur la figure III.2, les spectres protons du C₉COE₄ et du C₁₀E₄ sont fournis avec l'attribution des protons de la chaîne alkyle. Les spectres sont très similaires, exception faite du proton α , dont le déplacement chimique est observé à 3,50 ppm dans le cas du C₁₀E₄ et à 2,35 ppm dans celui du C₉COE₄.

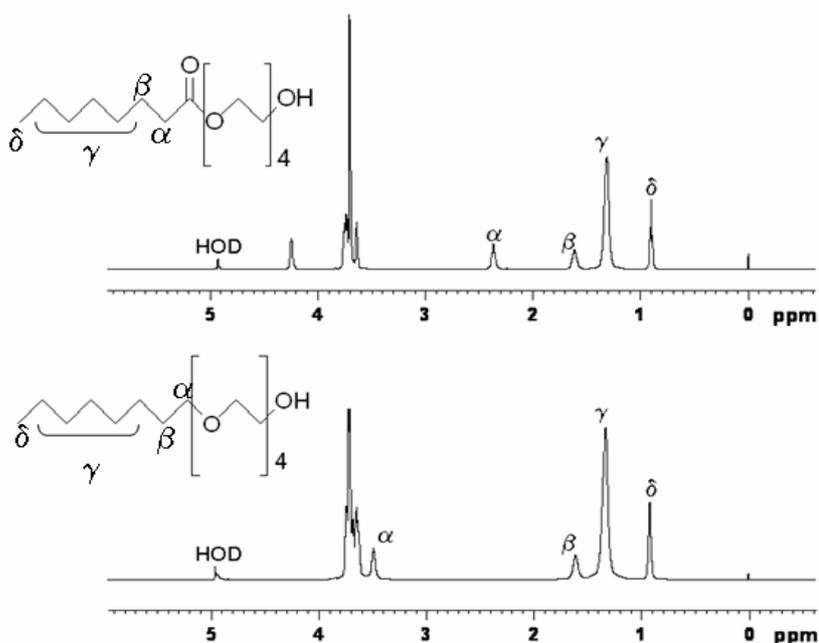


Figure III.2 : Spectres ¹H du C₉COE₄ et du C₁₀E₄ dans D₂O à 9,8.10⁻³ mol.L⁻¹ et 12,8.10⁻³ mol.L⁻¹, respectivement, enregistrés à 10,5 °C, le TSPD₄ a été utilisé comme référence à 0 ppm

La figure III.3 illustre les variations de déplacements chimiques de ces protons α en fonction de la concentration pour les deux tensioactifs étudiés. L'utilisation d'une échelle logarithmique a été choisie pour faciliter la visualisation des données et notamment la cassure observée. Pour les deux tensioactifs, les allures de courbes sont similaires. Dans un premier temps, un plateau correspondant aux déplacements chimiques des molécules libres est détecté. Il est suivi d'une cassure, puis d'une diminution des valeurs de déplacements chimiques, traduisant le changement d'environnement que subissent les protons, lorsque les molécules forment des micelles. Ces dernières ne sont alors effectivement plus entourées de molécules d'eau deutérée mais d'autres molécules de tensioactifs. L'intersection des deux tangentes à la courbe, au niveau de la cassure fournit alors la valeur de la CMC. Les variations de déplacements chimiques des autres protons de la chaîne alkyle ont conduit à des courbes similaires avec une cassure située autour de 0,9.10⁻³ mol.L⁻¹ pour le C₉COE₄ et de 1,3.10⁻³ mol.L⁻¹ pour le C₁₀E₄, dans chaque cas. Notons cependant que les protons α , de part leur proximité avec la tête polaire des tensioactifs, présentent une variation de déplacements chimiques inverse à

celle observée pour les protons notés γ et δ de la chaîne alkyle. En effet, ces signaux ont des déplacements chimiques qui augmentent au-delà de la cassure correspondant à la CMC.

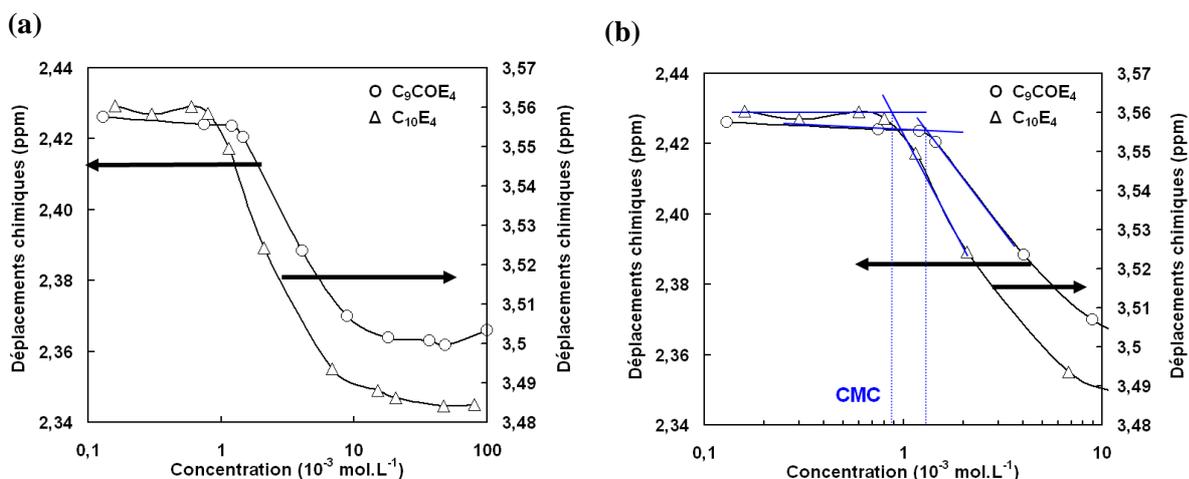


Figure III.3 : Variation des déplacements chimiques des protons α du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 en fonction de la concentration dans D_2O à $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) courbe complète (b) zoom sur une gamme de concentration de $0,1$ à $10,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec les tangentes à la courbe représentées pour une détermination graphique de la CMC

b) Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que la valeur du coefficient de diffusion d'une molécule est une grandeur caractéristique de celle-ci, permettant d'effectuer une séparation virtuelle des molécules de différents poids moléculaires en mélange. Cependant ces valeurs de coefficient de diffusion peuvent également permettre l'étude d'une même molécule, pouvant se trouver sous différents états d'associations (libres, micelles, vésicules...), puisque sur l'échelle de temps d'une expérience RMN, le coefficient de diffusion mesuré est sensible à l'agrégat auquel est associé la molécule. Ainsi les coefficients de diffusion du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 ont été mesurés en utilisant une séquence de type BP-LED-STE (Les détails expérimentaux sont fournis dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre). Le traitement des données n'a pas été réalisé avec le logiciel notebook utilisant le maximum d'entropie, comme dans le chapitre précédent, mais par un traitement classique par ajustement des valeurs à une courbe théorique, avec le logiciel Bruker Topspin version 2.b. En effet, dans ce cas précis une seule molécule est en solution, il n'y a donc aucun problème lié aux superpositions de résonances pour la détermination des coefficients de diffusion et ce second traitement est plus rapide. La figure III.4 illustre la variation des coefficients de diffusion pour ces deux tensioactifs à $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la concentration. L'allure des courbes obtenues est caractéristique de solutions où des micelles se forment. Les coefficients de diffusion sont constants et élevés, de l'ordre $25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les faibles concentrations en tensioactif, ce qui correspond à la diffusion des molécules libres. Ensuite une diminution brusque des valeurs des coefficients de diffusion est observée avant l'obtention d'un second plateau. Pour ce second plateau, les valeurs de diffusion sont inférieures de plus d'un ordre de grandeur par rapport à celles mesurées pour les molécules libres. La diminution observée traduit la contribution des coefficients de diffusion des micelles formées au coefficient de diffusion globale. Le modèle dit de séparation de phase permet de décrire ce phénomène : le coefficient de diffusion observé (D_{obs}) correspond, en effet, à la moyenne

pondérée des coefficients de diffusion des molécules libres et des molécules agrégées (Equation III.1).^[53]

$$D_{obs} = \left(\frac{C - CMC}{C} \right) D_{mic} + \left(\frac{CMC}{C} \right) D_{libre} \quad (III.1)$$

Avec C la concentration totale en tensioactif, CMC la concentration micellaire critique, D_{obs} le coefficient de diffusion observé, D_{libre} le coefficient de diffusion des molécules libres, et D_{mic} le coefficient de diffusion des micelles.

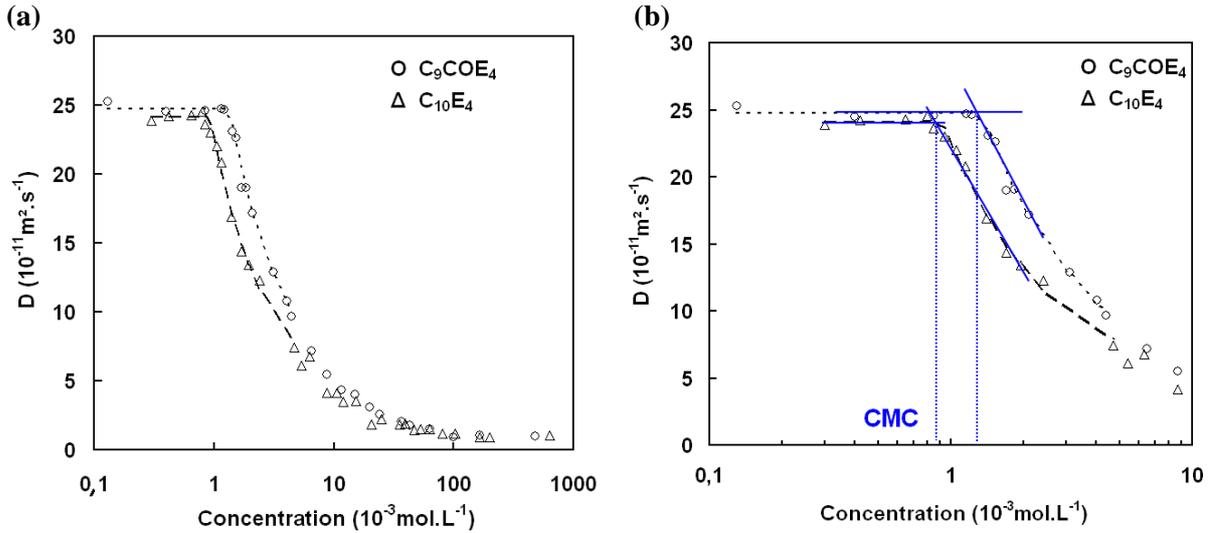


Figure III.4 : Evolution des coefficients de diffusion du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 en fonction de la concentration, mesurés à $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) courbe complète réalisée sur des gammes de concentrations de 0,1 à $600,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les pointillés représentent les modélisations des courbes de diffusion ; (b) zoom sur une gamme de concentration de 0,1 à $10,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec les tangentes aux courbes permettant la détection des CMC.

La CMC de chaque tensioactif peut être extraite graphiquement, en déterminant l'intersection des tangentes à la courbe. Il est également possible de modéliser la courbe $D_{obs} = f(C)$. Pour cela, un réarrangement de l'équation III.1 est nécessaire, en introduisant la fonction de Heaviside selon l'équation III.2.^[49, 129]

$$D_{obs} = D_{libre} + \left(\left(1 - \frac{CMC}{C} \right) (D_{mic} - D_{libre}) H(x) \right) \quad (III.2)$$

avec H la fonction de Heaviside, $x = C - CMC$, $H(x) = 1$ si $x \geq 0$ et $H(x) = 0$ si $x < 0$

Les trois paramètres CMC , D_{libre} et D_{mic} sont alors trois paramètres de modélisation. Le résultat de la modélisation est représenté par les pointillés sur la Figure III.5. Ces modélisations ont été réalisées en supposant que les micelles obtenues sont sphériques et de rayons constants. Cette hypothèse a été supposée valide sur une échelle de concentration restreinte au-delà de la CMC, c'est-à-dire jusqu'à environ $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les deux tensioactifs. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, les valeurs de D_{libre} et de CMC calculées par le modèle ont été réinjectées dans l'équation III.1. Ainsi des valeurs de D_{mic} ont été extraites pour chaque valeur de D_{obs} . Ces valeurs sont constantes sur l'intervalle de concentration défini précédemment jusqu'à des valeurs voisines de $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Au-delà de

cette concentration, les valeurs de D_{mic} diminuent fortement, indiquant une dérive par rapport au modèle sphérique. Les valeurs de CMC, D_{libre} et D_{mic} obtenues par la modélisation sont rassemblées dans le tableau III.1.

	D_{mic} ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D_{libre} ($10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	CMC ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
C_9COE_4	3,6	24,8	1,4
C_{10}E_4	3,9	24,2	0,9

Tableau III.1 : Coefficients de diffusion micellaire (D_{mic}), coefficients de diffusion (D_{libre}) des molécules libres, et CMC obtenus par modélisation par l'équation III.2 des courbes de diffusion enregistrées

c) Comparaison des différents résultats obtenus

Dans le tableau III.2, les valeurs de CMC obtenues grâce aux courbes de variation des déplacements chimiques en fonction de la concentration et grâce aux courbes de diffusion sont comparées aux données de la littérature et à celles obtenues par mesure de tension de surface. Les CMC mesurées par l'étude des variations chimiques et grâce à la modélisation des courbes de diffusion donnent des résultats tout à fait concordants, ce qui est logique, puisque les mesures ont été réalisées sur les mêmes échantillons. Les CMC mesurées dans H_2O et D_2O et par des techniques différentes (RMN / tension de surface) montrent de légères différences, confirmant les observations décrites dans la littérature. Comme attendu, une diminution de la CMC est observée quand la température augmente, ce qui est une caractéristique des tensioactifs non-ioniques, dont le caractère hydrophile diminue avec des températures croissantes. Enfin, la comparaison des CMC des deux tensioactifs, mesurées dans des conditions identiques met en évidence une valeur légèrement plus élevée dans le cas du C_9COE_4 tant à 10,5 °C qu'à 25 °C. Holmberg et al.^[120] ont décrit un comportement identique pour le C_7COE_4 et le C_8E_4 , qui possèdent des CMC respectives de $10,0 \cdot 10^{-3}$ et $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces légères différences peuvent être expliquées par la fonction carbonyle de la liaison ester qui contribue au caractère hydrophile du C_9COE_4 , conduisant à une micellisation à une concentration plus élevée. Une autre explication peut reposer sur la non-linéarité du C_9COE_4 imposée par sa fonction ester et susceptible de gêner l'agrégation des molécules.

	10,5 °C ^a	10,5 °C ^b	10,5 °C ^c	25 °C ^b
$\text{CMC}_{\text{C}_9\text{COE}_4}$ ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,4	1,3	1,9	0,9
$\text{CMC}_{\text{C}_{10}\text{E}_4}$ ($\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,9	0,9		0,5

Tableau III.2 : Valeurs de CMC du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 obtenues par différentes techniques et à différentes températures

^a données déterminées à partir du fit de la courbe $D_{obs} = F(C)$ dans D_2O

^b données déterminées par détermination graphique sur la courbe $\delta = F(C)$ dans D_2O

^c données obtenues par mesure de tension de surface dans H_2O (Référence ^[123] et données non publiées)

2.1.2.2 Tailles et formes des agrégats

Les valeurs de D_{mic} déterminées grâce à la modélisation des courbes de diffusion, permettent d'accéder aux rayons hydrodynamiques des micelles, en utilisant l'équation de Stokes-Einstein (Equation III.3), dans le cas de micelles sphériques.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{mic}} \quad (\text{III.3})$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température en °K, η la viscosité du solvant et D_{mic} , le coefficient de diffusion micellaire.

Cependant la relation entre D_{mic} et C peut varier du fait d'effets d'obstruction ou de paramètres de frictions, qui doivent être pris en compte quand la concentration augmente. A faibles concentrations et faibles températures, ces effets d'obstruction peuvent néanmoins être négligés et le modèle sphérique appliqué. Dans cette étude, le modèle sphérique s'est révélé valide jusqu'à $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les deux tensioactifs. Les rayons hydrodynamiques calculés avec ce modèle sont donc reportés dans le tableau III.3, avec les valeurs D_{libre} et D_{mic} . Les deux tensioactifs étudiés présentent des rayons micellaires sensiblement identiques, de $34,7 \text{ \AA}$ et $32,2 \text{ \AA}$ pour le C_9COE_4 et le $C_{10}E_4$ respectivement.

	$D_{mic} (\times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{libre} (\times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$r_h (\text{ \AA})$
C_9COE_4	3,6	24,8	34,7
$C_{10}E_4$	3,9	24,2	32,2

Tableau III.3 : Valeurs des coefficients de diffusion des micelles (D_{mic}), des molécules libres (D_{libre}) et du rayon hydrodynamique (r_h) pour le C_9COE_4 et le $C_{10}E_4$, obtenues à partir de la modélisation des courbes de diffusion et l'application de l'équation de Stokes-Einstein

Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle les effets d'obstruction sont négligeables sur la gamme de concentration étudiée, nous avons cherché à introduire un facteur de correction en prenant en compte les interactions entre micelles. Ces interactions impliquent une réduction du coefficient de diffusion, qui en première approximation, est proportionnelle à la fraction volumique occupée par les micelles (Equation III.4).^[131]

$$D_{mic} = D_{0mic} (1 - k\phi_{micelles}) \quad (\text{III.4})$$

Avec k la constante d'interaction, D_{0mic} le coefficient de diffusion des micelles sans effet d'obstruction, D_{mic} le coefficient de diffusion des micelles en présence d'obstructions et $\Phi_{micelles}$ la fraction volumique des micelles avec :

$$\phi_{micelles} = (C - CMC) \frac{M}{\rho} \quad (\text{III.5})$$

Où C est la concentration en mol.L^{-1} , M la masse moléculaire des tensioactifs ($M_{\text{C}_9\text{COE}_4} = 348,7 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{C}_{10}\text{E}_4} = 334,5 \text{ g.mol}^{-1}$) et ρ la masse volumique des tensioactifs ($\rho_{\text{C}_9\text{COE}_4} = 1007 \text{ g.L}^{-1}$ et $\rho_{\text{C}_{10}\text{E}_4} = 959 \text{ g.L}^{-1}$).

La valeur pour k a été suggérée égale à 2 pour des sphères dans un milieu sans interaction hydrodynamique et à 1,7 en présence de telles interactions.^[55, 132] Nous avons donc choisi la valeur $k = 1,7$ et recalculé les rayons micellaires obtenus. Cependant la valeur de k n'est pas apparue critique puisqu'en remplaçant 1,7 par 2, des résultats similaires ont été obtenus ; la taille des micelles calculée en appliquant ces facteurs de correction est identique à celle obtenue sans facteur de correction jusqu'à des concentrations de l'ordre $15,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et même à cette concentration la différence reste inférieure à 1 %. Donc sur la gamme de concentration étudiée, l'hypothèse $D_{\text{mic}} \approx D_{0\text{mic}}$ est bien vérifiée.

Afin de mettre en évidence la déviation par rapport au modèle sphérique à des concentrations supérieures à $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, le coefficient de diffusion théorique ($D_{\text{théo}}$) pour chaque tensioactif a été déterminé en supposant que les rayons micellaires restaient constants à des valeurs de 34,7 Å et 32,2 Å pour le C_9COE_4 et le C_{10}E_4 respectivement. La comparaison des coefficients de diffusion observés D_{obs} et théoriques $D_{\text{théo}}$ est donnée en figure III.5. Comme attendu, les coefficients de diffusion observés et théoriques sont similaires jusqu'à des concentrations voisines de $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis au-delà de cette concentration les coefficients de diffusion observés diminuent de façon plus marquée, indiquant un grossissement des micelles ou une déformation de ces dernières, vers des structures allongées. D'après les paramètres d'empilements décrits par Zhu et al.^[123] il pourrait s'agir de micelles de type bâtonnets (*rod-like*). En effet, comme décrit dans le chapitre bibliographique, Israelachvili et al.^[6] ont relié les phénomènes d'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure même des agrégats et introduit un paramètre d'empilement P , défini par $P = V/a_0L_c$, avec V le volume effectif hydrophobe, a_0 , la surface de cette tête polaire et L_c la longueur de la chaîne carbonée étendue. Les paramètres d'empilements du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 ont été déterminés à 0,42 et 0,51 respectivement.^[123] En tenant compte des incertitudes de mesures, ces valeurs ont été décrites proches de 0,5 indiquant la formation de micelles de type bâtonnets, qui expliquent l'écart à la sphéricité observé pour des concentrations relativement faibles après la CMC.

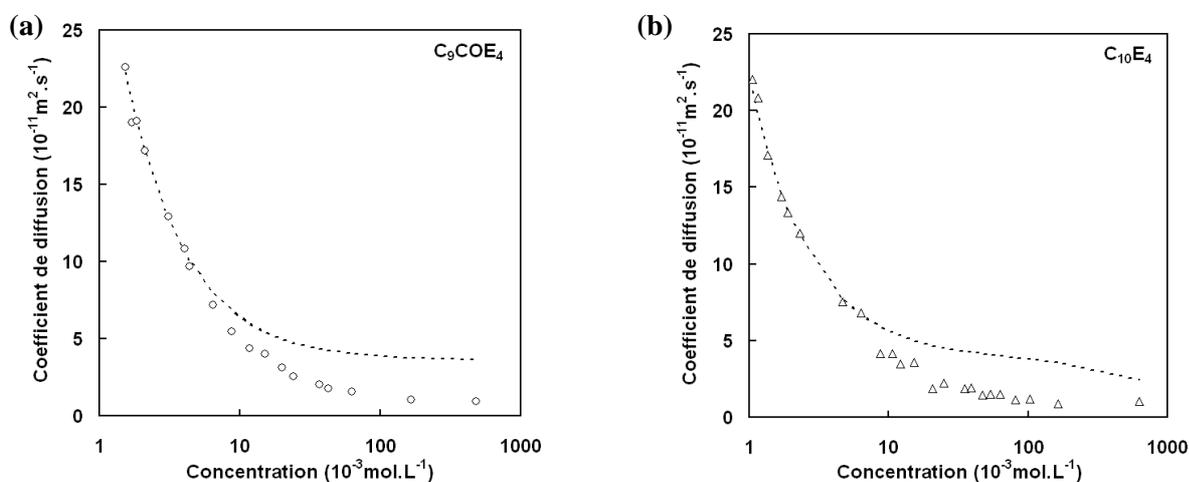


Figure III.5 : Comparaison des coefficients de diffusion observés, D_{obs} , et théoriques, $D_{\text{théo}}$ à 10,5 °C. $D_{\text{théo}}$ est calculé avec l'équation III.1 en prenant $R_h = 34,7 \text{ Å}$ et $R_h = 32,2 \text{ Å}$ pour C_9COE_4 (a) et C_{10}E_4 (b)

Les tailles de micelles déterminées en appliquant un modèle sphérique donnent des résultats cohérents par comparaison avec les valeurs obtenues pour des composés de la série des C_iE_j décrits dans la littérature. Le tableau III.4 rassemble ces données en termes de taille et de formes de micelles pour différents C_iE_j de la série C_8 et C_{12} . D'après les données décrites dans la littérature, les C_iE_j menant à des agrégats de type prolata ou bâtonnet (*rod-like*) possèdent des rayons supérieurs à 50 Å, alors que pour des micelles sphériques, les tailles mesurées avoisinent les 30 Å. L'hypothèse de sphéricité appliquée dans cette étude pour des concentrations restreintes au-delà de la CMC semble donc confirmée, cependant l'existence de distorsions, de type allongement (cylindriques ou disques) avec des degrés faibles d'anisotropie n'est pas exclue. L'existence d'agrégats sphériques de petites tailles à faibles concentrations a été discutée et apparaît favorisée dans le cas de tensioactifs possédant un rapport j/i élevé, c'est-à-dire dans le cas de composés avec un groupement oxyde d'éthylène important par rapport à la taille de la chaîne alkyle. Ainsi comme pour les composés C_8E_4 , C_8E_5 , $C_{12}E_6$, $C_{12}E_7$ ou $C_{12}E_8$, le rapport entre les parties hydrophiles et lipophiles du $C_{10}E_4$ et du C_9COE_4 , semblent compatibles avec des agrégats sphériques. Cependant quand la concentration augmente, les rayons mesurés deviennent trop importants pour correspondre à des micelles sphériques, les micelles subissent alors probablement une transition de type micelles sphériques → micelles cylindriques, responsable de la diminution du coefficient de diffusion.

Tensioactifs	Forme des agrégats	Taille (Å)	Techniques utilisées	Comportement à l'approche du point de trouble	
C_8E_4	Sphère		RMN	Pas de grossissement micellaire	[132]
C_8E_5	Sphère	25,3 à 25°C 35,3 au point de trouble	QENS	Grossissement micellaire	[133]
$C_{12}E_4$	Prolate	Environ 50	RMN	-	[59]
$C_{12}E_5$	Allongée de type cylindrique	Environ 68	RMN	Grossissement micellaire	[57, 58]
$C_{12}E_6$	Sphère	37	RMN, QELS	Grossissement micellaire	[60, 61]
	Sphère à basse température	34 32,5	RMN, SANS	Transitions : sphères à allongées (cylindriques) sphères à disques	[62]
$C_{12}E_7$	Sphère	32	DLS	-	[134]
	Sphère	30	RMN	Pas de grossissement micellaire	[57, 58]
$C_{12}E_8$	Sphère	31	RMN	Pas de grossissement micellaire	[57, 58]
	Sphère à t° ambiante		RMN	Transitions sphères à ellipses prolates	[56]

Tableau III.4 : Comparaison des tailles et formes de micelles de différents tensioactifs décrits dans la littérature. QENS = Quasi Elastic Neutron Scattering; QELS = Quasi Elastic Light Scattering; SANS = Small Angle Neutron Scattering; DLS = Diffusion Light Scattering.

2.1.2.3 Comportement à l'approche du point de trouble

Dans le but d'étudier le comportement des agrégats formés à l'approche du point de trouble, l'évolution des coefficients de diffusion a été suivie en augmentant la température et ce pour quatre fractions massiques différentes ($\gamma = 0,05 ; 0,10 ; 0,15$ et $0,20$). Les mesures ont été réalisées à des températures comprises entre $7,5$ °C et 20 °C, en fonction du tensioactif et des compositions massiques des échantillons. Selon la concentration, la valeur de température au-delà de laquelle l'échantillon se trouble varie. Toutes les mesures ont été réalisées sur des échantillons homogènes avant que les solutions ne se troublent. Les figures III.6.a et III.6.b présentent l'évolution des coefficients de diffusion pour le C_9COE_4 et le $C_{10}E_4$ respectivement. Dans la discussion qui suit, le coefficient de diffusion observé et le coefficient de diffusion micellaire ont été considérés équivalents, puisque les compositions massiques auxquelles ont été réalisées les expériences sont très supérieures à la CMC, la contribution des coefficients de diffusion libre pouvant ainsi être négligée. La figure III.6.a met en évidence une légère augmentation des coefficients de diffusion du C_9COE_4 pour des températures croissantes, avec des valeurs de coefficients très proches pour chaque composition de $\gamma = 0,05$ à $\gamma = 0,2$. Les coefficients de diffusion du $C_{10}E_4$ montrent une évolution similaire.

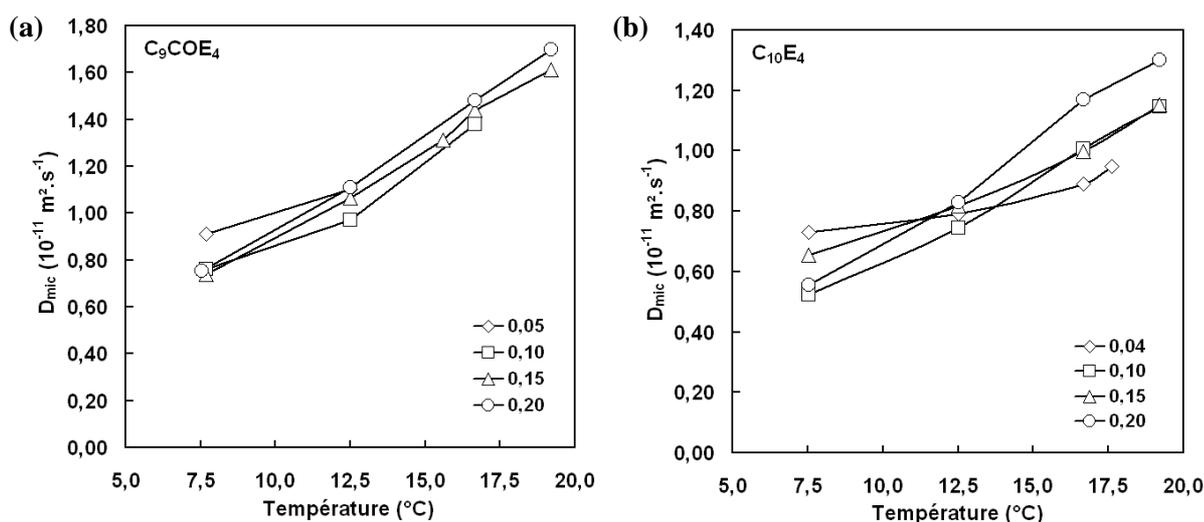


Figure III.6 : Evolution des coefficients de diffusion du C_9COE_4 (a) et du $C_{10}E_4$ (b) mesurés en fonction de la température à l'approche du point de trouble pour quatre compositions massiques.

Pour les mêmes échantillons et dans les mêmes conditions de température, la largeur des raies à mi-hauteur a été mesurée pour les protons notés γ sur les spectres présentés figure III.2. La largeur à mi-hauteur représente l'inverse du temps de relaxation T_2 , et fournit des informations sur la grosseur des objets au sein desquels une molécule est associée. Ainsi à première vue, ces résultats ne montrent aucun grossissement micellaire, l'augmentation légère des coefficients de diffusion et la diminution de la largeur des raies semblent être une conséquence de la température croissante.

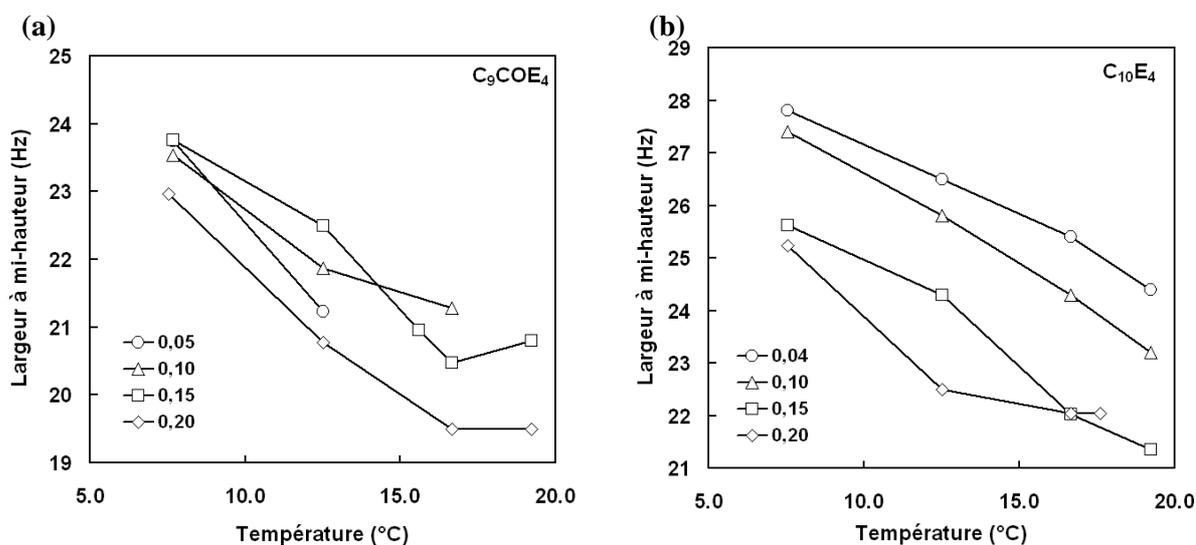


Figure III.7 : Evolution des largeurs à mi-hauteur mesurées sur le signal noté γ du C₉COE₄ (a) et du C₁₀E₄ (b) en fonction de la température à l'approche du point de trouble pour quatre compositions massiques

La question de savoir si le phénomène de trouble observé avec les tensioactifs non-ioniques en solution est une conséquence du grossissement des micelles a conduit à la rédaction de nombreuses publications, avec des conclusions différentes d'une étude à une autre, selon les composés étudiés et les techniques utilisées. Deux hypothèses sont, la plupart du temps, fournies pour expliquer le phénomène de trouble.^[135] L'hypothèse d'un accroissement de la taille des micelles quand la température augmente est défendue par de nombreuses équipes.^[56-60, 136] D'autres équipes interprètent le phénomène de trouble par une perte de l'organisation au sein de petites micelles.^[133, 137-139] Récemment, Glatter et al.^[130] ont étudié par diffusion de neutron aux petits angles les composés C₈E₃, C₈E₄, C₈E₅, C₁₀E₄, C₁₂E₅ and C₁₂E₆ et conclu dans chaque cas à un grossissement des agrégats combiné à une augmentation d'interactions attractives entre les micelles à l'approche du point de trouble. Pourtant d'autres études, comme celle de Stubenrauch et al.^[132] notamment sur l'un de ces composés, le C₈E₄, ont montré des coefficients de diffusion mesurés par RMN peu influencés par la température à l'approche du point trouble. Stubenrauch et al.^[132] émettent l'hypothèse que l'accroissement de température conduit à la formation de cluster de micelles, et favorisent des échanges intermicellaires entre molécules amphiphiles, ces deux phénomènes ayant des effets opposés sur le coefficient de diffusion. Deux processus pour le phénomène de trouble des tensioactifs non-ioniques de types C_iE_j ont été décrits par Conroy et al.^[140] : d'une part, une déshydratation « catastrophique » des chaînes oxydes d'éthylène, d'autre part une évolution de la forme de la micelle. Dans cette étude les auteurs ont distingué les tensioactifs qui possèdent une région où phases lamellaires et eau (L_α+W) coexistent au dessus du point de trouble (tensioactifs de type 2, comme le C₁₂E₄), de ceux qui n'en possèdent pas (tensioactifs de type 1, comme le C₁₂E₈). Cette étude a montré que le phénomène de trouble pour les tensioactifs de type 1 est dû à une déshydratation catastrophique des chaînes oxydes d'éthylène avec l'augmentation de température, les micelles conservant cependant leur petite taille. Pour les tensioactifs de type 2, les auteurs proposent un changement progressif des formes et tailles des agrégats conséquence d'une déshydratation lente de la tête polaire. Dans le cas des deux tensioactifs étudiés ici, les mesures de coefficients de diffusion et de largeur de raie à mi-hauteur ne suggèrent aucun grossissement des micelles à l'approche du point de trouble, leur diagramme de phase les faisant pourtant appartenir chacun à une des deux classes décrites par Conroy et al. Une explication alternative pourrait être la fusion de micelles, facilitée par l'augmentation de température. Le

coefficient de diffusion mesuré refléterait alors la diffusion le long de ces micelles fusionnées. Cela expliquerait un coefficient de diffusion plus élevé pour les solutions à $\gamma = 0,20$, et à 20 °C pour les deux tensioactifs étudiés. Cependant cette hypothèse impliquerait tout de même un grossissement des micelles au départ. Ici il semble que le phénomène de trouble, pour les deux tensioactifs étudiés, soit dû à une déshydratation des groupements oxyde d'éthylène, avec des micelles conservant leurs petites tailles jusqu'à la température critique.

2.1.3 Etude des régions cristal liquide par RMN du deutérium

La RMN du deutérium s'est révélée un outil totalement adapté à l'étude du comportement en zones cristal liquide de systèmes tensioactifs / D_2O et a déjà été souvent utilisée pour l'étude de différents systèmes.^[86, 87, 141-143] La mesure du *splitting* quadripolaire constitue une empreinte de chaque phase et varie en fonction de paramètres tels que la concentration et la température. Outre la distinction de phases cristal liquide ou de zones multiphasiques, le *splitting* quadripolaire fournit également des informations sur le degré d'ordre dans la phase cristalline et la quantité d'eau liée au système anisotrope.

2.1.3.1 Spectres RMN 2H

La détermination du diagramme de phase du C_9COE_4 dans l'eau a permis de détecter une phase lamellaire entre $\gamma = 0,55$ et $\gamma = 0,85$ à des températures inférieures à 32 °C . La totalité de la région lamellaire a été explorée dans D_2O avec l'enregistrement de spectres deutérium pour les compositions suivantes : $\gamma = 0,54 ; 0,56 ; 0,58 ; 0,60 ; 0,65 ; 0,70 ; 0,75 ; 0,79 ; 0,81 ; 0,85$, en fonction de la température. Le système $C_{10}E_4 / D_2O$, a également été étudié, afin de travailler dans des conditions identiques et pour évaluer l'influence d'une liaison ester par rapport à une liaison éther sur les phases cristal liquide formées. Cependant ce tensioactif ayant été déjà largement décrit dans la littérature par différentes techniques, et notamment la RMN du deutérium,^[86] seules quelques compositions ont été étudiées ($\gamma = 0,50 ; 0,54 ; 0,60 ; 0,65 ; 0,70 ; 0,75 ; 0,80$). La figure III.8 illustre l'évolution des spectres 2H obtenus pour un échantillon de C_9COE_4 à $\gamma = 0,7$ pour des températures croissantes. A faibles températures, les spectres 2H présentent un doublet caractéristique d'une phase anisotrope, dont la valeur de *splitting* quadripolaire évolue avec la température, puis à $27,3\text{ °C}$, la superposition d'un singulet et d'un doublet met en évidence le passage par une zone biphasique, où deux phases, liquide et cristal liquide, coexistent. Finalement au-delà de cette valeur de $27,3\text{ °C}$, une unique phase isotrope est observée, caractérisée par un singulet.

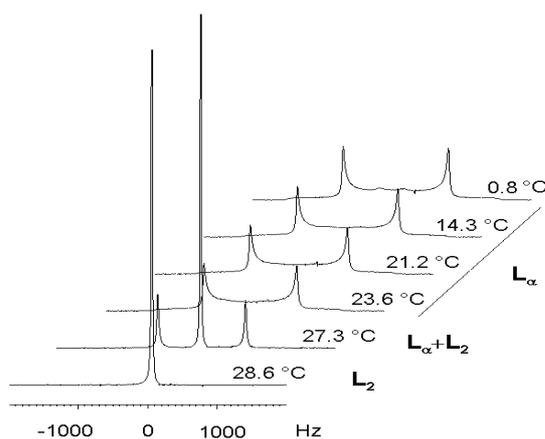


Figure III.8 : Evolution des spectres RMN du deutérium du système C_9COE_4 / D_2O de composition $\gamma = 0,70$ en fonction de la température

Les transitions $L_\alpha \rightarrow L_\alpha + Liq \rightarrow Liq$ semblent donc facilement détectables. A noter que dans la plupart des cas, la superposition d'un singulet et d'un doublet correspond à la coexistence d'une phase anisotrope et d'une phase isotrope mais pas systématiquement. En effet, quand la phase lamellaire est constituée de domaines lamellaires de taille inférieure à quelques microns, il est possible que l'eau diffuse à travers les différents domaines, conduisant à la présence d'un singulet en plus du doublet. Pour confirmer ou non la coexistence d'une phase isotrope et d'une phase cristal liquide, il est donc nécessaire de vérifier l'intensité des différents signaux (singulet et doublet) en chauffant et en refroidissant l'échantillon. Si les proportions relatives des différents signaux sont identiques lors du chauffage et du refroidissement, la coexistence des deux phases est confirmée, dans le cas contraire, il s'agit alors de domaines lamellaires de petites tailles, qui ont pu se réassocier au cours du cycle chauffage / refroidissement. Ainsi pour les compositions étudiées à l'approche des zones de transitions, des spectres 2H ont été enregistrés en chauffant et en refroidissant, afin de détecter avec précision les transitions de phase. La figure III.9 résume les résultats obtenus pour le C_9COE_4 , avec la détection des différentes zones isotropes (liquides), lamellaires et biphasiques. Chaque cercle correspond à l'enregistrement d'un spectre 2H à une composition et une température données. La zone lamellaire s'étend de $\gamma = 0,58$ à $\gamma = 0,79$, avec la succession $L_\alpha \rightarrow L_\alpha + Liquide \rightarrow Liquide$. De chaque côté de cette zone lamellaire se trouvent deux zones biphasiques ($L_\alpha + L_1$ et $L_\alpha + L_2$) se rejoignant à une composition de $\gamma = 0,65$ et à une température de 30 °C .

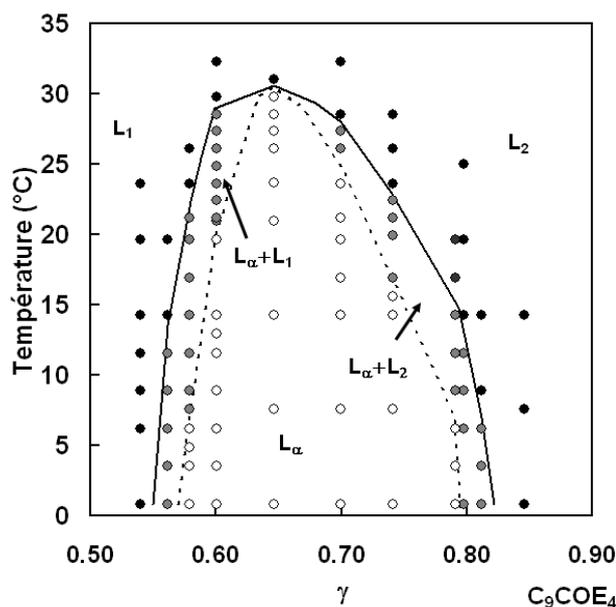


Figure III.9: Diagramme de phase du C_9COE_4 dans D_2O obtenu par RMN 2H dans la région $\gamma = 0,50 - 0,90$, cercles noirs : phase liquide; cercles gris : région biphasique ; cercles blancs : phase lamellaire. L_1 et L_2 sont deux phases liquides avec des micelles directes et inverses, L_α est une phase lamellaire

Cette étude montre la complémentarité des techniques de microscopie en lumière polarisée avec celles de RMN du deutérium. La microscopie en lumière polarisée permet un balayage rapide lors de l'élaboration du diagramme de phase avec la distinction des zones lamellaires, isotropes ou hexagonales. La RMN du deutérium permet d'affiner ces résultats en délimitant avec précision les zones biphasiques, beaucoup plus difficiles à repérer par microscopie.

Cependant les deux études ont été réalisées dans deux solvants différents : H_2O et D_2O . Le tableau III.5 fournit donc les valeurs relevées pour les transitions de phases pour trois compositions dans les deux systèmes C_9COE_4 / D_2O et C_9COE_4 / H_2O et relevées avec les deux techniques. Pour les échantillons de composition $\gamma = 0,60$ et $\gamma = 0,70$, les températures observées sont plus élevées dans le cas du système C_9COE_4 / D_2O avec des différences de $1,7\text{ °C}$ à $\gamma = 0,60$ et $0,9\text{ °C}$ à $\gamma = 0,70$. A $\gamma = 0,80$, cette différence est plus prononcée et égale à $3,6\text{ °C}$. Dans les deux premiers cas, la différence observée d'un solvant à l'autre, correspond aux différences observées par Stubenrauch et *al.*^[86] dans leur étude sur le $C_{10}E_4$. Il est à noter que les échantillons comparés ici ont des compositions massiques identiques, mais que la différence de masse molaire entre H_2O et D_2O n'a pas été prise en compte. Ainsi les températures déterminées pour ces transitions de phases sont données pour des compositions molaires légèrement différentes (par exemple à $\gamma = 0,60$, la fraction molaire dans D_2O est de $0,083$ alors qu'elle est de $0,076$ dans H_2O ; à $\gamma = 0,80$, la fraction molaire dans D_2O est de $0,187$ alors qu'elle est de $0,171$ dans H_2O). Dans le cas de l'échantillon à $\gamma = 0,80$, une légère différence dans la composition conduit à des différences de températures très marquées, du fait de la pente de la courbe à ce niveau. Cela peut expliquer les différences plus importantes, entre les deux techniques, pour cette composition. Cependant les résultats obtenus par les deux techniques sont tout à fait cohérents et se complètent totalement.

Transition de phases	Températures des transitions de phase (°C)		
	γ	RMN ^2H (D_2O)	Microscopie en lumière polarisée + observations (H_2O)
$\text{La} \rightarrow \text{La} + \text{Liq}$	$\gamma = 0,60$	21,0	28,1
$\text{La} + \text{Liq} \rightarrow \text{Liq}$		29,8	
$\text{La} \rightarrow \text{La} + \text{Liq}$	$\gamma = 0,70$	23,6	27,6
$\text{La} + \text{Liq} \rightarrow \text{Liq}$		28,5	
$\text{La} + \text{Liq} \rightarrow \text{Liq}$	$\gamma = 0,80$	12,0	15,6

Tableau III.5 : Comparaison des températures de transition de phase du C_9COE_4 obtenues par RMN ^2H (dans D_2O) et par microscopie en lumière polarisée et observations visuelles (dans H_2O)

2.1.3.2 Splitting quadripolaire

Les valeurs de *splittings* quadripolaires, $\Delta\nu$, mesurées pour les deux systèmes $\text{C}_9\text{COE}_4 / \text{D}_2\text{O}$ et $\text{C}_{10}\text{E}_4 / \text{D}_2\text{O}$ sont présentés sur les figures III.10.a et III.10.b, respectivement. Seuls les points correspondant à des spectres où une monophas lamellaire a été détectée sont représentés.

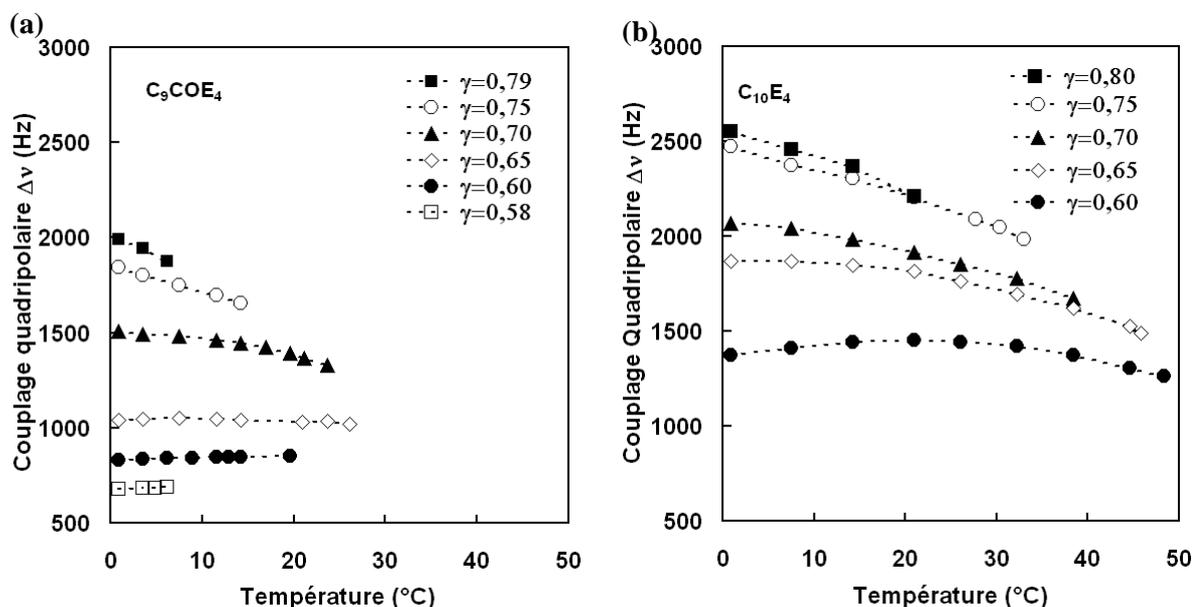


Figure III.10 : Valeurs de *splittings* quadripolaires ($\Delta\nu$, Hz) mesurées en fonction de la température et à différentes compositions en (a) C_9COE_4 et (b) C_{10}E_4 . (Les lignes ont été tracées pour servir de guide pour l'observation)

Différents aspects et conclusions peuvent être extraits de ces données :

- Tout d'abord, les valeurs de $\Delta\nu$ mesurées soulignent un effet de concentration très marqué pour les deux tensioactifs. $\Delta\nu$ diminue avec la concentration. Cette première observation est tout à fait logique, puisque le *splitting* quadripolaire représente, entre autres, une mesure de la fraction d'eau liée

aux systèmes anisotrope. Plus la concentration en tensioactif diminue, plus le rapport eau liée / eau libre est faible.

- Un autre point concerne l'évolution du *splitting* quadripolaire en fonction de la température à une composition donnée. Pour des tensioactifs non-ioniques, le comportement attendu est une diminution de ce *splitting* quadripolaire quand la température augmente. En effet le degré d'hydratation des tensioactifs non-ioniques diminue quand la température augmente. Il y a alors de moins en moins de molécules d'eau liée au système anisotrope. Cet effet est observé dans le cas des échantillons les plus concentrés, à $\gamma = 0,79$ et $0,75$ pour le C_9COE_4 , et $\gamma = 0,80 ; 0,75 ; 0,70 ; 0,65$ pour le $C_{10}E_4$. Cependant pour les autres compositions, une influence de la température différente a été observée : soit un plateau est détecté, soit un maximum est atteint. Les variations observées pour ces valeurs de *splitting* quadripolaire en fonction de la température reflètent un changement au niveau du paramètre d'ordre global des phases étudiées, puisque la fraction d'eau liée est la même pour une même composition. Des observations similaires ont été faites par Stubenrauch et al.^[86] dans leur étude par RMN du deutérium des phases lamellaires diluées du $C_{10}E_4$. Ils les ont expliquées en termes de défauts présents au sein des phases lamellaires. Le maximum de la courbe $\Delta\nu = f(T)$ représente la phase avec le degré d'ordre le plus élevé. En augmentant ou en diminuant la température, des défauts peuvent apparaître et causer cette diminution de la valeur du *splitting*. Notons également que les valeurs de $\Delta\nu$ pour l'échantillon de $C_{10}E_4$ de composition $\gamma = 0,70$ et $\gamma = 0,60$ sont similaires à celles mesurées dans cette étude de Stubenrauch et al.^[86]

- Enfin la comparaison des deux tensioactifs, à des compositions massiques et des températures identiques, met en évidence des valeurs beaucoup plus faibles de *splitting* quadripolaire $\Delta\nu$, pour le système C_9COE_4 / D_2O que pour le système $C_{10}E_4 / D_2O$. Rappelons ici que le *splitting* quadripolaire représente une mesure de la fraction d'eau liée mais également du degré d'ordre de la phase en question. Ainsi ces deux aspects contribuent aux $\Delta\nu$. Dans le cas de tensioactifs de type C_iE_j , Rendall et al.^[144, 145] ont proposé un modèle où la valeur du *splitting* quadripolaire est fonction de la composition du tensioactif et où l'eau est liée aux groupements d'oxyde éthylène du tensioactif. D'après leur étude, la contribution de la chaîne alkyle au *splitting* quadripolaire est négligeable, alors que ce dernier semble fortement influencé par le ou les deux premiers groupements oxydes d'éthylène liés à la chaîne alkyle. A partir de simples considérations structurales, il est possible d'admettre que la fonction ester du C_9COE_4 doit lier plus de molécules d'eau que la fonction éther. Les valeurs plus faibles de $\Delta\nu$ mesurées dans le cas de l'ester ne correspondent donc pas à une quantité plus faible d'eau liée à la phase lamellaire, mais sont imputables à une quantité d'eau liée possédant un paramètre d'ordre significatif plus faible que dans le cas du $C_{10}E_4$. Ainsi avec une quantité globale d'eau liée plus importante dans le cas de l'ester, la phase lamellaire de l'ester doit donc posséder un paramètre d'ordre plus faible.

2.1.4 Conclusions

Cette étude a permis de fournir de nouvelles données sur le comportement en phase aqueuse d'un nouveau tensioactif non-ionique, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4) par comparaison avec son homologue éther ($C_{10}E_4$). La mesure des coefficients de diffusion par RMN donne accès à de nombreuses informations sur l'organisation et la structuration d'auto-associations de molécules. Ainsi les CMC ainsi que les tailles et formes des agrégats des deux systèmes C_9COE_4 / D_2O et $C_{10}E_4 / D_2O$ ont pu être caractérisées.

Les CMC ont été mesurées à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans D_2O à $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le C_9COE_4 et le $C_{10}E_4$ respectivement. Les micelles supposées sphériques au départ avec des rayons évalués à $34,7 \text{ \AA}$ et $32,2 \text{ \AA}$ pour le C_9COE_4 et le $C_{10}E_4$, grossissent avec des concentrations croissantes et forment très probablement des micelles allongées de type bâtonnets (*rod-like*). L'évolution des coefficients de diffusion ainsi que des largeurs de raies à mi-hauteur ne semblent pas indiquer de grossissement des micelles à l'approche du point de trouble.

Les expériences en deutérium ont rendu possible la caractérisation de la zone lamellaire du C_9COE_4 . Les zones où coexistent phase lamellaire et phase liquide ont été détectées avec précision et la première étude réalisée par microscopie en lumière polarisée a pu être complétée. La comparaison des *splitting* quadripolaires du C_9COE_4 et du $C_{10}E_4$ à des compositions et des températures identiques a mis en évidence une fraction d'eau liée avec un paramètre d'ordre significatif inférieur dans le cas du C_9COE_4 et donc un degré d'organisation plus faible.

La contribution des expériences de RMN, qu'ils s'agissent des mesures de coefficient de diffusion ou de la RMN du deutérium, pour la caractérisation de systèmes de tensioactifs organisés en phase aqueuse est extrêmement importante. Coupler ces expériences à des techniques classiques d'investigation, comme la mesure de tension de surface, la microscopie en lumière polarisée ou la calorimétrie permet de dresser un diagramme de phase très précis des systèmes en solution et de caractériser en détail les structures formées. La RMN offre en effet une image très détaillée de l'organisation supramoléculaire des différentes phases formées.

2.2 Caractérisation en phase aqueuse d'un nouvel amphiphile à chaînes courtes, le C₃COE₁ - comparaison avec ses homologues éthers C₃E₁, C₄E₁

2.2.1 Intérêt et spécificité des molécules amphiphiles à chaînes courtes

La recherche de composés toujours plus sûrs d'un point de vue environnemental ne se limite pas aux tensioactifs à chaînes longues, mais concerne également les composés plus courts, auxquels le nom de *solvo-surfactifs* a été donné. Notons que le terme *solvo-surfactif* a été introduit par l'équipe de Kunz,^[146] pour désigner les éthers et esters d'éthylène glycol à chaînes courtes mais que ces derniers appartiennent également à la famille des hydrotropes. Le terme hydrotrope englobe de nombreux composés, qui permettent d'augmenter la solubilité des molécules hydrophobes en solution aqueuse.^[126, 147] Les *solvo-surfactifs* sont extrêmement intéressants tant au niveau académique qu'industriel car ils cumulent les propriétés typiques des solvants, (volatilité, faible viscosité, pouvoir solubilisant,...) et celles propres aux tensioactifs (activité de surface, auto-agrégation, ...).^[146] Les éthers de polyéthylène glycols à chaînes courtes, également appelés éthers de glycol, sont les plus couramment rencontrés dans l'industrie. On les retrouve principalement dans les formulations de peintures, vernis, détergents et décapants. Leur comportement en système binaire ou ternaire, pourtant très différent de tensioactifs vrais, à chaînes plus longues, peut être étudié de manière identique. A l'instar des tensioactifs vrais, les *solvo-surfactifs* présentent une structure composée de deux parties bien distinctes, hydrophile et hydrophobe, cependant beaucoup plus courtes. Ils s'adsorbent donc aux interfaces et sont supposés capables de s'organiser. Cependant la nature exacte de ces phénomènes d'agrégation fait l'objet de nombreux papiers et la question de savoir si ces associations sont la conséquence d'un phénomène coopératif également. De nombreux composés de types éthers de glycols^[148-155] ou alcools^[156-158] ont été étudiés par des techniques très variées mettant en évidence ou non des phénomènes d'agrégation.

Ainsi de manière similaire à l'étude sur le C₉COE₄, une substitution d'un groupement éther par un groupement ester a été réalisée sur des composés à chaînes courtes. Le monobutyraté d'éthylène glycol a donc été synthétisé et son comportement physico-chimique comparé à deux de ces homologues éther, le butyléther d'éthylène glycol et le propyléther d'éthylène glycol, par l'équipe « oxydation et formulation » de l'ENSCL.

Les structures des composés ainsi que leur spectre proton sont fournis sur la figure III.11. L'influence du remplacement d'une fonction éther par une fonction ester sur des composés de cette taille est supposée beaucoup plus importante que dans le cas des tensioactifs à chaînes plus longues. Avec l'objectif d'apporter des informations supplémentaires à la caractérisation de ce nouveau *solvo-surfactif* et de le comparer à ces homologues éthers, une étude de RMN de diffusion a été réalisée.

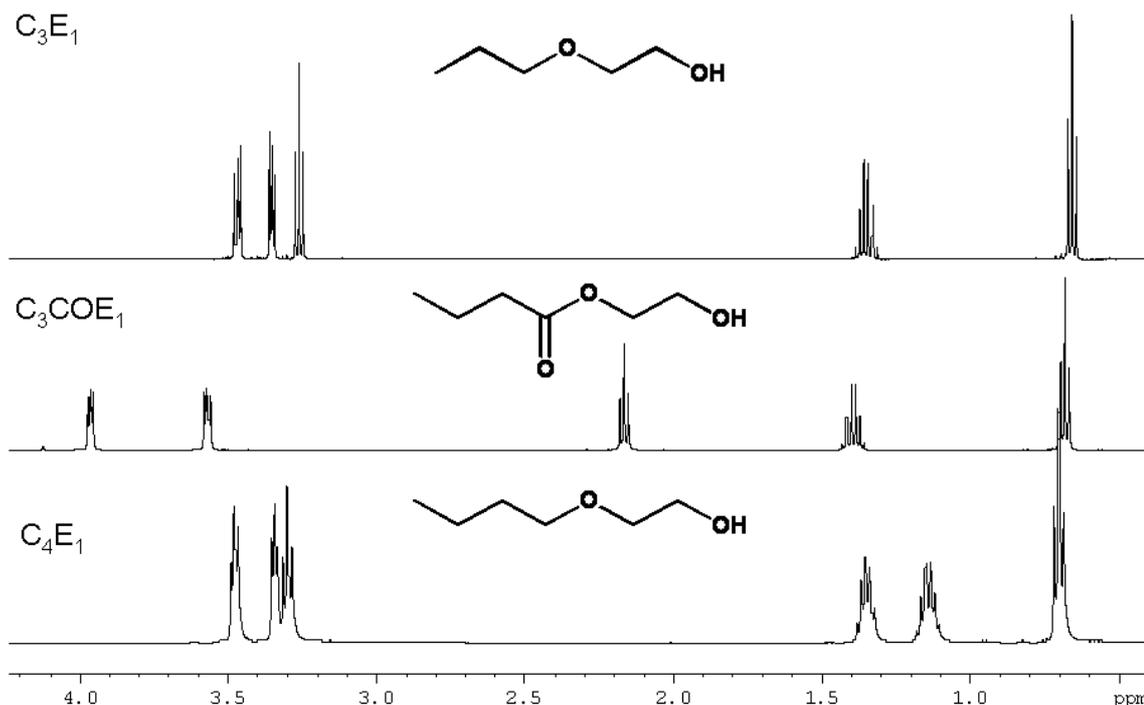


Figure III.11 : Spectres ^1H des trois hydrotropses étudiés avec leur structure chimique, enregistrés dans D_2O .

2.2.2 CAC (Concentration d'agrégation critique) et tailles des agrégats

2.2.2.1 Evolution des coefficients de diffusion

Dans un premier temps, les données de diffusion mesurées pour le C_3COE_1 ont été comparées à celles obtenues pour des tensioactifs vrais le C_9COE_4 et le C_{10}E_4 à $10,5\text{ }^\circ\text{C}$. Les courbes sont présentées sur la figure III.12. Le comportement du C_3COE_1 en solution aqueuse présente des similitudes avec les tensioactifs à chaînes longues : les coefficients de diffusion sont en effet constants dans un premier temps, puis ils diminuent lorsque la concentration en tensioactif augmente. Cependant la diminution des coefficients de diffusion est beaucoup plus progressive que dans le cas de tensioactifs vrais, la courbe ne possède pas de cassure nette, synonyme d'une CMC bien marquée. Cette diminution débute par ailleurs à des concentrations bien supérieures à celles mesurées pour les tensioactifs à chaînes longues. Enfin les coefficients de diffusion sont plus élevés que dans le cas du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 , mais là, ces résultats ne sont pas surprenants puisqu'ils reflètent le poids moléculaire beaucoup faible du C_3COE_1 .

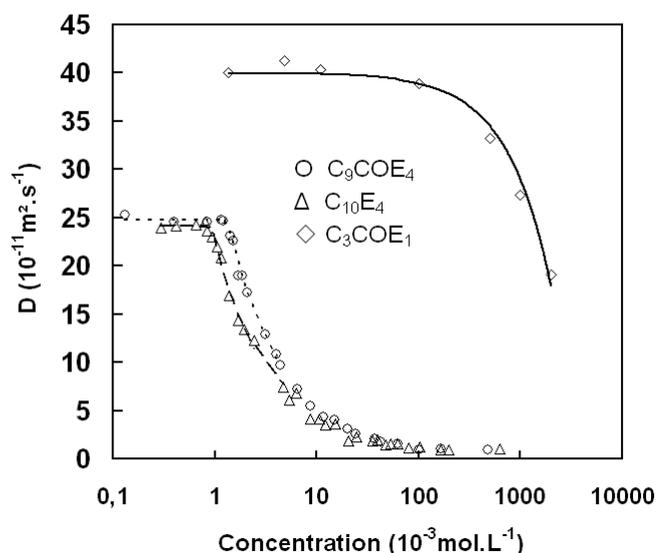


Figure III.12 : Evolution des coefficients de diffusion du C_9COE_4 , C_{10}E_4 et du C_3COE_1 en fonction de la concentration, mesurés à $10,5^\circ\text{C}$ dans D_2O

Cette évolution progressive des coefficients de diffusion avec la concentration est similaire à celle observée dans le cas de mesure de tension de surface. L'étude réalisée par l'équipe « oxydation et formulation » sur les trois composés C_3COE_1 , C_3E_1 et C_4E_1 montre en effet un changement de pente pour les courbes de tension de surface beaucoup moins marquées que dans le cas de tensioactifs longs. (cf. annexe B pour les détails, la publication intitulée "Self-association of short-chain nonionic amphiphiles in binary and ternary systems. Comparison between the cleavable ethylene glycol monobutyrate and its ether counterparts », acceptée dans *Langmuir*). La concentration à laquelle se produit le changement de pente, correspondant au début de l'agrégation, coïncide également avec la modification d'autres propriétés physico-chimiques telles que le volume molaire ou la capacité calorifique spécifique. Ce point est appelé concentration d'agrégation critique (CAC). Les valeurs obtenues par mesure de tension de surface pour les trois molécules étudiées sont de 0,018 pour le C_4E_1 , 0,020 pour le C_3COE_1 et 0,080 pour le C_3E_1 en fraction molaire. A noter que la cassure est encore moins franche dans le cas du C_3E_1 . Ces mesures de tension de surface tendent à montrer un comportement pour le C_3COE_1 plus proche du C_4E_1 que du C_3E_1 , indiquant que C_4E_1 et C_3COE_1 possèdent un partie hydrophobe similaire, et que le groupement ester peut donc être considéré comme une partie de la chaîne hydrophobe plutôt que de la tête hydrophile.

Le C_3COE_1 et ses homologues éthers ne forment pas de cristaux liquides, il est donc possible de mesurer leur coefficient de diffusion pour des fractions molaires variant de 0 à 1. Les courbes de diffusion complètes du C_3COE_1 et de ses homologues éthers C_3E_1 et C_4E_1 , enregistrées à $10,5^\circ\text{C}$, sont présentées sur la figure III.13.a. Sur cette figure apparaissent des différences supplémentaires à celles déjà relevées. Outre la cassure correspondant à un début d'agrégation moins marquée et obtenue pour des concentrations relativement élevées, la présence d'un minimum de D pour un certain rapport *solvo-surfactif* / eau semble également indiquer qu'il existe une fraction optimale pour laquelle la structuration de la solution est maximale. Cependant les coefficients de diffusion correspondant aux molécules libres et les plus faibles coefficients mesurés ne diffèrent que d'un quart d'ordre de grandeur, alors que cette différence est supérieure à un ordre de grandeur dans le cas de tensioactifs vrais, traduisant une agrégation moins importante dans le cas des molécules à chaînes courtes. Par

ailleurs, pour des fractions molaires supérieures à 0,6, une légère augmentation des coefficients de diffusion est détectée. Il est fort probable qu'à des compositions très élevées en *solvo-surfactif*, les agrégats formés se déstructurent du fait d'une quantité d'eau insuffisante au sein de leur structure. Les coefficients de diffusion mesurés pour les solutions pures de C_3COE_1 , C_4E_1 et C_3E_1 sont néanmoins sensiblement plus faibles que ceux mesurés pour des faibles concentrations dans D_2O . Les solutions pures semblent donc présenter une structuration plus importante que les solutions diluées en tensioactifs. En solution pure, les interactions entre molécules doivent être favorisées, par comparaison avec des solutions diluées où peu de molécules de tensioactifs sont présentes, avec un grand nombre de molécules d'eau.

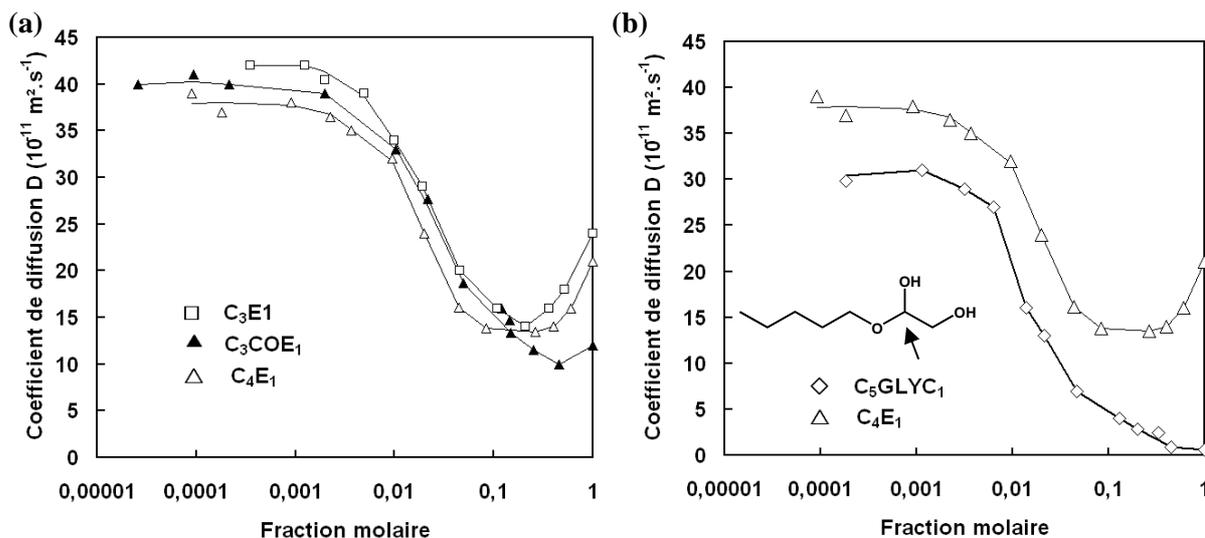


Figure III.13 : Evolution des coefficients de diffusion de C_3COE_1 , C_3E_1 et de C_4E_1 (a) et de C_5GLYC_1 et de C_4E_1 (b) en fonction de la fraction molaire dans D_2O , mesurés à $10,5^\circ\text{C}$.

Ce comportement aux fortes concentrations, observé pour les trois composés C_3E_1 , C_3COE_1 et C_4E_1 , est différent de celui observé dans le cas d'un autre composé *solvo-surfactif*, synthétisé par l'équipe « oxydation et formulation », le penthyl éther de glycérol (C_5Glyc_1), qui possède une chaîne de longueur C_5 mais un groupement hydrophile de type glycérol avec deux groupements OH libres (Sa structure est présentée sur la figure III.13.b). L'évolution des coefficients de diffusion du C_5Glyc_1 montre, en effet, un plateau à faibles concentrations, comme dans le cas des éthers et ester de glycol, puis une diminution progressive des valeurs de diffusion en fonction de la concentration et ce jusqu'à la solution pure (figure III.13.b). Dans ce cas précis, il semble donc que les phénomènes d'agrégation augmentent continuellement et que la structuration soit même maximale pour la solution pure. Ce phénomène est probablement lié à l'existence d'interactions intermoléculaires fortes dans la solution de C_5Glyc_1 par établissement de liaisons hydrogènes (la tête polaire glycérol présente en effet deux groupements OH libres).

Finalement, l'évolution des coefficients de diffusion des trois composés étudiés est très similaire, le C_3E_1 ne se différenciant pas ici des deux autres composés comme cela a pu être observé avec les mesures de tensions de surfaces. Cependant l'évolution des coefficients de diffusion semble indiquer une agrégation ou tout du moins une association des molécules, au-delà d'une fraction molaire de l'ordre de $0,01$ à cette température d'étude de $10,5^\circ\text{C}$.

2.2.2.2 Estimation des tailles d'agrégats

La propriété caractéristique des hydrotropes d'augmenter la solubilisation de molécules organiques en phase aqueuse est supposée liée à leur capacité d'auto-association, au-delà de la CAC. La nature exacte des agrégats formés n'est pas clairement élucidée, mais semble conduire à des régions hydrophobes concentrées permettant la solubilisation de molécules organiques dans l'eau, tout comme les micelles. Cependant le moment à partir duquel un hydrotrope peut être considéré comme un tensioactif vrai apparaît confus. Certaines études comme celles de Srivinas *et al.* [159, 160] sur des séries d'alkyl benzène sulfonate de longueurs de chaîne carbonée croissantes montrent qu'une distinction nette entre un comportement hydrotrope et micellaire n'est pas possible, la transition étant très progressive.

Afin d'obtenir des informations sur les agrégats formés par les composés C₃COE₁, C₄E₁ et C₃E₁, les mesures de coefficients de diffusion ont été utilisées pour remonter aux tailles d'agrégats. En faisant l'hypothèse d'agrégats sphériques (même si cette hypothèse est éloignée de la réalité), l'équation de Stokes-Einstein (équation III.3) a donc été utilisée. Dans ce cas précis, l'hypothèse de sphéricité a été choisie parce qu'elle est la plus simple, elle nous permettra de comparer les tailles obtenues pour chaque composé. Les valeurs de coefficients de diffusion utilisées dans ce cas sont celles obtenues juste après le plateau, afin que la valeur de viscosité de la solution puisse être approximée à celle du solvant D₂O, à la température d'étude. Pour les trois composés, des rayons d'environ 4 Å ont été obtenus. Cette taille de 4 Å correspond en fait à la longueur des molécules. La littérature fait mention de nombreuses études sur le C₄E₁ utilisant des techniques analytiques variées pour la caractérisation des agrégats qu'il forme en solution (PGSE, SANS, tensiométrie, densitométrie et réfractométrie, microcalorimétrie). Les conclusions apportées par ces différentes études sont rassemblées dans le tableau III.6. Les études ayant permis de remonter à des tailles d'agrégats fournissent des valeurs variant de 4 Å à 9 Å environ, ce qui correspond tout à fait aux tailles que nous avons pu estimer.

Technique	Type d'agrégats	R _h (Å)	Ref
Diffusion de lumière (ultrasonique et de type brillouin)	Structures de type micellaire	-	[161]
SANS	Structures de type micellaire	-	[162]
PGSE NMR	Micelles à durée de vie courte	4	[163]
Densitométrie, Réfractométrie, Tensiométrie, RMN ¹³ C	Agrégats à durée de vie courte (<1µs)	-	[152]
Microcalorimetry, Tensiometry	Micelles	-	[164]
SANS, Diffusion de lumière	Micelles sphériques	9	[165]
Tensiométrie, Stabilités de mousse	-	-	[166]
SANS	Micelles sphériques	7.9-9.2	[167]

Tableau III.6 : Données extraites de la littérature concernant le comportement d'agrégation du (C₄E₁) dans l'eau à 25,0 °C

D'arrigo et *al.*^[149] ont souligné le fait que les C_iE_j à chaînes courtes montrent des similitudes avec leurs homologues de longueurs plus élevées. La différence importante qu'ils ont relevée concerne la distinction des composés de taille inférieure à C_4E_1 , de ceux de taille supérieure. Jusqu'à C_3E_1 , les composés sont miscibles en toute proportion dans l'eau, alors que le C_4E_1 est le premier composé de la série à posséder un point de trouble, faisant de lui le premier composé possédant une longueur de chaîne alkyle suffisante pour lui conférer la propriété de s'agréger. Le C_4E_1 semble donc être le premier composé de la série des C_iE_j pouvant former des agrégats ordonnés alors que pour les composés plus courts des associations avec des durées de vie très courtes ont été proposées. Plusieurs autres études sur des alcanes diols et triols^[156-158] ont également montré l'importance du paramètre longueur de chaîne sur les propriétés d'agrégation.

Pour les trois composés étudiés ici l'étude des coefficients de diffusion n'a pas permis de distinguer un caractère associatif pour le C_4E_1 et le C_3COE_1 d'un caractère non associatif pour le C_3E_1 comme cela a été souligné par certains auteurs. Les comportements semblent en effet très similaires. La taille des agrégats formés a été évaluée à 4 Å, ce qui correspond bien aux observations de Kato et *al.*^[151] qui décrivent, pour le C_4E_1 , des micelles dont la durée de vie est très courte. Les études de tension de surface et de solubilisation réalisées par l'équipe oxydation et formulation semble établir une distinction plus marquée entre le C_3E_1 et le C_4E_1 et C_3COE_1 , même si les différences observées sont faibles.

2.2.3 Conclusions

L'étude du monobutyrate d'éthylène glycol en phase aqueuse par mesure de coefficients de diffusion indique la formation d'agrégats dont la taille avoisine les 4 Å. Les homologues éthers de ce composé, le C_3E_1 et le C_4E_1 montrent des comportements tout à fait similaires avec des courbes de diffusion pratiquement identiques. Les premières analyses réalisées par mesure de tension de surface tendent à montrer que la fonction carbonyle insérée doit plutôt être considérée comme une partie de la chaîne alkyle hydrophobe que de la tête hydrophile du tensioactif. Les comportements du C_4E_1 et du C_3COE_1 étudiés par ces techniques ont en effet montré plus de similitudes que dans le cas du C_3COE_1 et du C_3E_1 . Ici, les limites de la RMN pour l'étude de tensioactifs courts sont mises en évidence. En effet, aucune rupture franche n'est détectée et les mesures de tailles d'agrégats manquent de clarté, les tailles étant, de surcroît, extrêmement faibles. A fortes concentrations, par contre, les interactions intramoléculaires soluté/soluté ou soluté/solvant peuvent être étudiées. Ainsi des différences majeures ont été observées pour les composés pouvant former des liaisons hydrogène fortes et qui apparaissent structurés à l'état pur (comme le C_5glyc_1), de composés possédant des interactions intermoléculaires et donc une structuration, plus faibles, à l'état pur, avec une composition optimale où le ratio soluté/solvant conduit à l'association la plus « forte » (C_4E_1 , C_3COE_1).

3. COMPORTEMENT EN SYSTEMES TERNAIRES DE MOLECULES AMPHIPHILES : ETUDE DE MICROEMULSIONS ET SYSTEMES ASSOCIES

3.1 Etude du système ternaire C₁₀E₄ / Eau / Octane

Les microémulsions correspondent à des mélanges fluides d'eau et d'huile, stabilisés par un tensioactif. Les solutions sont microstructurées en différents domaines d'eau et d'huile séparés par un film monomoléculaire de molécules orientées de tensioactifs. Selon les conditions, la surface riche en tensioactif peut former un volume fini, comme dans le cas de micelles, ou posséder une topologie avec de multiples connexions. Dans le dernier cas, la surface de tensioactifs sépare des domaines continus d'eau et d'huile et cette structure porte le nom de microémulsion bicontinue.^[8] Les nombreuses applications pratiques liées aux microémulsions, dans les domaines cosmétiques^[11] et pharmaceutiques,^[10] entre autres, impliquent la nécessité de comprendre les microstructures formées en fonction des conditions d'étude.

La caractérisation du système C₁₀E₄ / NaCl 10⁻²M / n-octane a fait l'objet d'une étude très détaillée au sein de l'équipe « oxydation et formulation », avec la construction de différents diagrammes de phase formant le prisme de phases T/E/H (C₁₀E₄ / NaCl 10⁻²M / n-octane) – Température du système. Différentes coupes du prisme ont été bâties, en maintenant une variable constante pour aboutir à des représentations bidimensionnelles plus faciles à visualiser : la coupe en Δ , à température constante, la coupe en γ (ou *fish*, ou poisson), à relation eau – huile (fw) constante, et la coupe en χ , à concentration de C₁₀E₄ constante. La simplicité du système (C₁₀E₄ / NaCl 10⁻²M / n-octane) a permis de revisiter le problème important de savoir comment le comportement de phase du système à l'équilibre est relié à la morphologie de l'émulsion obtenue après agitation.^[168] Dans le cadre de notre étude, les microstructures des microémulsions monophasiques (dans des zones de type W IV) ont été étudiées par RMN, et nous nous sommes donc appuyés plus spécifiquement sur les diagrammes Δ et *fish* (ou poisson) de ce système.

La RMN est particulièrement adaptée à l'étude des microémulsions^[69, 72, 73, 169, 170] puisqu'elle permet de suivre simultanément les coefficients de diffusion de différentes espèces dans ce système homogène macroscopiquement mais structuré à une échelle de l'ordre de la centaine de nanomètres. Or, le coefficient de diffusion de ces espèces va dépendre des obstructions et du confinement de la microstructure dans laquelle elles sont impliquées. Ainsi en comparant les coefficients de diffusion de l'eau et de l'huile, il est possible de distinguer les microstructures bicontinues des micelles gonflées. A l'échelle de temps de la RMN, il est en effet possible d'observer la diffusion moléculaire sur des distances de l'ordre du micromètre (distance bien plus importante que la taille d'une goutte de microémulsion). Ainsi les expériences ne sont pas sensibles aux déplacements moléculaires dans la goutte, mais à ceux de la goutte entière. Par exemple, dans le cas d'une microémulsion de type huile dans l'eau (H/E), la mesure du coefficient de diffusion de l'huile correspond en réalité à la diffusion de la gouttelette entière. La diffusion des gouttes est en général inférieure de 2 ordres de grandeur à celle mesurée pour la phase continue. Dans le cas d'une microémulsion bicontinue, par contre, les coefficients de diffusion de l'eau et de l'huile sont du même ordre de grandeur. Cependant les microstructures des microémulsions ne sont pas toujours clairement définies, d'une part parce que les transitions dans une phase microémulsion apparaissent graduellement, ainsi les coefficients de

diffusion vont évoluer progressivement ; d'autre part, dans certains cas, la structure n'est ni de type fermé, ni de type bicontinu et le système se comporte alors comme si il y avait coexistence d'agrégats finis avec des chemins de diffusion continus. Dans ces régions de transitions, l'interprétation des coefficients de diffusion s'avère plus complexe.

3.1.1 Evolution des coefficients de diffusion le long d'une ligne de dilution

Le diagramme ternaire de type Δ du système $C_{10}E_4$ / NaCl (10^{-2} M) / n-octane à 25 °C est présenté sur la figure III.14. Une solution saline a été utilisée notamment pour la réalisation de mesures de conductivité. Ce diagramme ternaire met en évidence la présence de différents domaines caractéristiques. La zone triangulaire grisée correspond à la région de comportement de phase Winsor III (W III), comportant une microémulsion en équilibre avec deux phases en excès, l'une aqueuse et l'autre huileuse. Au-dessus du côté gauche (et respectivement du côté droit) du triangle, le système présente un comportement de Winsor II (W II) (et respectivement de Winsor I (W I)), où une phase aqueuse (et respectivement huileuse) est en équilibre avec la microémulsion. Au-delà des ces trois zones une unique phase microémulsion Winsor IV (W IV) est obtenue pouvant présenter différentes microstructures.

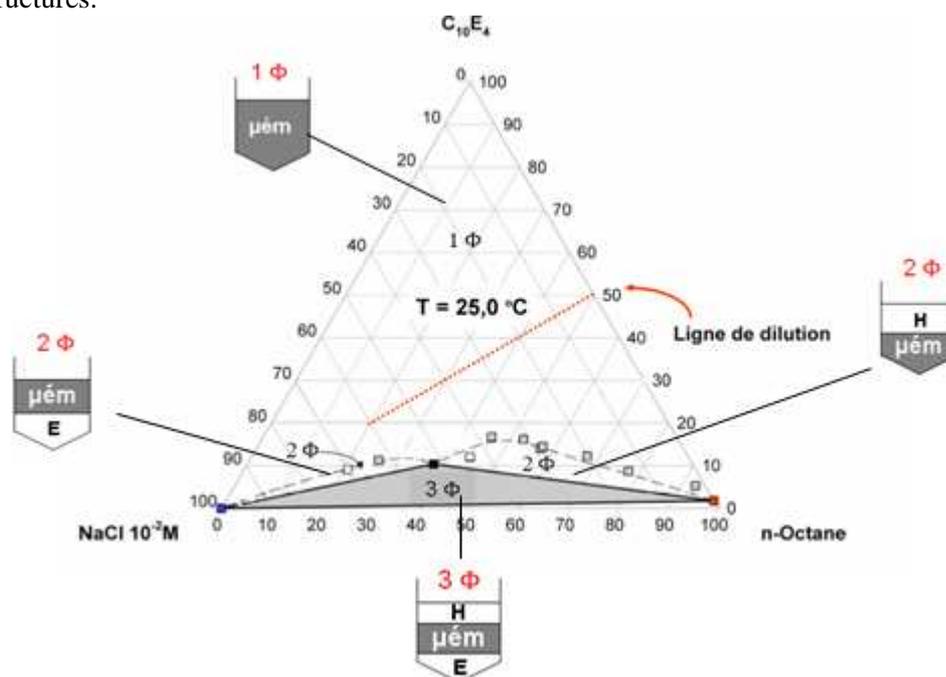


Figure III.14 : Diagramme de phase de type Δ du système $C_{10}E_4$ / phase aqueuse NaCl 10^{-2} M / n-octane à $T = 25,0$ °C (redessiné à partir de la référence [168])

Afin d'étudier les microstructures présentes dans cette phase homogène, nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur l'étude d'une ligne de dilution correspondant à un rapport huile / tensioactif 50/50 et en ajoutant progressivement de l'eau. Notre étude ayant été réalisée par RMN, un mélange $H_2O/D_2O_{(20/80)}$ a été utilisé à la place de la solution saline. Les frontières exactes des différentes phases étudiées peuvent donc différer quelque peu de celles observées avec le système basé sur la solution saline de NaCl et présenté figure III.14. C'est pourquoi la ligne de dilution choisie dans le cadre de cette étude passe bien au delà des zones biphasiques W I et W II, afin de rester dans une zone homogène même si les frontières varient quelque peu. Cette étude a été réalisée à trois températures (25 °C, 30 °C et 40 °C) afin d'évaluer l'impact de ce facteur sur les microstructures. Il

faut noter que le diagramme Δ , à 30 °C et à 40 °C, est différent de celui présenté en figure III.14, car à ces températures, le système ne possède plus de comportement triphasique. Seule une zone biphasique est détectée (de type W II). Les compositions exactes des échantillons évalués sont rassemblées dans le tableau III.7.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composition massique (%)	H ₂ O/D ₂ O 20/80	8,3	14,4	20,8	27,4	34,3	41,0	47,3	54,4	60
	Octane	46,1	43,0	39,8	36,5	33,0	29,7	26,5	24,0	20,2
	C ₁₀ E ₄	45,6	42,6	39,4	36,1	32,7	29,3	26,2	23,6	19,8
Type de phase	25°C	Liq	Liq	Liq + L _α	L _α					
	30°C	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq trouble	Liq trouble
	40°C	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq	Liq trouble	Liq trouble

Tableau III.7 : Composition massique des échantillons étudiés le long de la ligne de dilution et allures des phases observées au trois températures étudiées

Des mesures de coefficients de diffusion ont été réalisées (le détail expérimental est fourni à la fin de ce chapitre) et des spectres RMN du deutérium ont été enregistrés pour chaque point défini dans le tableau III.7. Le traitement des expériences de diffusion a été réalisé avec le logiciel notebook, car l'octane présente des déplacements chimiques similaires à ceux du C₁₀E₄ et un simple *fit* monoexponentiel ne permet pas d'obtenir les différents coefficients de diffusion. Un exemple de carte DOSY est présenté sur la figure III.15. Les différentes taches correspondant aux déplacements chimiques du C₁₀E₄, de l'octane et de l'eau sont alignées et se distinguent facilement. Pour toutes les compositions étudiées, les coefficients de diffusion des trois espèces ont été mesurés sur des cartes de ce type.

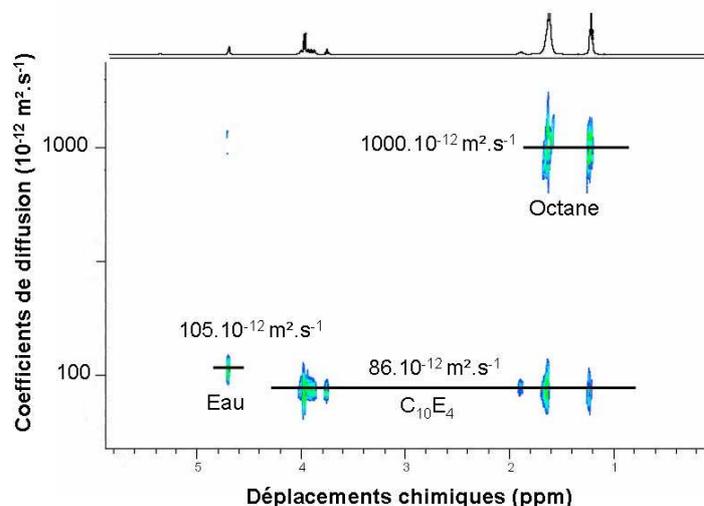


Figure III.15 : Carte DOSY de l'échantillon N°1 de composition massique 45,6% / 8,3 % / 46 ,1% pour le système C₁₀E₄ / (H₂O/D₂O) / n-octane à 25,0 °C

Les résultats sont reportés sur la figure III.16 pour les trois températures évaluées. A 25,0 °C seules trois compositions ont pu être étudiées par RMN de diffusion. Au-delà de 20,8% d'eau, le système n'est plus isotrope (entrée dans une zone de cristaux liquides de type lamellaire). Dans le cas des études à 30,0 et 40,0 °C, des compositions avec jusqu'à 47,3 % d'eau, ont pu être caractérisées. Au-delà les échantillons ne sont plus homogènes, un léger trouble apparaissant dans le tube (entrée dans la zone de comportement WII).

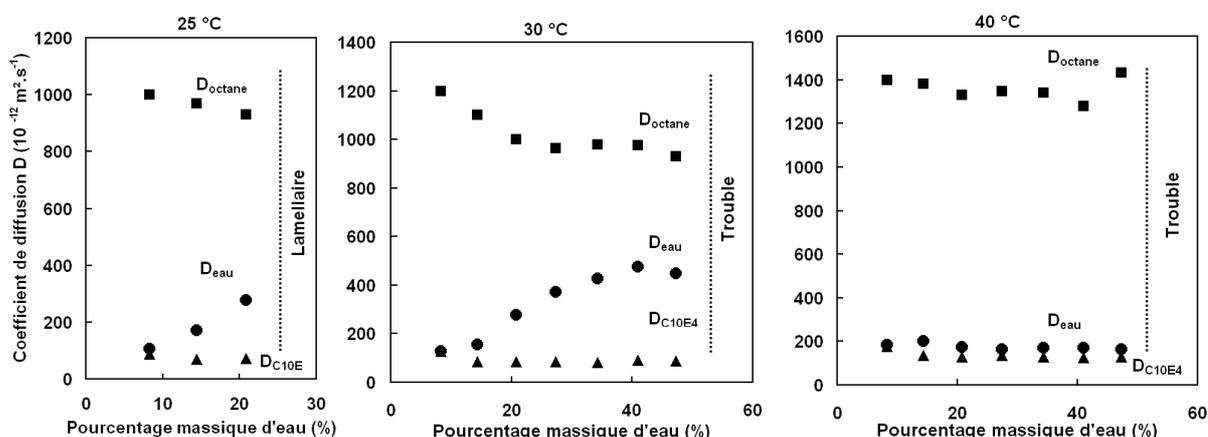


Figure III.16 : Evolution des coefficients de diffusion des trois espèces ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$), n-octane et C_{10}E_4 en fonction de la proportion d'eau dans le mélange avec une fraction C_{10}E_4 / n-octane de 50/50 à 25,0 °C, 30,0 °C et 40,0 °C

A 40,0 °C, sur l'échelle de composition étudiée, les coefficients de diffusion de chaque espèce restent constants, avec une valeur pour l'huile voisine de $1400 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et des valeurs pour l'eau et le tensioactif extrêmement proches et de l'ordre de $170 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le fait que l'huile diffuse beaucoup plus rapidement que l'eau (environ un ordre de grandeur de différence) et que le tensioactif et l'eau diffusent à des valeurs très proches, suggère une structure discrète de gouttelettes d'eau dispersées dans la phase huileuse. A 30,0 °C, les coefficients de diffusion ne sont pas constants, une diminution progressive du coefficient de diffusion de l'huile est détectée (de 1200 à $950 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) parallèlement à une augmentation du coefficient de diffusion de l'eau (de 120 à $450 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le tensioactif diffusant à une valeur constante de $90 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A des compositions contenant une faible fraction d'eau, les coefficients de diffusion mesurés suggèrent la présence d'une microémulsion de type E/H, comme observé à 40 °C. Quand la proportion d'eau dans le système augmente, les coefficients de diffusion de l'eau et de l'huile se rapprochent, évoluant vers une structure où les deux espèces diffusent moyennement rapidement, et donc plus proche d'un système bicontinu. Enfin à 25 °C l'évolution est plus difficile à observer, étant donné le faible nombre de points dans la zone isotrope. Cependant les premiers points montrent un comportement similaire à celui observé à 30 °C. Il est cependant important de garder à l'esprit que la différence entre les valeurs de diffusion mesurées pour l'eau et l'huile est au maximum d'un ordre de grandeur et qu'en général, dans la littérature, les systèmes étudiés présentent des écarts plus importants. Des différences d'au moins deux ordres de grandeurs ont, en effet, été rapportées lors de la description de microstructures discrètes de microémulsion E/H ou H/E.^[71, 72]

Afin de s'affranchir de l'effet de température et de pouvoir comparer les résultats, les coefficients de l'eau et de l'huile mesurés dans le système ternaire ont été divisés par les coefficients de diffusion de l'eau et de l'octane pur (D^{eau} et D^{octane}), mesurés à 25, 30 et 40 °C, ce rapport

D/D^0 étant appelé coefficient réduit. Classiquement, si les microstructures sont de types microémulsions E/H ou H/E, les coefficients réduits des phases continues sont proches de 1, (la différence observée résultant de l'obstruction liée aux agrégats formés, cette obstruction est d'autant plus grande que la fraction volumique des agrégats est élevée, donc que l'on est proche du ratio $E/H = 1$), et ceux des phases dispersées proches de 0. Par contre, en système bicontinu, les deux coefficients réduits de l'huile et de l'eau sont élevés et similaires avec des valeurs généralement rapportées de l'ordre de 0,60^[171, 172] et en théorie de l'ordre de $2/3$ ^[173]

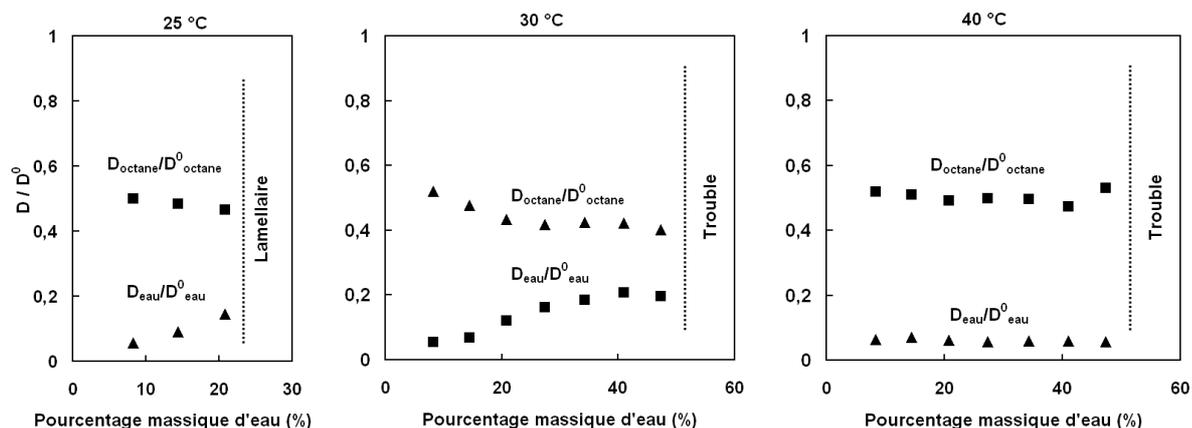


Figure III.17 : Evolution des coefficients de diffusion réduits (D/D^0) des trois espèces ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$), n-octane et C_{10}E_4 en fonction de la proportion d'eau dans le mélange avec une fraction $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{n-octane}$ de 50 /50 à 25 °C, 30 °C et 40 °C

Notons que ces observations sont généralement vérifiées dans des systèmes où la concentration en tensioactif est relativement faible. Les coefficients réduits calculés (figure III.17) ici pour l'huile avoisinent 0,50 à 40,0 °C et évoluent de 0,50 à 0,38 à 30 °C. Ces valeurs sont donc éloignées de 1, comme attendu dans le cas d'agrégats discrets de type E/H. Les compositions étudiées dans cette étude contiennent cependant une forte proportion de tensioactif, qui peut sans doute expliquer les valeurs de D/D^0 un peu faibles observées dans le cas de l'huile, du fait d'une viscosité de la solution plus importante. Néanmoins le fait que les coefficients de diffusion diffèrent d'environ un ordre grandeur tend tout de même à montrer la présence d'agrégats discrets de type E/H à 40 °C ainsi qu'à 30,0 °C et 25,0 °C pour les compositions constituées d'une faible proportion d'eau. Cette structure évolue ensuite progressivement.

A 25,0 °C le long de la ligne de dilution, des phases cristal liquide sont rapidement observées, des spectres deutérium ont donc été enregistrés et les données sur les différentes phases détectées sont rassemblées dans le tableau III.8. Etant donné le diagramme de phase binaire du C_{10}E_4 , les phases anisotropes observées correspondent très certainement à des phases de type lamellaire. Les valeurs de *splitting* quadripolaire relevées sont présentées sur la figure III.18, en fonction du pourcentage d'eau dans le système ternaire. Une diminution importante du *splitting* quadripolaire est observée le long de cette ligne de dilution. Rappelons ici que le *splitting* quadripolaire est une mesure de la fraction d'eau liée au système anisotrope et du paramètre d'ordre de la phase en question. Ici, la proportion d'eau augmente progressivement, entraînant une diminution des proportions d'huile et de tensioactifs. Ainsi plus la concentration en tensioactif est faible plus la concentration en phase lamellaire diminue.

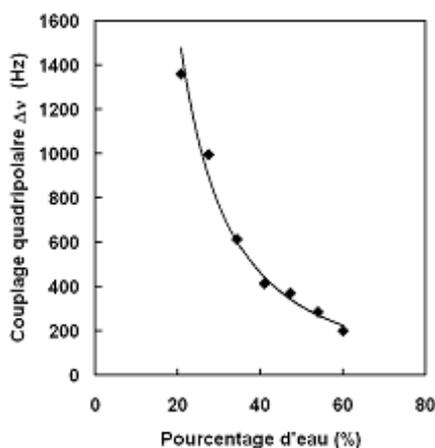


Figure III.18 : Evolution du *splitting* quadripolaire ($\Delta\nu$), mesuré pour les échantillons de type lamellaires à 25,0 °C (échantillons répertoriés 3 à 9 dans le tableau III.8)

3.1.2 Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température

Une deuxième étape de cette étude a concerné l'influence de la température sur la structure d'une microémulsion formulée dans une zone de comportement W IV, en fonction de la température. Pour cela, il est plus facile de s'appuyer sur une représentation en diagramme de *Fish* ou poisson, réalisée à une composition d'eau et d'huile équivalente ($fw = 0,5$). Le diagramme de *Fish* du système $C_{10}E_4 / NaCl (10^{-2}M) / n$ -octane est présenté en figure III.19. De 1% à 11% en tensioactif, une zone triphasique (WIII) est obtenue, bordée par deux zones W I et W II. La zone monophasique W IV est atteinte à 11% de $C_{10}E_4$ et à 25,6 °C. Elle est bordée de zones W II et W I, en fonction de la température. Nous avons souhaité étudier l'évolution de la microstructure de la microémulsion dans la zone WIV en fonction de la température et donc en s'approchant des zones de transitions W I→W IV et WIV→WII. Afin de travailler sur une plage de température suffisamment grande, les mesures ont été réalisées à une composition de 18 % en tensioactif, la « queue » du poisson s'élargissant un peu à cette composition.

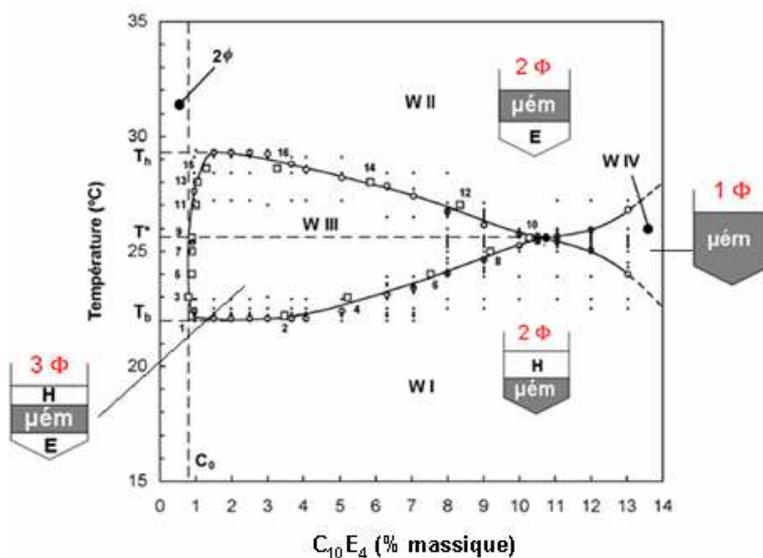


Figure III.19 : Diagramme de phase de type *fish* du système $C_{10}E_4 / NaCl (10^{-2} M) / n$ -octane à $fw = 0,5$. Les points représentent les comportements de phase déterminés expérimentalement, pour la délimitation des zones 2 ϕ , W I, W II, W III et W IV signalée par des cercles (Redessiné à partir de la référence [168])

Les coefficients de diffusion de l'octane, de l'eau et de l'huile ont été mesurés et sont reportés sur la figure III.20. Les mesures ont été réalisées de 18,5 à 27,5 °C ; en deçà et au-delà de ces températures les systèmes ne sont plus homogènes. De même entre 21,0 °C et 23,0 °C, une phase lamellaire a été détectée et les coefficients de diffusion n'ont pu être mesurés. L'évolution des coefficients de diffusion des trois espèces montre cependant une augmentation progressive pour l'octane, alors que dans le cas de l'eau, après une légère augmentation, les coefficients diminuent progressivement. Ainsi au niveau des phases lamellaires, les coefficients de diffusion semblent s'inverser. Notons que les coefficients de diffusion mesurés pour le tensioactif restent faibles sur toute la gamme de température étudiée.

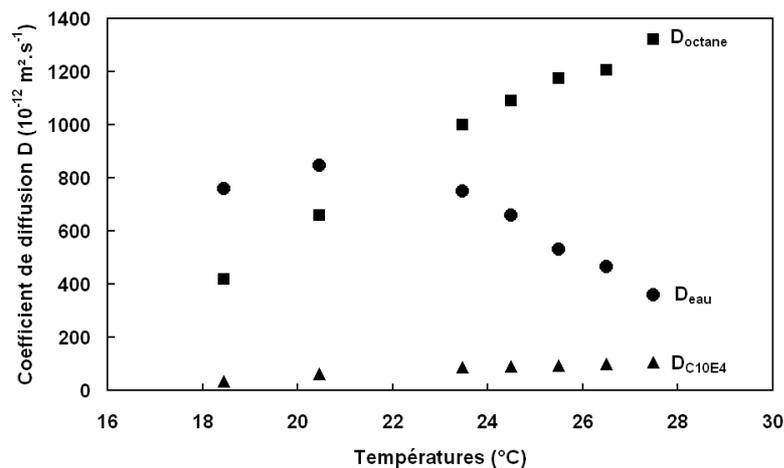


Figure III.20 : Evolution des coefficients de diffusion des trois espèces ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$), n-octane et C_{10}E_4 en fonction de la température dans la région W IV du système $\text{C}_{10}\text{E}_4 / (\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}) / \text{n-octane}$, avec $\text{fw} = 0,5$ et un pourcentage massique de C_{10}E_4 égal à 18%

Les coefficients de diffusion de l'eau pure et de l'octane pur ont été mesurés en fonction de la température afin de déterminer les coefficients de diffusion réduits. Les résultats sont rassemblés sur la figure III.21.a, où les différentes phases observées, en fonction de la température, sont également détaillées. L'évolution des spectres deutérium en fonction de la température est également fournie sur la figure III.21.b. Une inversion des coefficients de diffusion réduits est observée au niveau de la phase lamellaire. Au départ, le coefficient de diffusion réduit de l'eau est inférieur à celui de l'huile suggérant une structure de type E/H, notons cependant que les différences entre ces coefficients réduits sont peu marquées, indiquant un écart avec un modèle parfait de type agrégats discrets E/H. Néanmoins quand la température augmente les coefficients de diffusion réduits se rapprochent, ce qui est caractéristique d'une structure de type bicontinue, avec des valeurs proches de 0,4-0,5. En général, les valeurs de coefficients réduits obtenus pour une phase bicontinue sont de l'ordre de 0,6. Ici elles sont un peu plus faibles, ce qui peut traduire la présence de défauts dans cette phase bicontinue. Il a par exemple été montré que le rapport est de 1/3 dans le cas de systèmes tubulaires.^[173] Une phase lamellaire apparaît ensuite à partir de 21,0 °C, au-delà de cette phase lamellaire, les coefficients de diffusion réduits de l'eau et de l'huile, d'abord du même ordre de grandeur, s'éloignent progressivement quand la température augmente. A 27,5 °C, le coefficient réduit de l'eau est bien supérieure à celui de l'huile indiquant une structure de type huile dans eau. Les coefficients de diffusion observés semblent donc montrer une évolution de la microstructure de la microémulsion, avec une transition de type microémulsion H/E \rightarrow bicontinue \rightarrow microémulsion E/H, quand la température augmente.

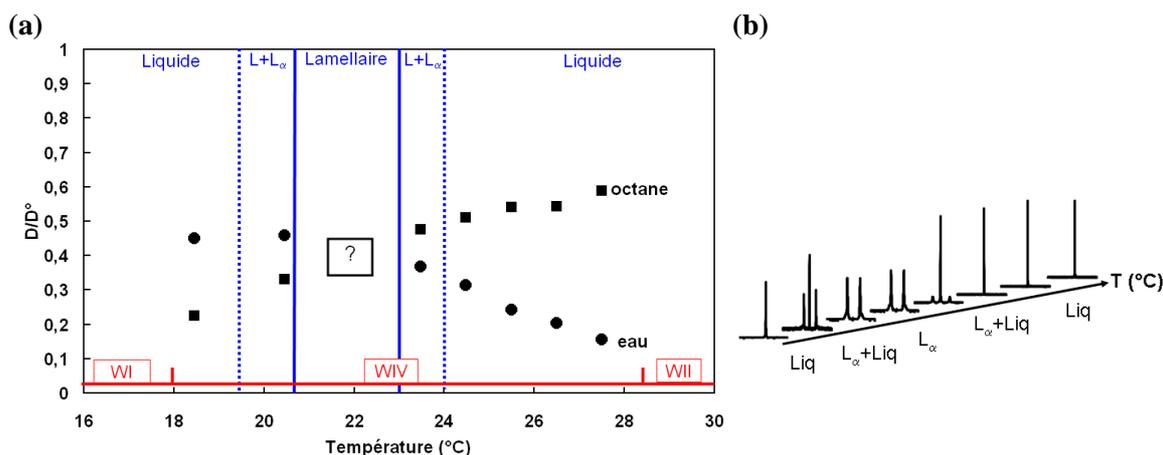


Figure III.21 : (a) Evolution des coefficients de diffusion réduits (D/D^0) des trois espèces (H_2O/D_2O), n-octane et $C_{10}E_4$ en fonction de la température dans la région WIV du système $C_{10}E_4 / (H_2O/D_2O) / n$ -octane, avec $fw = 0,5$ et un pourcentage massique de $C_{10}E_4$ égal à 18% et (b) spectres deutérium correspondants

Les valeurs de coefficients de diffusion mesurées sont plus faibles pour les phases dispersées que ceux décrits dans des cas idéaux de gouttelettes discrètes E/H ou H/E. On peut donc penser que dans la zone étudiée, il ne s'agit pas de réelles structures discrètes de micelles gonflées, mais plutôt de structures intermédiaires, plus ou moins interconnectées et fluctuant rapidement. Cependant la diffusion plus rapide de l'eau ou de l'huile indique la tendance H/E ou E/H de ce type de système. De plus, l'évolution en fonction de la température est cohérente avec l'évolution de l'affinité du tensioactif pour l'eau ou l'huile quand la température augmente. Par exemple, quand la température augmente, l'hydrophilie diminue et l'affinité pour l'huile augmente, la tendance à former des microémulsions E/H est donc favorisée.

3.1.3 Conclusions

La contribution des expériences de RMN, qu'ils s'agissent des mesures de coefficients de diffusion ou de la RMN du deutérium, a été confirmée pour l'étude des systèmes ternaires de type microémulsion. La possibilité de mesurer les coefficients de diffusion de chaque espèce en solution permet de suivre l'évolution des microstructures dans lesquelles ces espèces sont incluses. Même si la nature exacte des microstructures est parfois difficile à définir, les différences observées permettent de comparer les systèmes sous différentes conditions. Les inversions de phases, les zones bicontinues, ou cristal liquide peuvent être détectées, ce qui permet de compléter de manière détaillée les diagrammes réalisés à partir d'observations visuelles et d'obtenir ainsi une image de la microstructure des systèmes formés.

3.2 Etude du système ternaire C₃COE₁ / Eau / Propylbenzène - comparaison avec ses homologues éthers C₃E₁ et C₄E₁

3.2.1 Contexte de l'étude

En système ternaire Tensioactif / Eau / Huile, comme décrit précédemment, les systèmes de type Winsor (Winsor I, II, III, IV) formés dépendent principalement des variables de formulation, comme la structure chimique de l'huile et du tensioactif, la température ou encore la salinité.^[9] Dans les systèmes triphasiques utilisant un *solvo-surfactif*, le même type de système est obtenu, à la différence qu'une quantité beaucoup plus importante d'agent amphiphile est nécessaire pour atteindre un système de type Winsor III. Les tensions interfaciales minimales sont également beaucoup plus élevées dans le cas des *solvo-surfactifs* que dans le cas de tensioactifs vrais et évidemment la structure des microémulsions formées par les tensioactifs à chaînes courtes est différente. La chaîne hydrophobe la plus courte capable de former un système W III a été décrite à 4 carbones.^[174-177] Au delà, en augmentant longueur de chaînes et nombre de groupements éthoxylés, l'agent amphiphile devient plus efficace et la microémulsion formée plus structurée.^[174] Dans un premier temps, l'huile optimale pour les trois systèmes (basés sur le C₃COE₁, le C₃E₁, et le C₄E₁) a été recherchée (*cf. le détail en Annexe B avec la publication intitulée « Self-association of short-chain nonionic amphiphiles in binary and ternary systems. Comparison between the cleavable ethylene glycol monobutyrate and its ether counterparts », acceptée dans Langmuir*). On appelle huile optimale, une huile ou un mélange d'huiles, capable de former un système W III à 25,0 °C en présence de l'agent amphiphile et d'eau sans ajout d'électrolytes. Différentes méthodes peuvent être utilisées, la construction de diagramme de *Fish* en est une. Une étude de ce type a donc été réalisée par l'équipe « oxydation et formulation ». Ainsi pour le C₃COE₁ et le C₃E₁ l'huile optimale est le propylbenzène alors que dans le cas du C₄E₁ c'est l'octane. Notons qu'avec le C₃COE₁ et le C₄E₁ des systèmes triphasiques ont été obtenus alors que cela n'a pas été le cas avec le C₃E₁. Ainsi le C₃COE₁ apparaît comme un intermédiaire entre le C₄E₁ capable de former des microémulsions et le C₃E₁ comparable à un solvant. Ceci laisse penser que le système monophasique formé par le C₃COE₁ est sans doute moins structuré que celui formé par le C₄E₁, considéré jusqu'à présent comme la limite inférieure pour la formation de microémulsions.

3.2.2 Etude des coefficients de diffusion en systèmes T/E/H

Afin de mieux appréhender ces différences entre C₃COE₁, C₃E₁ et C₄E₁, des expériences de diffusion ont été réalisées par RMN sur des systèmes triphasiques. Elles ont été menées avec les huiles optimales décrites précédemment, c'est à dire l'octane pour le C₄E₁ et le propylbenzène pour le C₃COE₁ et le C₃E₁ à 17,0 °C et un mélange (H₂O/D₂O)_{80/20}. Le rapport eau/huile a été fixé à 50/50 en masse et les proportions de tensioactif ont été choisies juste au dessus de la concentration critique (c'est-à-dire 60% pour le C₃COE₁ et 50% pour le C₃E₁ et le C₄E₁). La figure III.22 présente la carte DOSY obtenue avec le mélange C₃COE₁ / propylbenzène / (H₂O/D₂O)_{80/20}. Elle est tout à fait représentative des cartes obtenues avec les deux autres systèmes.

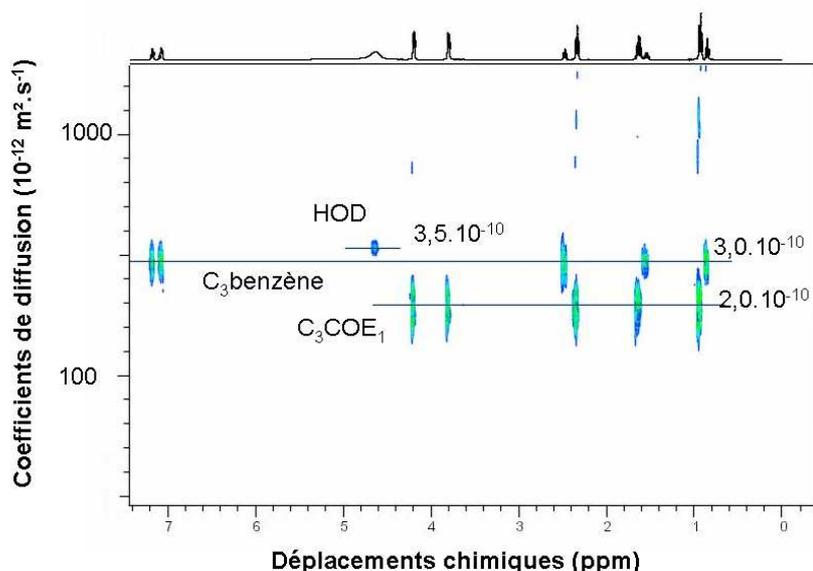


Figure III.22 : Carte DOSY enregistrée à 17 °C pour le système C_3COE_1 / propylbenzene / $(H_2O/D_2O)_{80/20}$. Le ratio eau/huile est de 50/50 (m/m) et la proportion de C_3COE_1 de 60% en masse

Tous les composés présentent des coefficients de diffusion très proches. Les valeurs de coefficients de diffusion et celles des coefficients de diffusion réduits sont regroupées dans le tableau III.8.

	Système C_3E_1			Système C_3COE_1			Système C_4E_1		
	C_3E_1	C_3benz	HDO	C_3COE_1	C_3benz	HDO	C_4E_1	n-octane	HDO
D ($\times 10^{-10} m^2.s^{-1}$)	2,8	4,0	3,7	2,0	3,0	3,5	2,6	5,5	3,2
D⁰ ($\times 10^{-10} m^2.s^{-1}$)	6,0	12,3	11,0	5,5	12,3	11,0	5,6	17,0	11,0
D/D⁰	0,46	0,34	0,35	0,36	0,24	0,31	0,46	0,32	0,29

Tableau III.8 : Coefficients de diffusion observés (D) et réduits (D/D^0) des différentes espèces dans la région W IV. Les coefficients D^0 ont été mesurés dans le mélange $H_2O/D_2O_{80/20}$ pur, l'octane et la propylbenzène (C_3benz) purs et pour des solutions de tensioactifs à 0,01 % dans $H_2O/D_2O_{80/20}$, concentration à laquelle ils ne sont pas associés. Toutes les mesures ont été enregistrées à 17,0 °C

Les coefficients de diffusion réduits D/D^0 sont très proches pour chaque espèce et dans les trois systèmes étudiés et ne permettent donc pas de distinguer des organisations différentes. Ils semblent indiquer un système de type bicontinu puisque toutes les espèces diffusent à des valeurs similaires cependant, ces valeurs sont peu élevées. Les solutions étudiées présentent des concentrations très élevées en tensioactifs, ce qui complique sûrement la comparaison des coefficients réduits et qui rend difficile l'interprétation exacte des microstructures formées. Par ailleurs, une étude de Bodet et *al.*^[178] souligne le fait que les agrégats formés dans des systèmes triphasiques de ce type (basées sur des molécules amphiphiles à chaînes courtes) ont des durées de vie très courtes et que la RMN par comparaison avec d'autres techniques possède des échelles de temps (sur lesquelles les mesures sont réalisées) très grandes. Par exemple pour la QLS (Quasielastic Light Scattering), l'échelle de temps est de l'ordre de 10 ms, pour la conductimétrie, elle est de 1 ms, alors qu'en RMN

de diffusion, Δ , l'intervalle de temps entre deux impulsions varie en général entre 40 et 300 ms. Ainsi pour des microstructures avec des durées de vie très courtes, comme c'est le cas dans ce type de système, la RMN n'est pas adaptée.

3.2.3 Conclusions

Cette étude sur des systèmes ternaires basés sur des tensioactifs à chaînes courtes met en évidence les limites de la RMN pour ce type de composés. La RMN dans ce cas ne permet pas d'observer de différences majeures entre les différents systèmes étudiés et donc de distinguer d'éventuels comportements différents dans le cas du C_3E_1 , du C_3COE_1 et du C_4E_1 (comme cela avait été mis en évidence avec les mesures de tension de surface, par exemple). La RMN se révèle donc peu adaptée pour l'étude des systèmes courts alors qu'elle est extrêmement riche dans le cas de leurs homologues à chaînes longues.

4. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 3

Dans cette étude, un nouveau tensioactif à biodégradabilité élevée, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4) a pu être caractérisé par RMN et de nouvelles données sur son comportement en phase aqueuse par comparaison avec son homologue éther ont été présentées. La mesure des coefficients de diffusion par RMN donne accès à de nombreuses informations sur l'organisation et la structuration d'auto-associations de molécules. Ainsi les CMC et les tailles et formes des agrégats des deux systèmes C_9COE_4 / D_2O et $C_{10}E_4 / D_2O$ ont pu être caractérisées. Les expériences en deutérium ont rendu possible la caractérisation de la zone lamellaire du C_9COE_4 . Les zones où coexistent phase lamellaire et phase liquide ont été détectées avec précision et la première étude réalisée par microscopie en lumière polarisée a pu être complétée. La comparaison des *splittings* quadripolaires du C_9COE_4 et du $C_{10}E_4$ à des compositions et des températures identiques a mis en évidence une fraction d'eau liée avec un paramètre d'ordre significatif inférieur dans le cas du C_9COE_4 et donc un degré d'organisation plus faible. Coupler ces expériences à des techniques classiques d'investigation, comme la mesure de tension de surface, la microscopie en lumière polarisée ou la calorimétrie permet de dresser un diagramme de phase très précis des systèmes en solution et de caractériser en détail les structures formées. La RMN offre en effet une image très détaillée de l'organisation moléculaire des différentes phases formées.

Parallèlement une étude du même type a été réalisée sur le C_3COE_1 , composé amphiphile à chaîne courte et ses homologues éthers C_4E_1 et C_3COE_1 . Cette étude a mis en évidence les limites de la RMN pour l'étude de tensioactifs courts, avec des ruptures moins franches et des tailles d'agrégats très faibles. Cependant à fortes concentrations, les interactions intramoléculaires soluté / soluté ou soluté / solvant ont pu être étudiées. Ainsi des différences majeures ont été observées pour les composés pouvant former des liaisons hydrogènes fortes et qui apparaissent structurés à l'état pur (comme le C_5glyc_1) de composés possédant des interactions intermoléculaires plus faibles (C_4E_1 , C_3COE_1).

En systèmes ternaires, des observations similaires ont pu être faites : la RMN de diffusion (et du deutérium) fournit de nombreuses informations sur les systèmes basés sur des tensioactifs vrais, avec la possibilité de distinguer des microstructures de types micelles gonflées (E/H ou H/E) ou bicontinues dans des microémulsions monophasiques, alors que dans les systèmes ternaires formés à partir de molécules amphiphiles à chaîne courte, les durées de vie des agrégats sont trop courtes et la taille des agrégats est trop faible pour une caractérisation adéquate par RMN.

5. PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE 3

Toutes les expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 500 opérant à 500 MHz pour le proton et 125,8 MHz pour le carbone.

▪ Matériels:

Les composés C_3COE_1 , C_9COE_4 and $C_{10}E_4$ ont été synthétisés par l'équipe « oxydation et formulation », les synthèses sont décrites dans l'annexe A et dans les références [123, 128]. La pureté des tensioactifs (>99%) a été contrôlée par GC, HPLC, RMN 1H et ^{13}C , et également par vérification du point de trouble du système binaire Tensioactif / Eau. Le C_4E_1 et le C_3E_1 sont d'origine Sigma Aldrich (>99,5%), l'octane et le propylbenzène sont de grades analytiques.

▪ Préparation des échantillons :

Système T / E :

Les échantillons ont été préparés en pesant le tensioactif et le D_2O , puis en utilisant des dilutions en masse afin d'obtenir les concentrations souhaitées. Les solutions ont ensuite été transférées dans des tubes RMN de 5 mm de diamètre. Les échantillons à forte concentration et sous forme cristal liquide ont été pesés directement dans les tubes RMN puis chauffés jusqu'à obtention d'une phase homogène liquide. Ensuite ils ont été refroidis durant au minimum deux heures, afin d'obtenir un alignement des phases.

Système T / E / H :

Les échantillons ont été préparés directement dans les tubes RMN en pesant les quantités de chaque espèce en commençant par l'huile puis le tensioactif et finalement le mélange H_2O/D_2O (également préparé par pesée). Le mélange H_2O/D_2O utilisé pour le système $C_{10}E_4 / (H_2O/D_2O) /$ octane comportait 20% d'eau protonée en masse pour 80% d'eau deutériée. Dans le cas des systèmes ternaires basés sur les amphiphiles courts, le rapport était de 80% d'eau protonée pour 20% d'eau deutériée.

Le tube RMN a été retourné deux fois. Si une phase homogène est obtenue à température ambiante, il peut alors être étudié. Si une séparation de phase est observée, l'échantillon est placé dans le spectromètre à la température souhaitée après l'avoir retourné deux fois afin d'obtenir un échantillon homogène.

▪ Enregistrement des spectres RMN :

Les spectres proton et carbone ont été enregistrés à température ambiante avec des séquences classiques et traités avec le logiciel Bruker Topspin 2.b

Expériences de diffusion : Les coefficients de diffusion des tensioactifs ont été mesurés à l'aide de l'expérience PGSE, en utilisant la séquence **BPP-STE-LED**^[52] avec une sonde TXI. Dans le cas des systèmes T/E, tous les signaux obtenus ont conduit à une diminution selon une mono exponentielle et dans le cas des systèmes T/E/H tous les signaux caractéristiques d'une unique espèce ont conduit à une diminution selon une mono exponentielle suivant l'équation :

$$A = A_0 \exp \left[-\gamma_H^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta/3) D \right]$$

Avec A l'amplitude de l'écho en présence du gradient, A_0 l'amplitude de l'écho en absence de gradient, γ_H le rapport gyromagnétique du proton, δ la durée du pulse gradient, G la force du gradient, Δ l'intervalle entre deux pulses gradient, et D le coefficient de diffusion. Les valeurs de G varient de 1 à 35 G cm⁻¹, et les paramètres δ et Δ ont été ajustés pour chaque échantillon afin d'obtenir une décroissance du signal d'écho complète. Les gradients ont été calibrés à partir de la diffusion de H₂O dans un mélange H₂O/D₂O. La sonde de température possède une précision de ± 0.5 °C. Les mesures ont été réalisées à 10,5 °C pour les systèmes T/E pour les tensioactifs vrais et les composés à chaînes courtes. Les mesures réalisées sur les systèmes T/E/H basés sur le C₁₀E₄, ont été enregistrées à 25,0 °C, 30,0 °C et 40,0 °C pour l'étude selon une ligne de dilution. Pour l'étude s'appuyant sur le diagramme de *Fish*, les températures ont variées de 18,5 °C à 27,5 °C. Les mesures réalisées sur les systèmes T/E/H basés sur les amphiphiles courts ont été enregistrées à 17,0 °C. Les paramètres RMN utilisés sont rassemblés dans le tableau suivant:

	Systèmes T / E		Systèmes T / E / H		
	C ₉ COE ₄ , C ₁₀ E ₄	C ₃ E ₁ , C ₄ E ₁ , C ₃ E ₁	C ₁₀ E ₄ /Octane	C ₄ E ₁ /Octane	C ₃ E ₁ , C ₃ COE ₁ / propyl benzène
Δ	100 à 350 ms	100 à 200 ms	200	100	100
δ (P ₃₀ *0.5)	4 à 12 ms	4 à 8 ms	8	4	4
Te	5 ms	5 ms	5 ms	5 ms	5 ms
TD	8192	8192	8192	8192	8192
Délai de relaxation D ₁	3	3	3	3	3
Nombre de Scans	16 à 1200	16 à 192	16	16	16
Nombre de points	19	19	32	32	32
Etendue du gradient	5-95%	5-95%	5-95%	5-95%	5-95%
Intensité maximale du gradient	35 G. cm ⁻¹	35 G. cm ⁻¹	35 G. cm ⁻¹	35 G. cm ⁻¹	35 G. cm ⁻¹

Tableau III.9 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des expériences de diffusion des systèmes binaires et ternaires

Systèmes T/E : Les spectres ont été traités avec le **logiciel Bruker version 2b** qui utilise une modélisation des valeurs expérimentales et une régression des moindres carrés afin d'extraire les coefficients de diffusion. Ces modélisations ont été réalisées à partir du signal correspondant aux protons γ , car il est le plus intense. L'incertitude expérimentale pour les coefficients de diffusion est estimée à 1,5% à 10⁻¹¹ m².s⁻¹.

Pour les échantillons de C₁₀E₄ et de C₉COE₄, afin d'obtenir les concentrations réelles en mol.L⁻¹, deux capillaires contenant du d₄-TSPA ((acide 3-trimethylsilyl)3,3,2,2-tetra-deutéropropionique) à 1,63.10⁻³ mol.L⁻¹ et 100,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ont été utilisés pour calibrer les échantillons à faibles et moyennes concentrations.

Système T/E/H: Dans le cas des systèmes ternaires, les expériences de diffusion ont été traitées grâce au module **DOSYm du logiciel notebook** (NMRTec, Illkirch Graffenstaden, 67, France) qui utilise le maximum d'entropie.^[78] En effet dans ce cas, les huiles utilisées possèdent des résonances superposées avec celles des tensioactifs, ainsi une décroissance monoexponentielle ne peut être obtenue pour tous les signaux. Le traitement par le maximum d'entropie est donc dans ce cas plus adapté.

Expériences en deutérium : Les spectres deuterium ont été enregistrés avec une sonde BBO. Une fois l'échantillon placé dans la sonde, un délai d'au minimum 15 minutes a été respecté afin que l'échantillon s'équilibre en température, avant l'enregistrement des spectres. Le pulse 90° a été calibré à 75 μ s et le temps de relaxation a été fixé à 3s. Les expériences réalisées sur différents échantillons ont montré que l'utilisation d'une séquence « quadrupolar echo pulse » n'était pas nécessaire et qu'une simple séquence d'excitation à 30° était suffisante pour obtenir l'information. Les spectres ont été enregistrés avec 16 scans. La mesure du *splitting* quadripolaire a été réalisée en mesurant la distance entre les deux pics du doublet obtenu. Dans le cas d'une phase lamellaire parfaitement alignée, un doublet est en effet obtenu et le *splitting* $\Delta\nu$ vaut

$$\Delta\nu = \frac{3}{4} \delta_Q (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Avec θ l'angle entre le champ magnétique et l'axe de symétrie de la phase lamellaire, $\delta_Q = e^2qQ/h$, la constante de couplage quadripolaire moyennée pour le mouvement des molécules d'eau (e est la charge élémentaire, h la constante de Planck, eQ, le moment électrique quadripolaire, eq, l'anisotropie du gradient de champ électrique).

Chapitre 4

Déformulation d'un produit fini -
Application à l'étude d'un shampoing

1. INTRODUCTION

Ce dernier chapitre concerne l'application des méthodologies RMN, utilisées dans les chapitres précédents, à la déformulation d'un produit fini. Il s'agit d'une étude prospective et encore incomplète, proposant certaines expériences mais ouvrant également la voie à de nombreuses autres. L'objectif est de montrer les avantages et limitations de la RMN pour la caractérisation d'un produit fini sans séparation physique préalable, afin de conserver sa microstructuration. Notre choix s'est porté sur l'étude d'un shampoing. Les formules de shampoing sont composées d'une vingtaine de constituants et possèdent des structurations, elles constituent donc un exemple intéressant de systèmes fluides complexes. Les shampoings représentent par ailleurs les produits d'hygiène capillaire les plus importants en nombre. A titre d'exemple, le marché européen est de l'ordre d'1 milliard d'unités et dans le monde c'est plus de quatre milliards de flacons qui sont annuellement vendus, par plusieurs centaines de fabricants. Le premier rôle des shampoings est de débarrasser le cuir chevelu de ses salissures, ils sont donc majoritairement composés de tensioactifs. Le choix de ces tensioactifs est déterminant puisqu'ils fixent le pouvoir lavant, mais contribuent également à la qualité de la mousse. Ils déterminent aussi les niveaux de tolérance oculaire et cutanée des formules.^[2] La combinaison la plus couramment utilisée dans les shampoings est l'association de lauryl éther sulfate de sodium (SLES) et de cocoamidopropyl bétaine (CAPB). Le premier, dérivé d'alcools gras linéaires et saturés, est utilisé pour ses propriétés moussantes et détergentes. Le second a pour principal rôle d'augmenter ces dernières. Hormis sa fonction primaire de nettoyage, le shampoing doit respecter un certain nombre de contraintes :

- développer une quantité de mousse suffisante, mais qui s'élimine facilement au rinçage,
- s'écouler facilement de son flacon de conditionnement,
- s'appliquer aisément sur le cuir chevelu,
- ...

Les consommateurs attendent également souvent d'un shampoing qu'ils remplissent des fonctions secondaires :

- faciliter le passage du peigne lors du démêlage,
- améliorer le toucher,
- apporter du volume,
- faciliter le coiffage de la chevelure une fois séchée,
- apporter une odeur persistante,
- ...

Toutes ces contraintes et fonctions secondaires nécessitent l'emploi d'une grande variété d'ingrédients. Ces ingrédients seront détaillés dans la partie suivante, au regard de la formule que nous avons étudiée. En effet, la société SARBEC nous a fourni l'un des shampoings qu'elle commercialise avec sa formule ainsi que les matières premières qui la constituent.

Ainsi après une description succincte de la formule du shampoing utilisé, nous présenterons une étude sur les tensioactifs présents dans ce shampoing. Les méthodologies développées pour l'analyse des C_iE_j , ainsi que les expériences de diffusion, ont été appliquées pour caractériser ces deux tensioactifs à une échelle moléculaire (composition, détection d'homologues et d'impuretés) mais également à une échelle supramoléculaire (région micellaire). Dans ce cadre, la synergie résultant de

leur mélange en termes de co-micellisation a notamment été étudiée. Ensuite une étude sur le shampoing a été menée sans séparation physique préalable de ces constituants. Cette étude préliminaire et encore incomplète a été réalisée afin d'évaluer quels types de constituants pouvaient être détectés et identifiés et à quelles concentrations. Des expériences DOSY ont également été réalisées sur une sonde HR-MAS, afin d'évaluer l'intérêt de la HR-MAS dans l'analyse d'échantillons complexes de ce type et afin d'obtenir une première image de la structuration du produit.

2. DESCRIPTION DE LA FORMULE ETUDIEE : SHAMPOOING FOURNI PAR LA SOCIETE SARBEC

La formule détaillée du shampoing que nous avons étudié est fournie dans le tableau IV.1. Ce tableau regroupe les noms, structures et pourcentages massiques de chaque constituant du mélange. Le rôle de chaque espèce ou mélange d'espèces est également présenté. En effet, cette formule détaillée met en évidence l'utilisation de solutions ou de mélanges pré-formulés notamment pour les agents nacrants et conditionneurs.

Comme dans la plupart des formules de produit d'hygiène (excepté les déodorants), le constituant majoritaire est l'eau. Ensuite, par ordre décroissant en proportion massique, interviennent les tensioactifs. Ils vont conférer, comme nous l'avons déjà expliqué, les pouvoirs lavant et moussant au shampoing. Dans cette formule, le SLES et le CAPB, évoqués précédemment, sont utilisés. Notons ici que les amides d'acides gras sont des ingrédients très intéressants car leur rôle est multiple. Ils peuvent notamment modifier les propriétés rhéologiques des compositions et servent ainsi d'épaississant, ils ont également un effet synergique au niveau des mousses notamment en présence de sulfate d'alcools gras.^[179, 180] Des co-tensioactifs de longueurs de chaînes identiques aux tensioactifs sont également utilisés. Les co-tensioactifs utilisés représentent 3% de la formule.

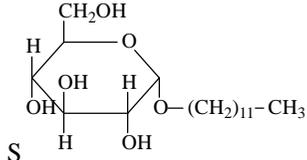
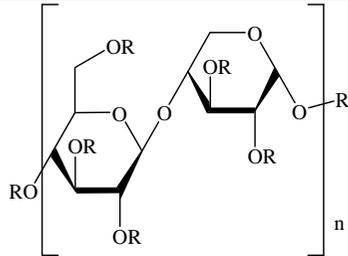
Revenons donc aux épaississants, indispensables pour la maîtrise de l'écoulement du produit, ils peuvent être des amides d'acides gras, comme déjà évoqué, des polymères, ou des sels. Les assemblages formés par les tensioactifs subissent, en effet, des modifications en présence de sels et d'amides qui conduisent à la formation d'agrégats plus volumineux, avec des propriétés rhéologiques différentes.^[4] Dans la formule étudiée ici, des polymères sont présents, ils sont associés aux diméthicones qui confèrent un effet conditionneur, dont nous discuterons ultérieurement. Le chlorure de sodium est également utilisé dans cette formule comme épaississant.

Le shampoing étudié ici comme de nombreux shampoings aujourd'hui est nacré. L'agent nacrant par excellence est le distéarate d'éthylèneglycol, utilisé ici. C'est la cristallisation de ce corps gras sous forme de plaquettes de taille micrométrique et l'organisation même des plaquettes qui confèrent l'aspect nacré.

Les agents conditionneurs sont également très importants. Dans cette formule, deux familles d'agents conditionneurs sont utilisées : les polyélectrolytes cationiques, nommés polyquaternium et les composés siliconés, ici des diméthicones. En solution aqueuse, les premiers sont chargés positivement.

Ils interagissent donc de manière électrostatique avec les substrats et molécules possédant une charge négative. C'est notamment le cas des cheveux, les polyélectrolytes cationiques vont donc s'adsorber à la surface du cheveu et former un dépôt fin. Cependant dans le cas d'un shampoing où des micelles mixtes de tensioactifs anioniques et amphotériques sont présentes, les polyélectrolytes cationiques forment des complexes hydrosolubles avec les micelles mixtes. A la dilution, ces complexes peuvent se réarranger, entraînant une séparation de phase, conduisant à une phase riche en polymère et en tensioactif, et l'autre pauvre en ces deux constituants. C'est à ce réarrangement qu'est attribué le phénomène d'adsorption du polymère sur le cheveu. Les silicones, ensuite, sont connues pour l'effet soyeux qu'elles confèrent. L'association de polysaccharides cationiques et de silicones s'est révélée particulièrement intéressante, permettant entre autres que les polyélectrolytes cationiques inhibent l'accroissement du dépôt de silicone lié à la répétition des shampoings, et que la présence de silicone uniformise le dépôt de polyélectrolytes cationiques à la surface du cheveu.^[4]

Enfin, le reste de la formule est constitué de quelques composés, présents en faible proportion, mais néanmoins indispensables. On trouve ainsi les parfums, extrêmement importants puisqu'ils vont guider le choix du consommateur, ils posent évidemment différents problèmes déjà évoqués notamment dans le premier chapitre, en termes de stabilité et de compatibilité avec la matrice, ils ne doivent pas subir de modification et ne pas évoluer dans le temps, puis les agents de protection bactériologiques qui doivent permettre d'inhiber toute contamination bactérienne, et enfin des vitamines, filtres et autres ajusteurs de pH.

MATIERES PREMIERES (NOMENCLATURE INCI*)	FORMULE CHIMIQUE	FONCTION	% MASSIQUE DE LA SOLUTION
AQUA	H ₂ O	SOLVANT	42,6225
SODIUM LAURETH SULFATE (27%)	H ₃ C-(CH ₂) ₁₁ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₋₃ -OSO ₃ Na	TENSIOACTIF	37,000
COCAMIDOPROPYL BETAINE (30%)	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -CONH-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂ -CH ₂ COO ⁻	TENSIOACTIF	10,000
COCO GLUCOSIDE (50%)		CO-TENSIOACTIF	1,000
LAURETH -3	H ₃ C-(CH ₂) ₁₁ -(OCH ₂ CH ₂) ₃ -OH	CO-TENSIOACTIF	2,000
GLYCEROL DISTERATE LAURETH-4 COCAMIDOPROPYL BETAINE	$H_3C-(CH_2)_{16}-\overset{O}{\parallel}C-O-CH_2CH_2-O-\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_{16}-CH_3$ $H_3C-(CH_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ $H_3C-(CH_2)_{10}-CONH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2-CH_2COO^-$	AGENT NACRANT	3,000
POLYQUATERNIUM 10	 <p>R = H, or $\left[\begin{array}{c} * \\ \\ H_2C-CH_2-O \\ \\ H \end{array} \right]_x$</p> <p>or $\left[\begin{array}{c} * \\ \\ C-CH_2-O \\ \\ H_2 \end{array} \right]_y \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2-CH-CH_2-N^+-CH_3 \\ \\ OH \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_z (Cl)^-$</p>	CONDITIONNEUR	0,2000
POLYQUATERNIUM 80 (49%) PROPYLÈNE GLYCOL (51%)	Non Connu H ₃ C-CH(OH)-CH ₂ OH	CONDITIONNEUR	0,3000

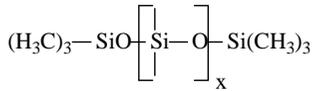
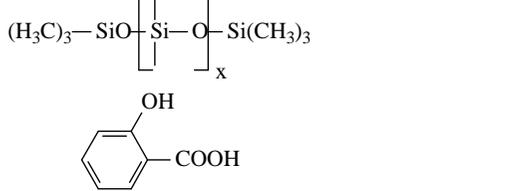
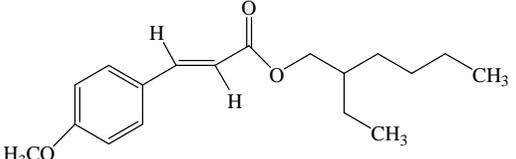
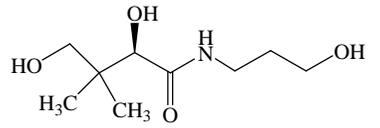
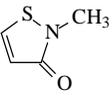
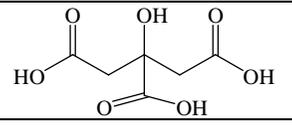
PEG/PPG – 14/4 DIMETHICONE	Mélange PEG + PPG ou PEG alterné avec PPG 	CONDITIONNEUR	0,3000
DIMETHICONE (50%) SALICYLIC ACID (0,5%) LAURETH-4 (3%) LAURETH-23 (2%)	 $H_3C-(CH_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_4-OH$ / $H_3C-(CH_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_{23}-OH$	CONDITIONNEUR	2,0000
FRAGRANCE	inconnu	PARFUM	0,5000
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE		FILTRE	0,1000
PANTHENOL		VITAMINE	0,1000
METHYLISOTHIAZOLINONE		CONSERVATEUR	0,0615
TETRASODIUM EDTA	$(NaOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COONa)_2 \cdot 2H_2O$	COMPLEXANT	0,1000
SODIUM CHLORIDE	NaCl	VISCOSANT	0,8000
CITRIC ACID		AJUSTEUR DE PH	0,0010
SODIUM HYDROXYDE	NaOH	AJUSTEUR DE PH	0,0150

Tableau IV.1 : Formule du shampoing étudié, fournie par la société SARBEC, * INCI = International Cosmetic Ingredient

3. CARACTERISATION ET COMPORTEMENT EN PHASE AQUEUSE DES TENSIOACTIFS UTILISES DANS CETTE FORMULE (CAPB / SLES)

3.1 Caractérisation de chaque tensioactif

Les solutions mixtes de tensioactifs anioniques et zwitterioniques sont utilisées dans de nombreuses formules détergentes, pour la synergie qu'elles confèrent par comparaison aux propriétés propres de chaque tensioactif seul. Par exemple, ces solutions mixtes de tensioactifs présentent des CMC inférieures aux solutions composées d'un unique tensioactif, de fortes attractions entre les molécules anioniques et zwitterioniques en sont à l'origine. Les CMC diminuées sont très intéressantes dans le cas de shampoings, de produits dédiés aux bébés ou de solutions nettoyantes pour le visage. Diminuer la concentration permet en effet de réduire les irritations des yeux et de la peau. Les pouvoirs émulsifiant et moussant ou les propriétés rhéologiques sont également accrues pour des concentrations totales en tensioactifs inférieures.

Le shampoing fourni par la société SARBEC est constitué d'un mélange de tensioactifs anionique et zwitterionique. Ces composants principaux sont le lauryl éther sulfate et la cocoamidopropyl bétaïne, dont les structures sont données sur la figure IV.1. Les alkyl-bétaïnes représentent une classe de tensioactifs zwitterioniques ou amphotères, neutre sur une large gamme de pH, avec une charge positive sur l'un des atomes d'azote et une charge négative sur le groupement carboxylate.

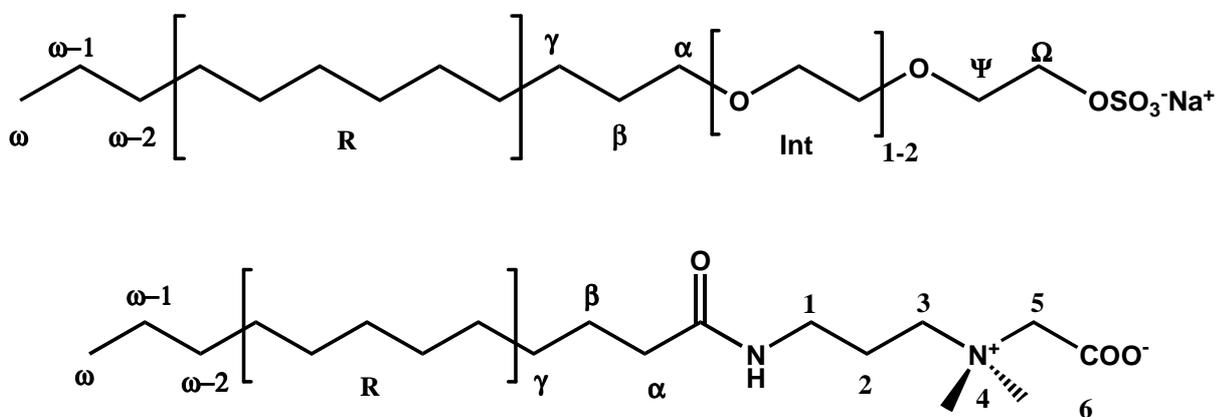


Figure IV.1 : Structures chimiques du SLES et du CAPB

Dans ces travaux, nous avons utilisé la RMN pour caractériser dans un premier temps chaque tensioactif, « SLES »* et CAPB, à une échelle moléculaire, avec la caractérisation de leurs homologues et impuretés présentes. Ensuite, le comportement en phase micellaire a été étudié par RMN de diffusion, avec une détermination des CMC et des tailles de micelles. Finalement la synergie résultant du mélange de ces tensioactifs anioniques et zwitterioniques sera discuté en termes de CMC, de diffusion et de tailles d'agrégats.

* Nous utiliserons la notation « SLES » et « CAPB » pour les composés commerciaux, et SLES et CAPB pour les tensioactifs purs.

3.1.1 Caractérisation des tensioactifs à l'échelle moléculaire: composition, présence d'homologue et d'impureté

3.1.1.1 Spectres enregistrés dans D₂O

a) « SLES »

Des spectres protons ont été enregistrés dans D₂O, dans un premier temps. Il est rapidement apparu que le « SLES » commercial utilisé dans la formule du shampoing SARBEC, n'était pas simplement constitué de lauryl éther sulfate de sodium (SLES), mais également de dodécyl sulfate de sodium (SDS). Afin de vérifier cette hypothèse, les spectres du SLES commercial, du SDS mais également du composé C₁₂E₁SO₄H pur (synthétisé au laboratoire oxydation et formulation) ont été enregistrés dans D₂O pour comparaison. Le spectre du C₁₂E₁SO₄H fournit une référence pour le Sodium Lauryl Ether Sulfate, avec un degré d'éthoxylation connu et clairement défini. Les différents spectres sont présentés sur la figure IV.2, avec les structures du SDS et du C₁₂E₁SO₄H et l'attribution des différents protons de chaque molécule

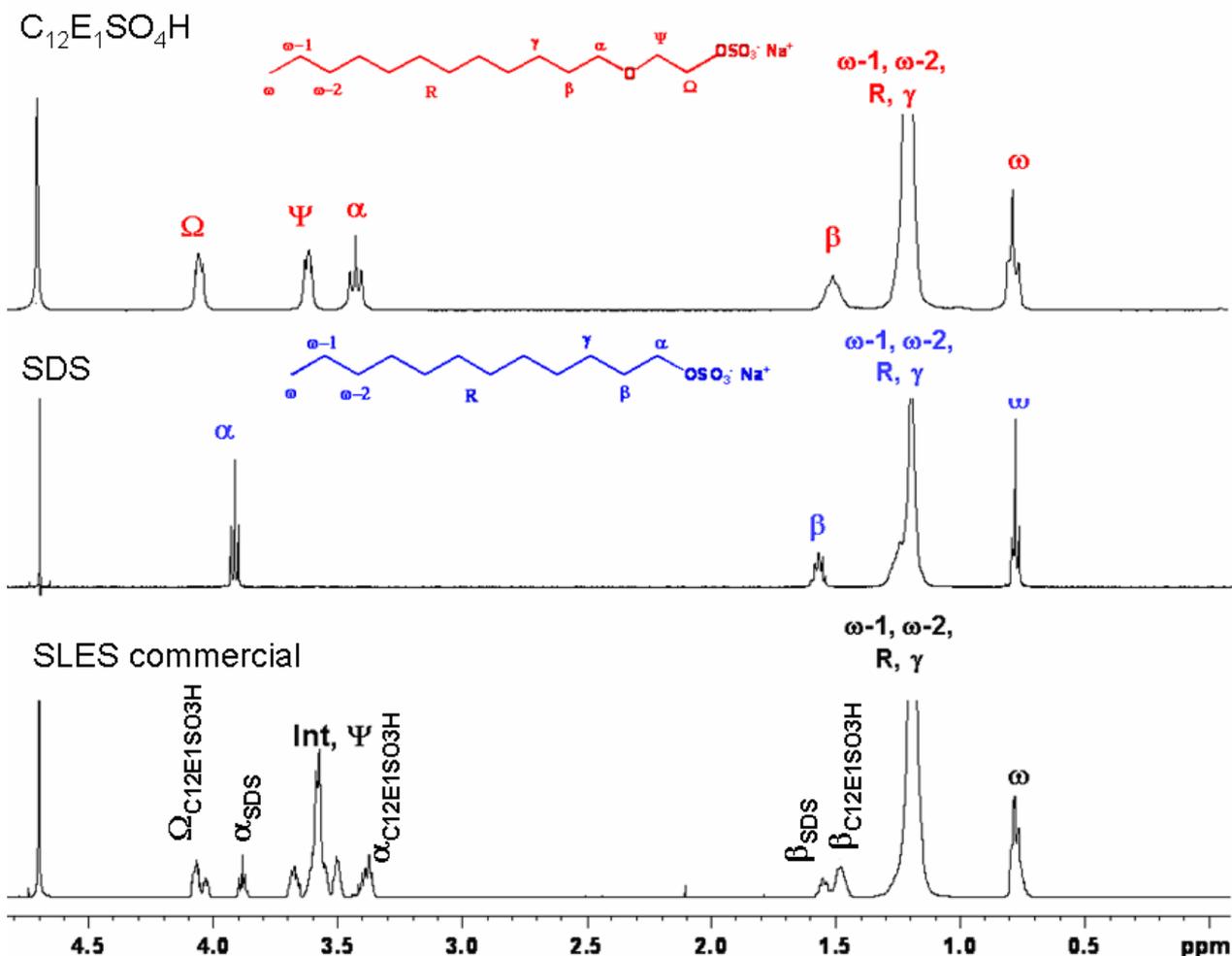


Figure IV.2 : Spectres ¹H du C₁₂E₁SO₄H, du SDS, du « SLES » commercial enregistrés dans D₂O à 1 % en masse, avec l'attribution des protons

Les protons α et β du SDS sont clairement identifiables sur le spectre du « SLES » à des déplacements chimiques identiques de 3,92 ppm et 1,55 ppm respectivement. Concernant le $C_{12}E_1SO_4H$, certaines résonances caractéristiques, notamment celles des protons notés Ω à 4,10 ppm sont observées sur le spectre du SLES commercial. Il apparaît donc clairement que le « SLES » commercial correspond à un mélange de SLES de degré d'éthoxylation supérieur à 1, des résonances entre 3,50 et 3,65 ppm étant observées sur le spectre, or elles correspondent à des protons éthoxylés (de degré supérieur à 1), et de SDS. Le SLES est généralement obtenu par éthoxylation et sulfatation du dodécanol. Ainsi de manière similaire aux alcools gras éthoxylés (C_iE_j) commerciaux, dont l'analyse a été présentée dans le chapitre 2 et dans lesquels il est courant de trouver des alcools gras non réagis, le « SLES » commercial contient une forte proportion de dodécylsulfate de sodium non éthoxylé. L'intégration des zones spécifiques du SDS a d'ailleurs permis d'évaluer un rapport molaire SDS / SLES de l'ordre de 34 / 66.

Afin de repérer d'éventuelles impuretés, le spectre du SLES commercial a été enregistré à plus forte concentration. Des traces d'acide citrique, dont les deux doublets à 2,6 ppm sont caractéristiques (système AB), ont été détectées à hauteur de 0,5 % molaire (Figure IV.3). Il s'agit sans doute d'un conservateur, ou d'un ajusteur de pH.

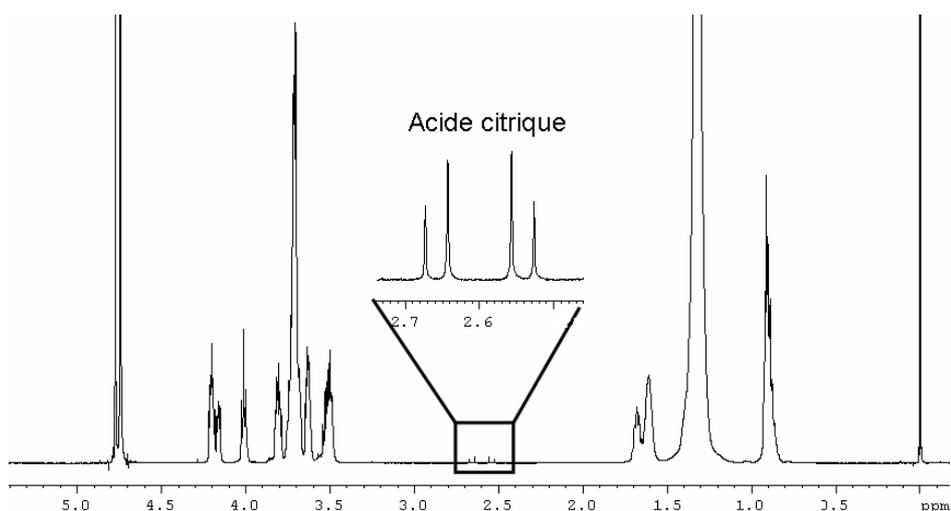


Figure IV.3 : Spectre 1H du « SLES » commercial enregistré dans D_2O à 10 % massique avec un zoom sur l'acide citrique

b) « CAPB »

Le spectre du « CAPB » enregistré dans D_2O est présenté sur la Figure IV.4. Contrairement au « SLES », le « CAPB » n'est constitué que d'un type de tensioactif. Des résonances, n'appartenant pas au tensioactif, sont néanmoins observées dans la région aromatique. Ces résonances correspondent à des traces de benzoate de sodium, détectées à hauteur de 0,25 % molaire. Ce dernier est très probablement utilisé comme conservateur. Un autre doublet est observé à 2,85 ppm, mais il n'a pas été identifié. L'attribution complète du spectre a été obtenue à l'aide de corrélations bidimensionnelles, notamment HMBC $^{15}N-H$, qui ont permis de distinguer les trois CH_2 situés entre les deux atomes d'azote.

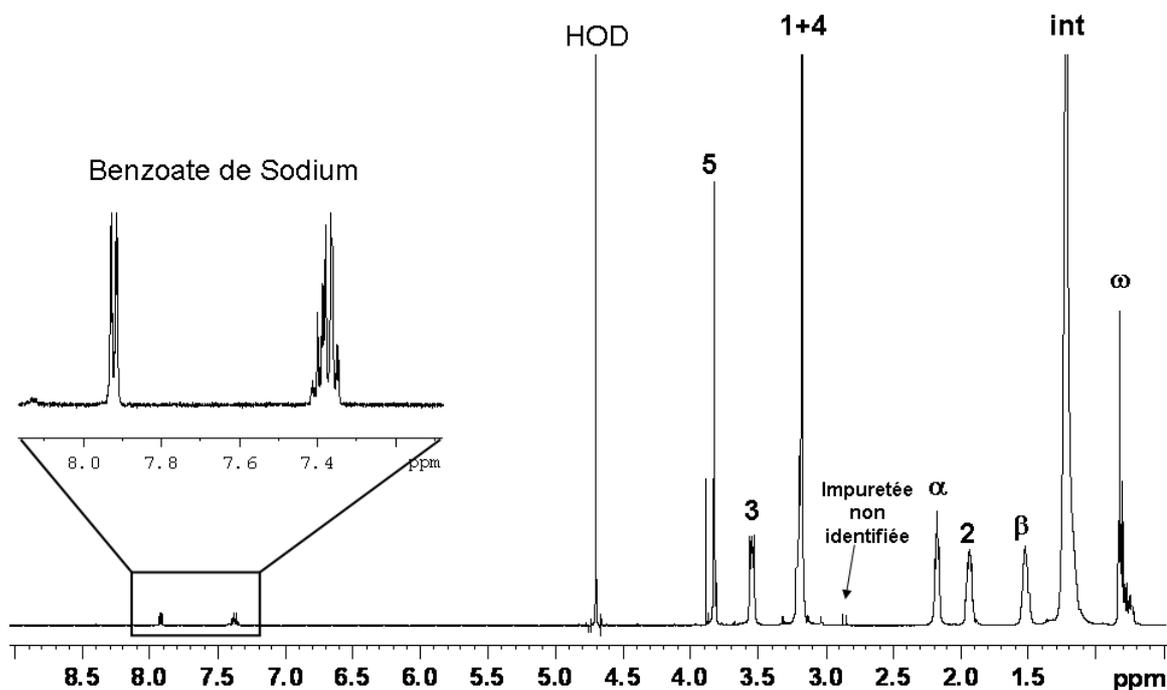


Figure IV.4 : Spectre ^1H du CAPB commercial dans D_2O à 1% masse, avec l'attribution des protons suivant la numérotation de la figure IV.1

3.1.1.2 Solubilités dans différents solvants et informations extraites

L'étude réalisée dans D_2O a permis dans un premier temps de détecter le nombre de constituants présents dans ces deux tensioactifs commerciaux, mais aussi la présence d'impuretés. Cependant, afin de visualiser la présence d'homologues que ce soit au niveau des longueurs de chaînes ou des groupements éthoxylés (dans le cas du « SLES »), il est nécessaire de trouver un solvant organique, permettant d'obtenir des résonances suffisamment fines, mais dans lequel les tensioactifs soient suffisamment solubles pour travailler à des concentrations élevées et limiter ainsi le temps d'acquisition en carbone. Le chloroforme deutéré, classiquement utilisé, n'est pas adapté dans ce cas précis, puisque la solubilité des deux tensioactifs commerciaux est assez faible dans ce dernier. Différents solvants ont donc été évalués en termes de solubilisation (1 mg de tensioactifs a été dilué dans 5 ml de solvant protoné), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.

	« SLES »	« CAPB »
Chloroforme	Partiellement soluble	Partiellement soluble
Acétonitrile	Non soluble	Non soluble
Toluène	Partiellement soluble	Non soluble
Dichlorométhane	Non soluble	Non soluble
DMSO	Soluble	Soluble
Pyridine	Soluble	Non soluble
Acétone	Non soluble	Non soluble
Méthanol	Soluble	Soluble

Tableau IV.2 : Solubilité du « SLES » et du « CAPB » dans différents solvants protonés

Au regard des résultats présentés dans le tableau IV.2, le SLES apparaît soluble dans le DMSO, la pyridine et le méthanol. Des spectres proton ont donc été enregistrés dans ces différents solvants deutérés afin d'évaluer la résolution obtenue dans chaque cas. Les quatre spectres sont présentés sur la figure IV.5. La pyridine apparaît comme le solvant le plus approprié, permettant un éclatement spectral des résonances, notamment pour les protons notés β et Ω , pour lesquels différents signaux bien dissociés sont observés, alors que pour ces mêmes protons, l'éclatement est bien moindre dans le cas du méthanol ou de D_2O , et quasiment nul dans le cas du DMSO, avec une superposition des résonances.

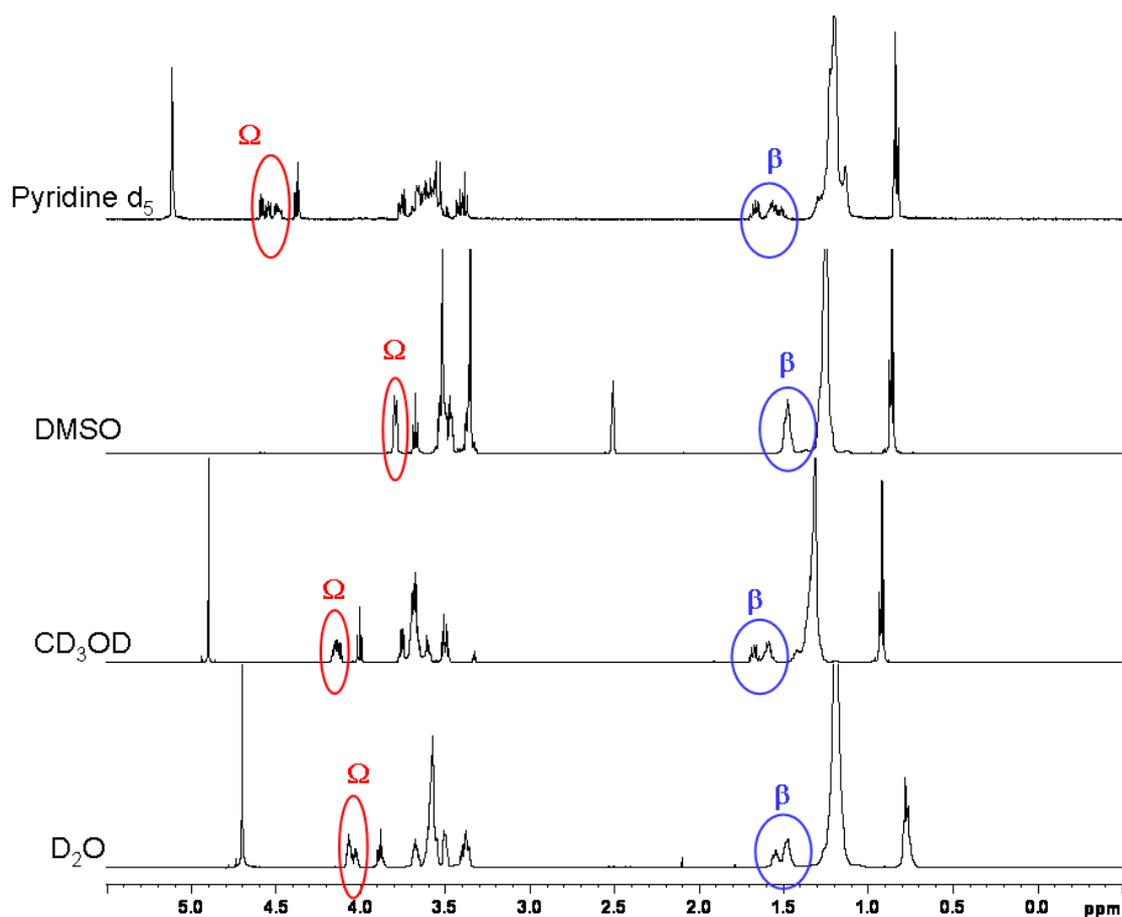


Figure IV.5 : Spectres 1H du « SLES » commercial dans la pyridine d_5 , le DMSO deutéré, le CD_3OD et D_2O

Au regard de ces résultats, une étude complète du « SLES » commercial a été réalisée dans la pyridine deutérée, avec l'enregistrement d'un spectre carbone, afin de visualiser les différents degrés d'éthoxylation, mais également l'enregistrement de cartes bidimensionnelles COSY, HSQC et HMBC, afin d'attribuer complètement les différents signaux observés sur le spectre proton. L'attribution détaillée des spectres proton et carbone est fournie sur la figure IV.6.

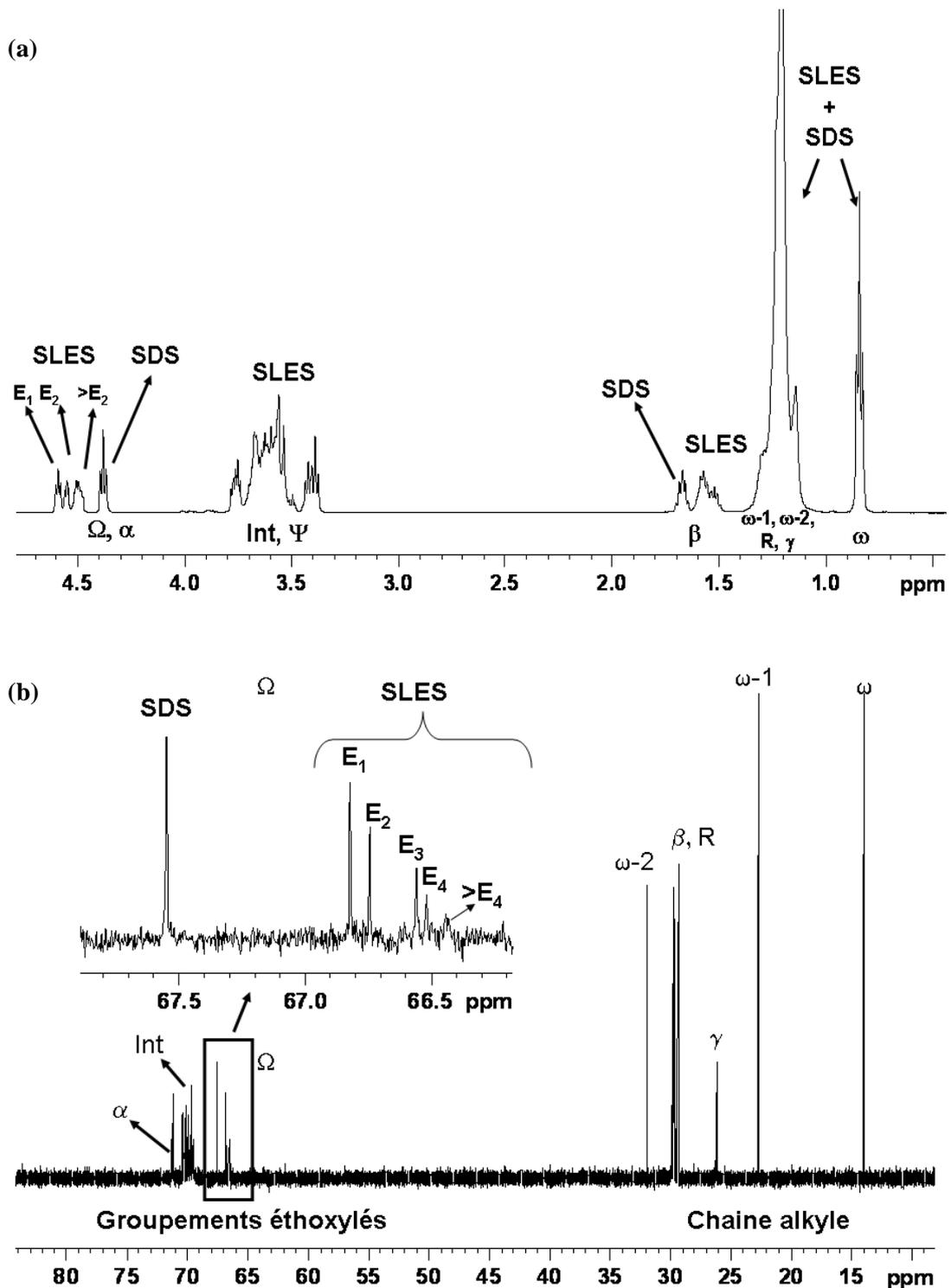


Figure IV.6 : Spectres (a) ¹H et (b) ¹³C du « SLES » commercial enregistré dans la pyridine d₅ à 20 °C, avec l'attribution des différents protons et carbonés

Grâce au spectre carbone, des groupements éthoxylés de E₁ à E₄ ont été observés distinctement. Une proportion faible de groupements éthoxylés supérieurs à E₄ a également été détectée; cette faible proportion suggère la présence de degrés d'éthoxylation supérieurs mais en concentration faible (les proportions mesurées par intégration sur le spectre carbone sont fournies dans le tableau IV.3).

	E₁	E₂	E₃	E₄	>E₄
Fraction molaire (%)	33,6	21,6	18,2	14,5	12,1

Tableau IV.3 : Pourcentages molaires des différents groupements éthoxylats présents dans le « SLES » commercial et mesurés par intégration des signaux correspondant sur le spectre ¹³C, enregistré dans la pyridine d₅ à 20 °C

Concernant les chaînes alkyles, l'étude du carbone noté ω-2, mis en évidence dans l'étude des C_iE_j, ne présente pas de différentes résonances. Seule la longueur C₁₂ est détectée. Cependant l'évaluation des valeurs moyennes i et j, (i pour la longueur de chaînes et j pour les degrés d'éthoxylation), par intégration sur le spectre proton, conduit à une formule générale de type **C_{12,5}E_{2,2}SO₃H**. Il y a donc très probablement des chaînes de longueurs supérieures à C₁₂ mais présentes à des concentrations faibles, et qui ne sont donc pas détectées sur le spectre ¹³C.

La pyridine est donc un solvant extrêmement intéressant dans le cas où le CDCl₃ n'est pas adapté, avec comme unique limite, la solubilité du tensioactif. Le spectre proton réalisé dans la pyridine, permet, comme nous l'avons déjà évoqué, un éclatement des résonances, très intéressant, puisqu'il est possible d'identifier différents degrés d'éthoxylation, ainsi les protons du groupe E₁ sont observés à 4,59 ppm, ceux de E₂ à 4,55 ppm, puis au-delà de E₂ tous les protons éthoxylés de degrés supérieurs sont regroupés sous le même signal à 4,50 ppm.

Pour le CAPB, au regard des tests de solubilité, l'étude a finalement été réalisée dans le méthanol deutéré, le CAPB n'étant soluble que dans le DMSO et le méthanol, sur les sept solvants évalués. Or, dans le DMSO, l'éclatement spectral est limité, et les signaux sont assez larges. Le spectre proton enregistré dans le méthanol deutéré du CAPB n'a pas fourni d'information supplémentaire, par comparaison avec celui enregistré dans D₂O. Quant au spectre carbone, il nous a permis de détecter une unique longueur de chaînes en C₁₂ (Figure IV.7) ; cependant les résonances obtenues dans le méthanol deutéré n'étant pas extrêmement fines, il est probable que différentes longueurs de chaînes soient présentes mais qu'elles n'aient pas été détectées, soit parce qu'elles sont trop proches et donc sous le même signal, soit parce qu'elles sont en concentration faible et donc non détectées sur le spectre ¹³C. Là encore la composition moyenne extraite de l'intégration du spectre proton donne une longueur moyenne pour la chaîne alkyle de **12,3**, qui suggère la présence de chaînes de longueurs supérieures mais en faible proportion.

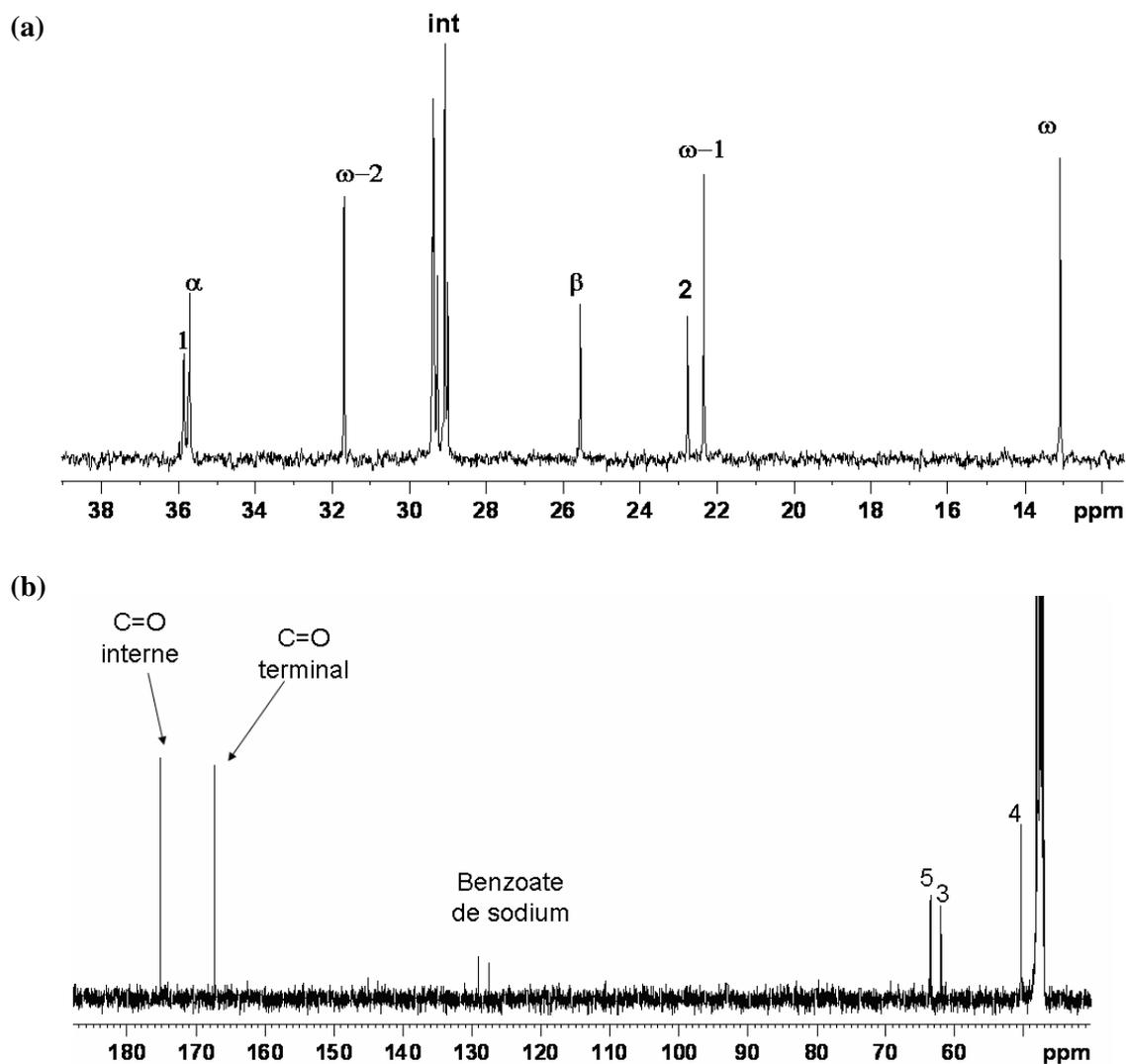


Figure IV.7 : Spectre ^{13}C du « CAPB » enregistré dans CD_3OD à 25°C (a) zone de 12 à 40 ppm (b) zone de 40 à 190 ppm

3.1.1.3 Bilan sur la composition des SLES et CAPB commerciaux

	« SLES »	« CAPB »
Solvant	Pyridine- d_5	CD_3OD
Composition molaire	34 % SDS 66 % SLES	100% CAPB
Longueur de chaîne moyenne	$\text{C}_{12,5}$	$\text{C}_{12,3}$
Impuretés	Acide citrique	Benzoate de Sodium
Distribution en éthoxylats		-

Tableau IV.4: Compositions des échantillons de « SLES » et « CAPB » commerciaux déterminées par RMN ^1H , ^{13}C et corrélations bidimensionnelles

3.1.2 Etude des régions micellaires de chaque tensioactif par RMN de diffusion

3.1.2.1 Courbes de diffusion obtenues en fonction de la concentration

Comme cela a été souligné dans le chapitre précédent, le coefficient de diffusion est une grandeur physique permettant de caractériser l'environnement d'une molécule, et donc d'obtenir des informations sur son organisation, son état libre ou associé. Les coefficients de diffusion du « SLES » et du CAPB commercial ont été mesurés en utilisant une séquence de type BP-LED-STE (les détails sont fournis dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre). Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel « notebook » utilisant le maximum d'entropie. En effet, dans ce cas précis, le « SLES » commercial contient un mélange de deux espèces avec des superpositions de résonances. La figure IV.8 illustre l'évolution des coefficients de diffusion pour les deux tensioactifs commerciaux à 25 °C. Alors que le CAPB présente un comportement classique, identique à ceux décrits dans le chapitre précédent pour le C_9COE_4 et le $C_{10}E_4$, avec un plateau ($D \approx 34 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à faibles concentrations, puis une rupture correspondant à la CMC ($0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), suivi d'une diminution des coefficients de diffusion caractérisant la contribution des coefficients des molécules sous forme micellisée au coefficient de diffusion observé, le cas du « SLES » commercial est un peu plus complexe puisqu'il est en fait constitué d'un mélange de tensioactifs anioniques SDS et SLES.

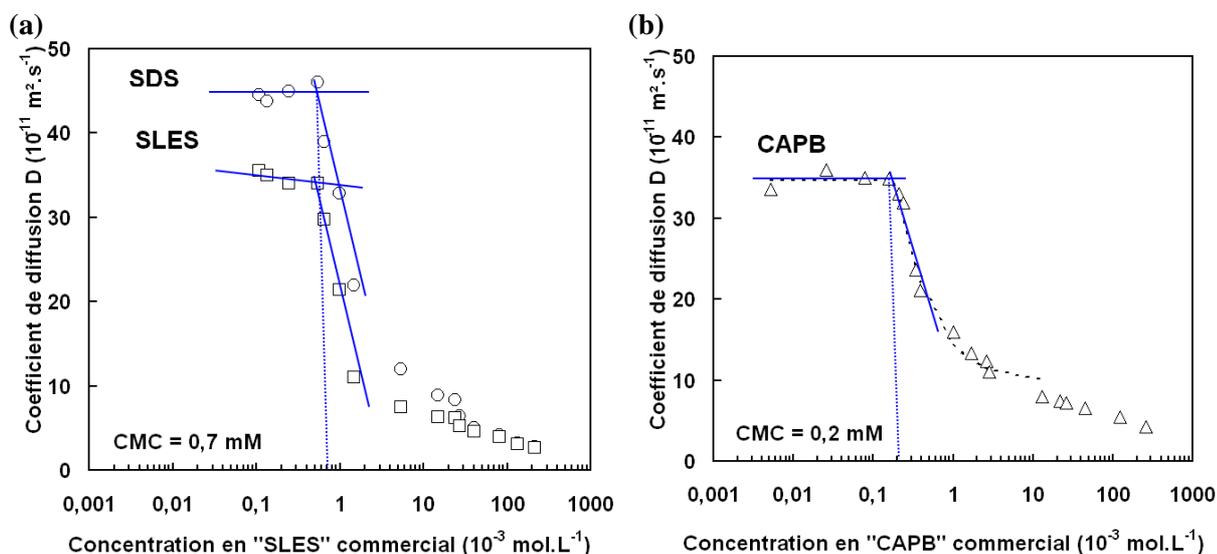


Figure IV.8 : Evolution des coefficients de diffusion du SLES et du SDS (a) et du CAPB (b) en fonction de la concentration totale de chaque tensioactif commercial dans D_2O à 25 °C. Pour le SLES commercial les coefficients distinctifs des deux tensioactifs SDS et SLES, présents dans le mélange ont été relevés. Les tangentes aux courbes ont permis la mesure de la CMC. Sur la figure (b), les pointillés correspondent à la modélisation de la courbe de diffusion par l'équation IV.2 sur une gamme de concentration allant jusqu'à $13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Deux coefficients de diffusion distincts pour le SLES et le SDS ont donc été mesurés avant la CMC mais aussi pour les premières mesures au-delà de la rupture de pente. Pour les mesures avant la rupture, la différence de coefficients mesurés traduit la différence de masses molaires entre les deux molécules SDS et SLES. Ainsi le SDS, avec sa masse inférieure ($288,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), diffuse à environ $45 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, alors que le SLES ($\approx 420 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) diffuse à $35 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La rupture et donc la micellisation se produisent à une concentration identique, indiquant une co-micellisation du SDS et du

SLES. Le SDS seul en solution à 25 °C possède, en effet, une CMC bien supérieure,^[65, 181] de l'ordre de 8.10^{-3} mol.L⁻¹, ici elle est divisée par un facteur supérieur à 10. Au-delà de cette CMC ($0,7 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹), si des micelles mixtes se forment, les coefficients de diffusion devraient être identiques. Cependant rappelons ici que les coefficients de diffusion représentés sur la figure IV.8 sont les coefficients de diffusion dits observés, ils correspondent donc à la moyenne pondérée des coefficients de diffusion des molécules libres et des molécules agrégées. De plus, dans le cas de notre mélange commercial, composé de SDS et de SLES, en fonction de la composition initiale du mélange (ici 34% molaire de SDS) mais aussi de la composition des micelles mixtes la contribution des molécules libres est difficile à évaluer. Néanmoins, en s'écartant de la CMC, il est possible de s'affranchir de la contribution des molécules libres, qui devient négligeable devant les micelles, afin d'évaluer la taille des agrégats. Ainsi pour le « SLES » commercial, la taille des micelles mixtes SLES / SDS a été évaluée à des concentrations supérieures à 40.10^{-3} mol.L⁻¹, afin d'éviter la prise en compte de la proportion de molécules libres. Notons enfin qu'après la diminution brusque des coefficients de diffusion, les valeurs n'atteignent pas un réel plateau, les coefficients de diffusion continuent en fait de diminuer de manière progressive. Cette diminution traduit sans doute un grossissement des agrégats formés ou leur déformation (allongement).

Dans le cas du CAPB, étant donné qu'un seul composé est présent dans la solution commerciale, il a été possible de modéliser la courbe de diffusion comme cela avait été réalisé dans le chapitre précédent. Les trois paramètres CMC, D_{libre} et D_{mic} sont les trois paramètres de modélisation. Le résultat de la modélisation est représenté par les pointillés sur la Figure IV.8. Cette modélisation a été réalisée en supposant que les micelles obtenues sont sphériques et de rayons constants. Cette hypothèse a été supposée valide sur une échelle de concentration faible au-delà de la CMC, c'est-à-dire jusqu'à environ 13.10^{-3} mol.L⁻¹. Avec cette modélisation, la CMC a été déterminée à 0,2 mM (résultat identique obtenu en traçant les tangentes à la courbe), le D_{libre} à $34,7.10^{-11}$ m².s⁻¹ et le D_{mic} à $9,7.10^{-11}$ m².s⁻¹.

3.1.2.2 Concentrations micellaires critiques

Les valeurs de CMC obtenues sur les courbes de diffusion pour les « SLES » et CAPB commerciaux sont regroupées dans le tableau IV.5, où elles sont comparées à des valeurs obtenues par mesure de tension de surface et extraites de la littérature. Les valeurs obtenues dans D₂O sont cohérentes avec les valeurs décrites dans la littérature, ces dernières étant pourtant mesurées dans H₂O et parfois dans des solutions salines. La CMC du « SLES » commercial, par exemple, est bien inférieure à celle du SDS et tout à fait logique avec les valeurs décrites pour des composés similaires purs de degrés d'éthoxylation qui varient. Dahanayake et *al.* ont, en effet, étudié l'influence de la présence de groupements éthoxylés sur différents tensioactifs de ce type à partir de mesures de tension de surface et comparé les CMC. Ils ont ainsi pu montrer une diminution significative de cette dernière avec un nombre d'éthoxylats croissant. Ici le « SLES » commercial étudié possède un degré d'éthoxylation compris entre 2 et 3, la CMC observée est donc inférieure à celle obtenue pour les SLES de degré 1 ou 2, décrits dans le tableau IV.5. Pour le CAPB, une CMC de 0,8 mM a été observée en solution saline ([NaCl] = 10 mM), la valeur de CMC de 0,2 mM, que nous avons évaluée, a été mesurée dans D₂O et paraît donc cohérente avec la valeur publiée.

	RMN (courbe de diffusion)	Tension de surface	REF
SDS Pur	$8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{D}_2\text{O}$	$8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{H}_2\text{O}$, ($5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans solution de NaCl à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$)	[65, 181]
SLES	$0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{D}_2\text{O}$		
		$\text{C}_{12}\text{E}_1\text{SO}_4\text{Na}$ pur: $3,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{H}_2\text{O}$ ($0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans solution de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)	[181]
		$\text{C}_{12}\text{E}_2\text{SO}_4\text{Na}$ pur: $2,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{H}_2\text{O}$ ($0,29 \cdot 10^{-1}$ dans solution de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) $\text{C}_{12}\text{E}_2\text{SO}_4\text{Na}$ commercial: $0,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{H}_2\text{O}$	[181, 182]
CAPB Commercial	$0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} / \text{D}_2\text{O}$	$0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans solution de NaCl à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	[183]

Tableau IV.5 : CMC mesurées grâce aux courbes de diffusion et valeurs relevées dans la littérature à 25 °C

3.1.2.3 Tailles des agrégats

A l'aide de l'équation de Stokes-Einstein, les rayons des micelles formées ont donc été déterminés. Les micelles de « SLES » et de « CAPB » ont été considérées sphériques dans un premier temps afin de comparer ces valeurs.

Pour le CAPB, à l'aide du D_{mic} obtenu par la modélisation de la courbe de diffusion, un rayon de 23 \AA a été déterminé à 25 °C. Cependant cette modélisation a été réalisée en supposant des micelles sphériques de taille constante jusqu'à environ $13 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Au-delà, les coefficients de diffusion continuent de diminuer traduisant un grossissement ou une déformation. A la concentration maximale étudiée, le rayon des micelles, atteint une valeur de 50 \AA .

Concernant le « SLES », du fait du mélange des deux tensioactifs, sa courbe de diffusion n'a pas été modélisée. Le calcul du rayon micellaire a été réalisé à des concentrations supérieures à $40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ où la proportion de molécules libres peut être négligée et où il a été supposé que $D_{\text{mic}} \approx D_{\text{obs}}$. Ainsi les rayons calculés à partir de l'équation de Stokes-Einstein varient de 40 à 80 \AA sur une échelle de concentrations variant de $40 \cdot 10^{-3}$ à $260 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit de 1,5 % à 10% en masse. Notons, ici que les échantillons ont été préparés par pesée, et que c'est grâce à l'utilisation d'un capillaire de d_4 -TSPA ((acide 3-triméthylsilyl)3,3,2,2-tetra-deutéropionique) que les concentrations molaires du SLES, du SDS, ou les concentrations totales en tensioactif ont pu être déterminées. Afin de pouvoir poser l'hypothèse $D_{\text{mic}} \approx D_{\text{obs}}$, les rayons ont été calculés à des concentrations éloignées de la CMC, ce qui explique, entre autres, des rayons plus importants dans le cas du « SLES » par comparaison avec le CAPB (la modélisation prend en effet en compte les points juste après la CMC sur une gamme de concentration restreinte).

Pour le « CAPB », des diamètres de l'ordre de 53 Å ont été décrits,^[184] à partir de mesure de diffusion de lumière, soit un rayon de 26 Å, dans H₂O et dans une solution saline. Le rayon de 23 Å déterminé dans notre cas apparaît donc tout à fait cohérent avec ces résultats. Dans cette même étude, les tailles de micelles de SDS ont également été évaluées (48 Å de diamètre et donc 24 Å de rayon). Pour le SDS, une autre étude^[65] réalisée par RMN de diffusion a conduit à des valeurs de rayons de 31 Å à 44 °C. Ici le rayon évalué pour le « SLES » commercial varie de 40 à 80 Å, en fonction de la concentration. La taille des micelles mixtes de SLES / SDS présentes dans la solution commerciale de « SLES » apparaît donc plus élevée que celle des micelles de SDS. Triolo et *al.*^[185] ont étudié l'influence du nombre de groupements éthoxylats sur les micelles de lauryl éther sulfate (C₁₂E_iSO₄H, avec *i*, le nombre d'éthoxylats variant de 0 à 4). Leurs résultats suggèrent la formation de micelles sphériques de taille monodisperse. L'augmentation du nombre de groupements éthoxylats semble stabiliser les micelles formées, mais la taille du coeur de la micelle apparaît dans leur étude sensiblement égale à la longueur de la chaîne carbonée étendue, indépendamment du nombre de groupements éthoxylés. Si l'on considère que la taille de la micelle est plus sensible à la longueur de la chaîne alkyle et moins aux degrés d'éthoxylation comme l'ont observé Triolo et *al.*,^[185] il serait alors logique d'observer des tailles sensiblement identiques pour les micelles de SDS et de SLES. Elles sont ici légèrement supérieures, mais encore une fois, mesurées à des concentrations assez élevées et pour des micelles mixtes.

Il est important de noter ici que l'étude des micelles mixtes suscite un grand intérêt. De nombreuses techniques sont utilisées pour mettre en évidence la synergie qui peut en résulter. On peut citer à titre d'exemples les techniques de tension de surface, de diffusion de lumière, de conductivité, de calorimétrie, ou les électrodes sélectives.^[183, 184, 186] La plupart de ces techniques permet de détecter le début de la micellisation et la taille des micelles formées mais ne permet pas, par exemple, de remonter à la concentration en molécules libres (exception faite des électrodes sélectives)^[66] ou à la composition des micelles. Différents modèles permettent de décrire ces micelles mixtes, ils sont basés sur l'étude des équilibres thermodynamiques.^[187-191] Le modèle dit de « pseudo séparation de phases », largement utilisé pour décrire les micelles, les traite en termes de phases séparées et finies en équilibre avec les molécules libres (c'est de ce modèle que découlent les équations reliant les coefficients de diffusion observés, micellaires et libres, décrites dans le chapitre précédent). Dans le cas de solutions mixtes, si elles sont considérées comme idéales, la CMC du mélange peut être déterminée à partir des CMC des tensioactifs purs. Pour prendre en compte la non-idéalité du mélange, il est possible d'appliquer la théorie des solutions régulières. Un paramètre d'interaction, noté β , est alors introduit pour représenter l'interaction entre les deux tensioactifs. Des traitements thermodynamiques permettent de déterminer la valeur de β , ainsi que la composition de la micelle.

La RMN est également une technique qui a été souvent utilisée pour l'étude de micelles mixtes, avec notamment la mesure des coefficients de diffusion.^[65, 66, 192, 193] Dans certaines études les auteurs parviennent à remonter aux valeurs de concentrations en molécules libres ou à la composition des micelles mixtes formées. Pour cela, soit les auteurs ont accès à la valeur de D_{mic} : par exemple, Gharibi et *al.*^[66] utilisent le TMS, molécule hydrophobe solubilisée au sein des micelles mixtes pour accéder à cette valeur. Soit ils émettent^[65] l'hypothèse que la concentration en molécules libres de l'un des tensioactifs, possédant une CMC très inférieure au second, peut être négligée. Sans remonter aux compositions exactes des micelles, la RMN permet toutefois, de visualiser l'effet synergique résultant du mélange de deux tensioactifs, en termes de CMC, et de taille d'agrégats.

3.2 Etude de la solution aqueuse mixte (« SLES » / « CAPB ») dans sa région micellaire

Après avoir étudié chaque tensioactif commercial en solution aqueuse, leur comportement en mélange a été examiné. Deux études ont été menées :

- D'abord, l'évolution des coefficients de diffusion d'un mélange « SLES » / « CAPB » : 1/1 (en masse) a été suivie en fonction de la concentration totale en tensioactif.
- Dans un deuxième temps, c'est la fraction de CAPB qui a été modifiée pour un mélange de composition massique totale égale à 10% en solution.

3.2.1 Evolution du système (« SLES » / « CAPB ») (1/1 : w/w) dans D₂O en fonction de la concentration totale en tensioactif.

Remarquons tout d'abord que le mélange « CAPB » / « SLES », est un mélange constitué de trois type de tensioactifs différents, le SDS, le SLES et le CAPB. Ainsi lors de la mesure des coefficients de diffusion, il a été possible, grâce au traitement avec le logiciel Notebook, de distinguer trois coefficients de diffusion, distinctifs des trois tensioactifs en solution, notamment avant la CMC, et pour quelques valeurs au-delà de cette dernière. Deux cartes DOSY, enregistrées avant et après la CMC permettent de visualiser les différences majeures observées :

- Dans le premier cas (Figure IV.9.a), avant la CMC, différentes taches correspondant aux trois espèces sont observées à des coefficients distincts. Les différences observées pour ces coefficients de diffusion sont liées aux masses molaires respectives de chaque tensioactif. ($M_{\text{SDS}} = 288,38 \text{ g.mol.L}^{-1}$, $M_{\text{SLES}} \approx 420 \text{ g.mol.L}^{-1}$, $M_{\text{CAPB}} = 342,52 \text{ g.mol.L}^{-1}$). Notons que le « CAPB » possède une masse moléculaire inférieure au « SLES » commercial, pourtant son coefficient de diffusion est plus faible. Cependant dans le cas du SLES, la masse molaire fournie correspondent à un tensioactif de degré d'éthoxylation 3, or nous sommes en présence d'un mélange de tensioactifs non-ioniques avec des degrés d'éthoxylation variant de 1 à plus de 4 avec une forte proportion de E₁. Cela peut sans doute expliquer que le « SLES » commercial possède un coefficient de diffusion légèrement supérieur à celui du « CAPB ». Remarquons par ailleurs que les taches observées à 0,9 ppm et 1,1 ppm, correspondant aux protons de la chaîne alkyle (le CH₃ dans le premier cas, et les CH₂ qui suivent dans le second) ne sont pas dissociées pour les trois espèces. Deux facteurs peuvent très certainement expliquer ce phénomène. D'une part, les déplacements chimiques pour ces différents protons des trois chaînes alkyles sont identiques et d'autre part les coefficients de diffusion des trois espèces ne diffèrent que peu ($38,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $28,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $20,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement pour le SDS, le SLES et le CAPB), les taches observées sont donc étalées, soulignant ici une des limites du DOSY.
- Dans le deuxième cas (Figure IV.9.b), un alignement de toutes les taches correspondant aux trois espèces est observé, suggérant la formation de micelles mixtes.

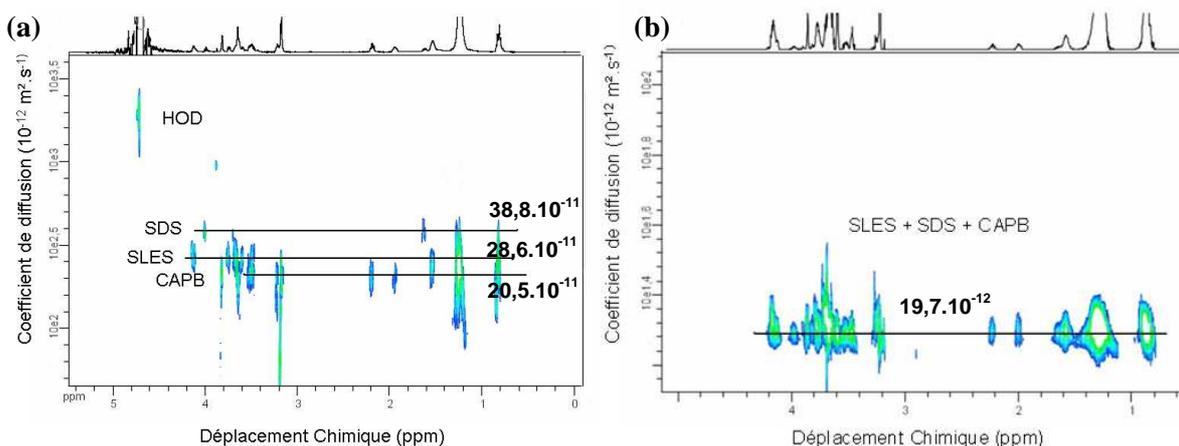


Figure IV.9 : Cartes DOSY du mélange « CAPB » / « SLES » : 1/1 en masse avant (a) et après (b) la CMC. La figure (a) a été obtenue pour une concentration voisine de la CMC, à $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la figure (b) correspond à un mélange à $260,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

L'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration totale en tensioactif est donc présentée sur la figure IV.10. Comme dans le cas du « SLES », présenté ci-dessus, les coefficients de diffusion sont distincts pour les différentes espèces en solution avant et après la CMC, puis au-delà d'une certaine concentration (ici $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), elles sont identiques. Ici encore la contribution des molécules libres au coefficient de diffusion global explique que les coefficients de diffusion observés après la CMC soient différents, alors que les micelles sont mixtes. A des concentrations totales supérieures à 10 mM, les coefficients de diffusion des trois tensioactifs sont donc égaux.

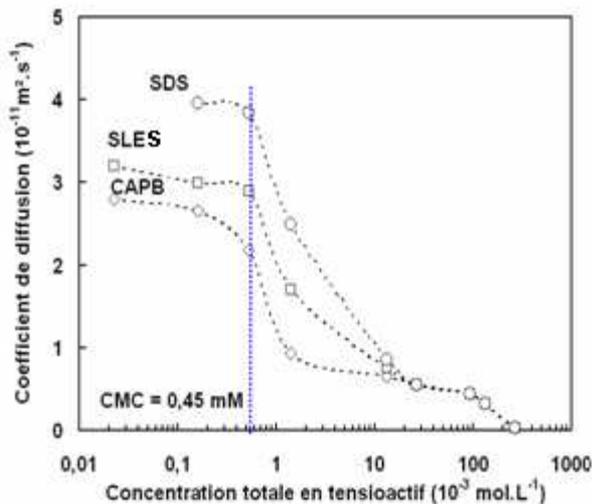


Figure IV.10 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration totale en tensioactif dans D_2O , à 25 °C pour un mélange « SLES » / « CAPB » : 1/1 en masse

D'après Rosen et *al.*^[194], il y a synergie lorsque la concentration micellaire critique d'un mélange est inférieure à celle respective de chaque tensioactif présent dans le mélange. Le SDS possède une CMC de $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, celle du « SLES » commercial a été évaluée à $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle du CAPB commercial à $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Au regard des résultats présentés sur cette courbe, la CMC du « SLES » apparaît diminuée, mais pas celle du « CAPB ». Il est cependant nécessaire de rappeler ici, que ces valeurs de CMC sont relativement basses et qu'en travaillant à ces concentrations, l'incertitude sur la mesure des coefficients de diffusion est plus grande, conduisant à une plus faible

précision sur les valeurs de CMC. Par ailleurs cette valeur de $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, obtenue à partir de la courbe de diffusion est légèrement inférieure à celle relevée dans la littérature, plutôt située autour de $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (obtenue dans H_2O et pour une solution saline, cf. tableau IV.5). Néanmoins, le fait que la chute des coefficients de diffusion observée soit simultanée pour les trois composés indique une co-micellisation, avec une CMC du mélange autour de $0,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En supposant des micelles sphériques, il est possible une fois de plus de remonter à des tailles d'agrégats.

Les rayons des micelles mixtes ont donc été calculés pour des concentrations totales en tensioactifs supérieures à $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, où les coefficients de diffusion observés sont identiques pour les trois composés et où la contribution des molécules libres peut être négligée. Les rayons mesurés à partir de l'équation de Stokes-Einstein (Equation III.3) sont représentés sur la figure IV.11. Nous les avons nommé rayons apparents, car les tailles mesurées ne sont pas compatibles avec des rayons sphériques, mais cela permet une comparaison. Les rayons calculés sont pratiquement constants sur gamme de concentration variant $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $120 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis ils augmentent très nettement, pour atteindre des tailles extrêmement élevées, non compatibles avec des micelles sphériques au-delà de $120 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La cassure observée indique donc clairement une transition vers des micelles déformées.

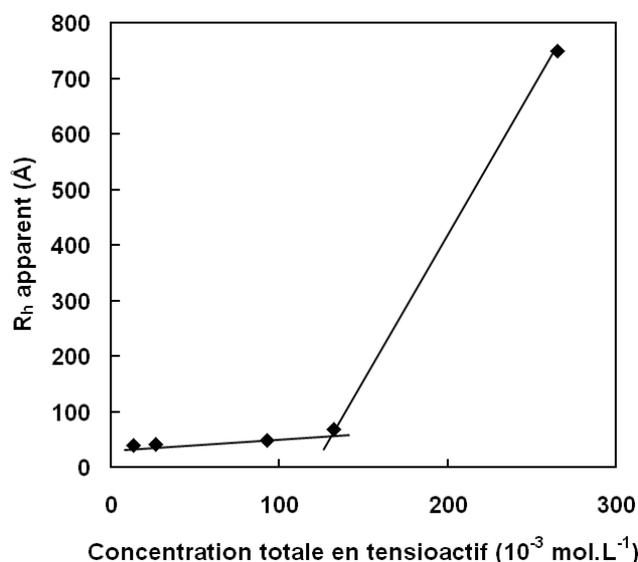


Figure IV.11 : Evolution du rayon apparent des micelles mixtes « SLES » / « CAPB » commercial en fonction de la concentration totale en tensioactif sur une gamme de concentration de $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $260 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein et des coefficients de diffusion mesurés dans D_2O à 25°C

Dans la littérature, les effets synergiques, résultant du mélange de composés amphiphiles anioniques et zwitterioniques ont été majoritairement décrits pour des systèmes basés sur le SDS et diverses alkyl-bétaïnes (SDS / alkyl-bétaïne ($\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$),^[183, 195] SDS / CAPB^[184]). Une étude de Christov et al.^[184] propose la caractérisation de mélanges SDS / CAPB mais également du système SLES / CAPB, à différents ratios molaires, par diffusion de lumière. Ils ont observé des transitions de type micelles sphériques \rightarrow bâtonnets (*rod-like*) à des concentrations de l'ordre de 10 mM pour le système SDS / CAPB (avec une fraction molaire de CAPB de 0,8) et à partir de 40 mM pour le système SLES / CAPB (avec une fraction molaire de CAPB de 0,7). Cependant cette concentration de transition varie de manière significative en fonction de la composition du mélange. Ainsi pour une fraction molaire en CAPB de 0,5 pour le système SLES / CAPB, cette transition sphères \rightarrow bâtonnets

a été observée à une concentration voisine de 180 mM. Les auteurs expliquent les différences de concentration critique entre les systèmes basés sur le SDS et le SLES par le volume plus important occupé par la tête polaire du SLES, impliquant une surface moyenne par molécule dans les micelles contenant du SLES plus importante, et donc un rayon de courbure spontanée inférieur, conduisant finalement à une transition sphères \rightarrow bâtonnets moins favorisée. Il est regrettable que cette publication n'indique pas si le SLES utilisé est de grade commercial ou non. Dans notre cas, en effet la transition sphères \rightarrow bâtonnets est détectée à une concentration inférieure, de l'ordre de $120 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, mais le « SLES » commercial utilisé, contient 34% de SDS. Le mélange de SDS et SLES peut donc conduire à concentration critique plus faible pour le système « SLES » / « CAPB » que pour un système SLES pur / CAPB.

3.2.2 Effets synergiques d'une solution mixte SLES / CAPB pour un mélange à 10% en masse dans D₂O

Dans un deuxième temps, nous avons souhaité faire varier la composition du mélange et donc la fraction massique de CAPB pour une solution de composition totale égale à 10 % massique dans D₂O. Tout comme dans l'étude précédente les coefficients de diffusion ont été relevés et des mesures de tailles d'agrégats ont été réalisées. Le mélange des deux tensioactifs a révélé pour certaines compositions des solutions extrêmement visqueuses. Les valeurs de coefficients de diffusion mesurés ainsi que les rayons hydrodynamiques apparents calculés en supposant des micelles sphériques sont présentés sur la figure IV.12.

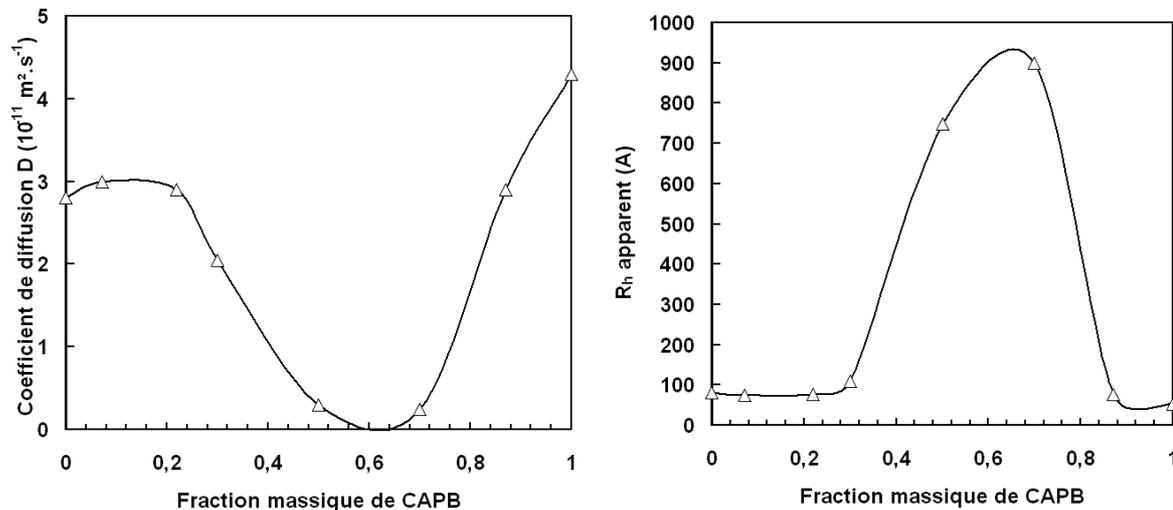


Figure IV.12 : Evolution des coefficients de diffusion (a) et des rayons hydrodynamiques apparents (b) des micelles mixtes dans des solutions « SLES » / « CAPB » où le pourcentage total de tensioactif est fixé à 10% en masse, avec une fraction massique de « CAPB » dans le mélange variant de 0 à 1. Les mesures de D ont été réalisées par RMN de diffusion dans D₂O et les calculs de r_h en appliquant l'équation de Stokes-Einstein.

Ces deux courbes présentent un plateau indiquant des agrégats de tailles constantes pour des fractions massiques en « CAPB » inférieure à 0,2, puis une diminution du coefficient de diffusion (ou une augmentation dans le cas du rayon apparent) brusque apparaît. Un minimum (ou maximum) est atteint pour une fraction massique de 0,6. Finalement les valeurs augmentent (ou diminuent) de nouveau. L'allure générale de ces deux courbes met en perspective un grossissement très important de

la taille des agrégats, avec un maximum obtenu pour une fraction massique en « CAPB » avoisinant les 0,6. A cette composition, le rayon n'est évidemment plus sphérique, les études décrites dans la littérature^[184] proposent comme nous l'avons vu précédemment une transition de type sphères → bâtonnets (*rod-like*) pour des systèmes similaires, où tensioactifs anioniques et zwitterioniques sont mélangés. Les courbes présentées dans l'étude de Christov et al.^[184] possèdent des allures tout à fait similaires à celles présentées ici, mais pour le système SDS / CAPB. Un plateau est détecté au départ, suivi d'une augmentation brusque du diamètre des micelles, qui atteint un maximum autour de 0,7, puis diminue de nouveau pour les fractions élevées en CAPB. De nombreuses propriétés (CMC, nombre d'agrégation, coefficient de diffusion et capacité de solubilisation) ont été montrées fortement dépendantes de la composition du mélange, et selon les propriétés étudiées des maxima ou minima ont été obtenus pour des fractions molaires en CAPB de 0,6 environ dans des mélanges SDS / alkylbétaine. Des résultats obtenus à partir de mesures de tension de surface ont montré que les CMC pour ce type de mélanges dépendent fortement de leur composition, avec un minimum atteint pour une fraction molaire en CAPB avoisinant les 0,75.^[183] Pour cette composition, des micelles de type *rod-like* avec une section de 5 nm ont été détectées. Cette étude souligne une fois de plus la synergie résultant du mélange SDS / alkyl-bétaïnes en termes de CMC et de tailles de micelles, entre autres. Les résultats présentés ici sont donc tout à fait cohérents avec ceux présentés dans ces études, et les fractions de CAPB pour laquelle les propriétés sont le plus exacerbées (maximum en termes de synergie) sont toujours comprises entre 0,6 et 0,8.

Dans cette étude, nous n'avons pas évalué la composition en sel du « CAPB » commercial et avons travaillé directement en solution sur les produits commerciaux ; cependant, il est tout à fait probable que ce dernier en contienne.^[184] Or l'influence des sels sur les agrégats peut être très importante. Nous avons ainsi étudié une solution de « SLES » à 10% en masse dans D₂O, en faisant varier la concentration de NaCl dans l'échantillon. La courbe de diffusion en fonction de la concentration en NaCl est présentée sur la figure IV.13.

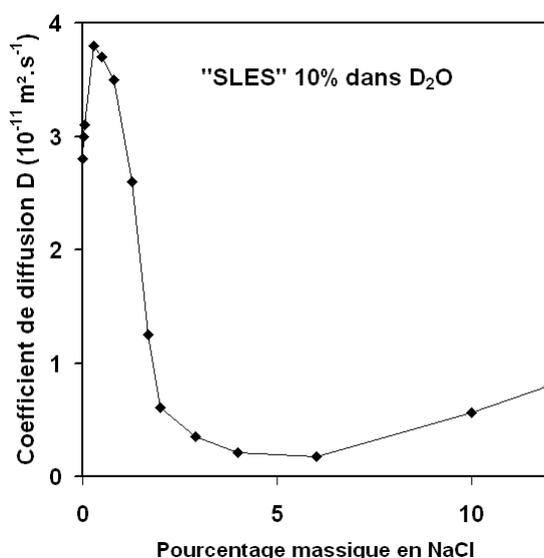


Figure IV.13 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction du pourcentage massique de NaCl dans la solution « SLES » / D₂O (10% massique)

Il apparaît clairement sur cette figure, que la concentration en sel influence fortement la taille des agrégats et donc la rhéologie du système. Le minimum est atteint pour des pourcentages en sel entre 4

à 6 % (en masse), avec des coefficients de diffusion de l'ordre de $2.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; les coefficients de diffusion les plus faibles mesurés dans la solution mixte « SLES » / « CAPB » pour une fraction en CAPB de 0,6 sont pratiquement identiques ($2,5.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Les effets de sels ainsi que l'addition de CAPB semblent conduire à une augmentation de la taille des agrégats formés par le « SLES » commercial. Cependant, dans le cas du mélange « SLES » / « CAPB », cet effet de sels est sans doute associé à celui résultant du mélange des deux tensioactifs.

3.3 Conclusions

Cette étude a permis de fournir de nouvelles données sur deux tensioactifs commerciaux, le « SLES » et le « CAPB », ingrédients majeurs dans la formule du shampoing étudié et de souligner l'intérêt de la RMN pour leur étude. Comme déjà mis en évidence dans les deux premiers chapitres, la RMN présente l'avantage de pouvoir, d'une part caractériser à une échelle moléculaire les constituants de ces tensioactifs commerciaux (homologues et impuretés) et d'autre part d'étudier leur comportement en phase aqueuse à une échelle supramoléculaire. La RMN permet de mesurer simultanément les coefficients de diffusion de différentes espèces en solution, contrairement à d'autres techniques qui ne peuvent les différencier (diffusion de lumière) et qui fournissent donc des valeurs moyennes. Les résultats obtenus par RMN sont cohérents avec certaines études publiées sur des systèmes similaires (SDS-Bétaïnes) et mettent en évidence un effet synergique lors du mélange des deux tensioactifs, avec un grossissement de la taille des agrégats formés et donc une viscosité beaucoup plus importante.

Ce type d'étude permet donc d'obtenir des informations sur les propriétés physico-chimiques des ingrédients utilisés dans une formule, propriétés qui ont des répercussions importantes en application. Ainsi l'évolution de la taille des agrégats pour ces solutions mixtes est à l'origine de la viscosité du shampoing, indispensable pour un bon écoulement de ce dernier hors de son flacon, mais aussi pour son étalement sur le cuir chevelu, entre autres.

4. ETUDES PROSPECTIVES DE DEFORMULATION D'UN SHAMPOOING PAR RMN 1D, 2D, ET DOSY

A notre connaissance, peu d'études ont été menées pour la déformulation directe de produits finis. Si l'on s'intéresse précisément à l'analyse des shampoings, le nombre est encore plus restreint ; quelques études ont montré la caractérisation des tensioactifs majoritaires présents dans les shampoings en couplant une technique de chromatographie (GC ou HPLC) à la spectrométrie de masse ^[196], ou d'autres utilisent la spectrométrie infra-rouge. ^[197] D'autres études portent sur l'analyse d'ingrédients bien spécifiques ou pouvant présenter des risques d'irritation ou allergiques, ^[198-200] mais aucune étude globale n'est proposée dans la littérature.

4.1 Etude à l'échelle moléculaire par les expériences de RMN dites classiques

Le spectre proton du shampoing pur est présenté sur la figure IV.14.a, du fait de la viscosité de l'échantillon, les signaux obtenus sont extrêmement larges. Nous avons donc cherché à diluer le shampoing dans D₂O, mais également à le solubiliser dans d'autres solvants. Sur la figure IV.14 sont donc également représentés les spectres réalisés sur l'échantillon de shampoing dilué dans D₂O (60% de shampoing en masse), dans l'acétone-d₆ et dans CDCl₃ (environ 20% en masse dans les deux cas). Lorsque le shampoing est dilué, il perd sa structuration, qui assurait son homogénéité et par conséquent, une partie de l'échantillon n'est pas solubilisée. Cependant, des solvants comme le chloroforme ou l'acétone permettent, dans un premier temps, d'affiner les raies et donc d'obtenir une meilleure résolution pour la caractérisation des molécules. Sur la figure IV.14, les spectres ¹H ont été découpés en deux parties pour une meilleure visualisation. La première partie (notée (a)) correspond à la zone -1,0 – 5,5 ppm, où l'on retrouve, entre autres, les résonances caractéristiques des tensioactifs présents dans la formule ; la deuxième région correspond à la région 4,0 – 10,0 ppm, l'intensité a été multipliée par 14 sur cette seconde partie. Il s'agit en effet d'une zone où apparaissent, par exemple, les résonances des groupements aromatiques et éthyléniques, et la plupart des composés auxquels ces résonances appartiennent sont présents en concentration bien inférieure aux tensioactifs. Plusieurs points sont donc à relever :

- Les spectres obtenus sont très complexes, de nombreuses résonances sont superposées, ce qui complique fortement le travail d'élucidation structurale.
- Les composés sont présents dans des gammes de concentrations très différentes (les tensioactifs constituent avec l'eau pratiquement 90 % de la formule), les additifs comme les vitamines ou les filtres UV présents à des concentrations de l'ordre de 0,1 % vont être difficiles à détecter.
- L'utilisation d'un solvant organique permet d'affiner les résonances et donc d'extraire plus d'informations sur la structure des molécules (multiplicités des signaux, constantes de couplages, etc..) mais certains composés ne sont alors plus solubles.

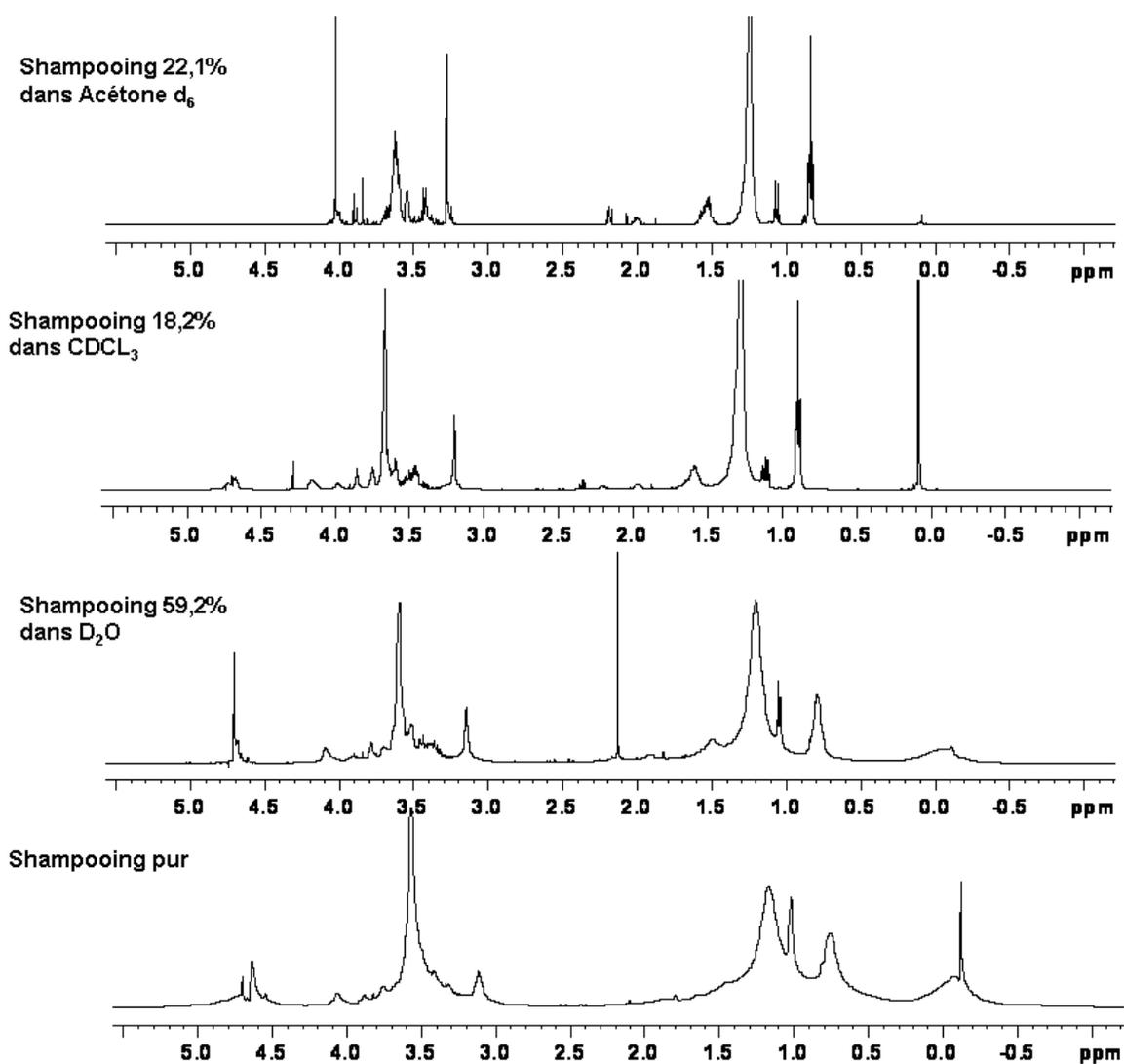


Figure IV.14.a : Spectres ^1H , entre -1,0 et 5,5 ppm, de l'échantillon de shampooing enregistré pur avec un capillaire, dilué dans D_2O , dans CDCl_3 et dans l'acétone d_6

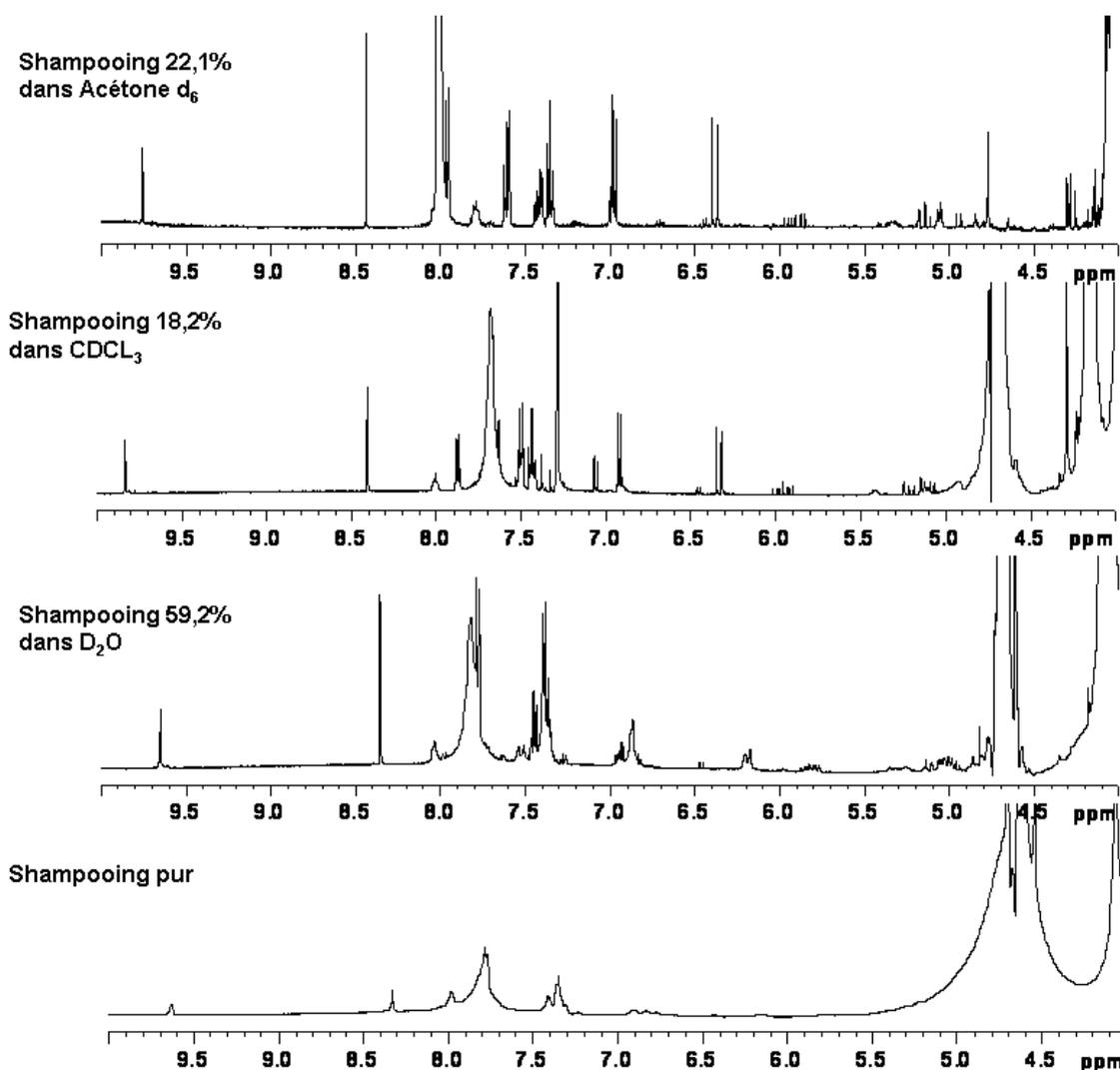


Figure IV.14.b : Spectres ^1H , entre 4,0 et 10,0 ppm, de l'échantillon de shampoing enregistré pur avec un capillaire, dilué dans D_2O , dans CDCl_3 et dans l'acétone d_6 et dont les intensités ont été multipliées par 14 par comparaison avec la zone aliphatique présentée en figure IV.14.a

Au regard de ces spectres, une étude plus poussée a été réalisée dans l'acétone, puisque c'est dans ce solvant que les spectres les mieux résolus ont été obtenus. Des corrélations bidimensionnelles ont été enregistrées (COSY, HMBC, HSQC, TOCSY) dans ce solvant afin de réunir le maximum d'information. De plus, comme certains signaux, notamment de la région 5-8 ppm sont bien isolés, des expériences de TOCSY sélectives ont été enregistrées afin de retrouver les résonances appartenant à une même molécule. Grâce aux recoupements des informations apportées par ces différentes expériences, il a été possible de retrouver les résonances caractéristiques de plusieurs molécules.

Ainsi sur la figure IV.15, le spectre proton dans l'acétone (enregistré avec une présaturation du signal H_2O , cf. partie expérimentale à la fin de ce chapitre) est présenté, découpé, ici encore, en deux régions pour une meilleure visibilité des données. Les résonances caractéristiques de 10 composés ayant été identifiées sont indiquées sur ce spectre.

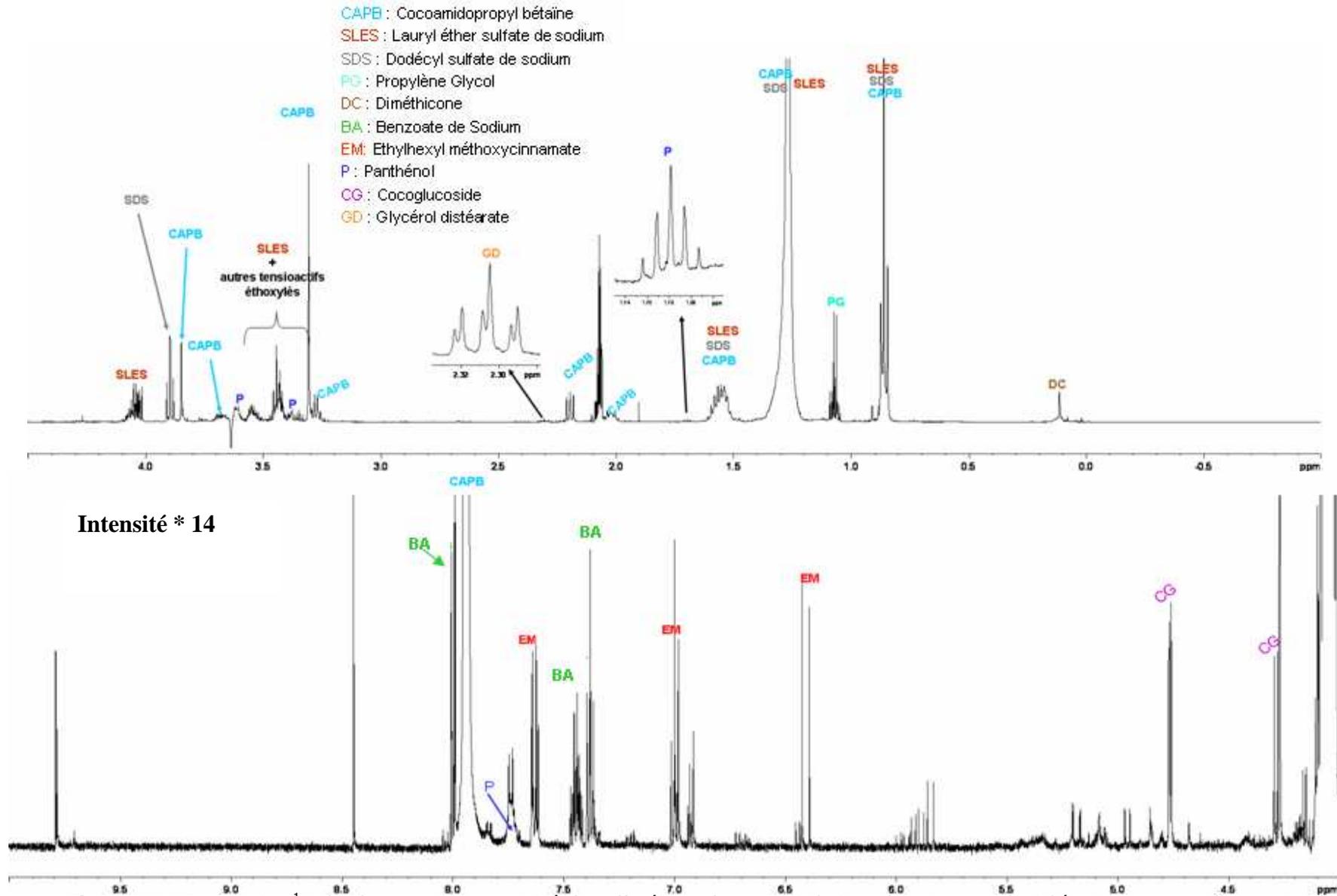


Figure IV.15 : Spectre ^1H du shampooing enregistré dans l'acétone d_6 avec attribution des signaux identifiés. Pour une meilleure visualisation le spectre a été divisé en deux régions. L'intensité de la deuxième partie a été multipliée par 14.

En toute logique, les composés majoritaires que sont les tensioactifs ont été facilement identifiés :

- Le **CAPB** (bleu clair), par exemple a pu être détecté grâce à certaines de ses résonances caractéristiques, notamment celles des CH₂ situés en α des atomes d'azote. Grâce à la corrélation 2D TOCSY, il a également été possible d'identifier le proton du groupement NH situé à 7,9 ppm.
- De même le **SLES** et le **SDS** (bordeaux et gris clair respectivement) ont pu être détectés. Le triplet à 3,9 ppm, caractéristique d'un CH₂ en position α d'un groupement sulfate a permis d'identifier le SDS. En irradiant sélectivement ce pic en TOCSY 1D, il a été possible de visualiser la chaîne alkyle du SDS. Pour le SLES, ce sont les signaux correspondant aux protons situés en position voisine du groupement sulfaté et appartenant à un groupement éthoxylé, à 4,1 ppm, qui ont conduit à son identification. Notons ici que dans la formule fournie par la société SARBEC, le SDS n'apparaît pas puisqu'il s'agit en réalité d'un des constituants du « SLES » commercial utilisé.
- Le **cocoglucoside** (CG, violet), qui présente un motif de type glucose, a pu être détecté grâce notamment aux protons anomériques des formes α (4,28 ppm) et β (4,76 ppm) du cycle glucoside. Sur les spectres de TOCSY 1D sélectifs, ces protons sont corrélés à des protons situés dans la zone 3,20 - 3,50 ppm, caractéristiques de protons proches d'atomes d'oxygène. Dans le cas du β -glucose, le doublet observé à 4,76 ppm présente une constante de couplage de 3,7 Hz, caractéristique d'un couplage axial-équatorial. Pour l' α -glucose, le proton anomérique est moins déblindé (4,28 ppm) et la constante de couplage supérieure (7,4 Hz), caractéristique d'un couplage axial-axial.
- Les autres co-tensioactifs, comme le **laureth 3**, ne présentent pas de résonances distinctes ; en effet, les protons de la chaîne alkyle de ce composé sont superposés avec ceux du SLES et du SDS, tout comme les protons éthoxylés. Il n'a donc pas été spécifiquement identifié.

Concernant les additifs minoritaires, même s'ils sont présents en faibles concentrations, il est possible de les détecter, ou au moins de repérer certaines résonances bien caractéristiques, si leurs déplacements chimiques sont suffisamment isolés et ne se superposent pas avec ceux des tensioactifs.

- Par exemple, l'**éthylhexyl méthoxycinnamate** (EM, rouge), est présent dans la formule à hauteur de 0,1% seulement, cependant ses protons éthyléniques et aromatiques sont facilement repérables dans la région 6-8 ppm. D'une part deux doublets (à 6,4 et 7,6 ppm) présentent des constantes de couplage voisines de 16,0 Hz, caractéristiques d'un couplage vicinal trans. D'autre part, les expériences TOCSY, ont montré que ces protons sont reliés à deux autres doublets à 7,6 ppm (superposés avec le précédent) et à 6,9 ppm, avec une constante de couplage de 8,8 Hz, caractéristique de protons aromatiques situés en ortho.
- De même le **panthénol** (P, bleu vif), également présent à 0,1% dans la formule, a pu être détecté grâce notamment aux expériences TOCSY 1D sélective et 2D. Le proton du groupement NH à 7,8 ppm, a pu être relié à trois différents groupements CH₂ à 1,7 ppm, 3,4 ppm et 3,6 ppm qui correspondent aux 3 CH₂ situés entre les groupements NH et OH.

Un point intéressant repose sur la détection du **benzoate de sodium** (BA). Ce constituant n'apparaît pas dans la liste des constituants de la formule. L'analyse des tensioactifs au début de ce

chapitre avait révélé la présence de benzoate de sodium dans le CAPB commercial. Il s'agit donc d'une impureté présente dans la solution commerciale de tensioactif, d'un conservateur utilisé. Cependant ce dernier possède des résonances aussi intenses que certains additifs du mélange, le panthénol ou l'éthylhexyl méthoxycinnamate, par exemple, présents en faible concentration. Il est donc intéressant de noter que les impuretés ou additifs présents dans les solutions commerciales de composés majoritaires du shampoing sont observées dans des gammes de concentrations identiques à certains additifs minoritaires, qui ont pourtant toute leur importance dans la formule.

D'autres constituants ont été détectés, ils sont également repérés sur le spectre proton. On peut citer l'agent nacrant, le **glycérol distéarate** (GD, orange), identifié grâce au triplet caractéristique du premier CH₂ de la chaîne et relié en HMBC à un groupement C=O ; les produits **à base de silicium** (DM, marron), dont les CH₃ sont observés autour de 0 ppm, ou encore le **propylène glycol** (PG, vert pâle), dont le doublet caractéristique du CH₃ lié à un CH a été détecté à 1 ppm environ. Il reste néanmoins un certain nombre de signaux notamment dans la région 5-10 ppm qui n'ont pas été identifiés et également certains signaux masqués par le doublet du propylène glycol. Parmi eux, deux signaux d'intensités non négligeables ont été détectés à 8,4 ppm et 9,8 ppm, ces protons ne sont corrélés à aucun carbone, il s'agit peut-être de groupements NH isolés, mais nous n'avons pu caractériser les molécules auxquelles ils appartiennent plus avant. Il reste également des résonances caractéristiques de groupements éthyléniques mais là encore nous n'avons pu les identifier.

4.2 Etude de la structuration du shampoing par DOSY

Les résultats présentés dans cette toute dernière partie sont incomplets et ne constituent qu'une approche préliminaire. Nous avons cherché à évaluer la structuration du shampoing en travaillant sur un échantillon pur. Pour cela, des expériences en HR-MAS ont été réalisées afin de travailler sur cet échantillon pur en améliorant la résolution des signaux. En HR-MAS, des rotors de 100 µL, 50 µL et 12 µL sont disponibles, par ailleurs la vitesse de rotation de l'échantillon à l'angle magique peut elle aussi être modifiée. Une étude récente de l'équipe de Caldarelli^[201] montre, en effet, que la vitesse de rotation du rotor et la taille de ce dernier influencent la mesure de coefficient de diffusion. Notons qu'ici, le système étudié est extrêmement visqueux. Des spectres protons de l'échantillon de shampoing purs ont donc été enregistrés sous différentes conditions pour évaluer dans quelles conditions (taille du rotor, vitesse de rotation de l'échantillon,..) le spectre obtenu sera le mieux résolu. Quelques uns des spectres enregistrés sont présentés sur la figure IV.16. La HR-MAS permet dans le cas de cet échantillon d'affiner les résonances et donc de mieux distinguer les différents signaux.

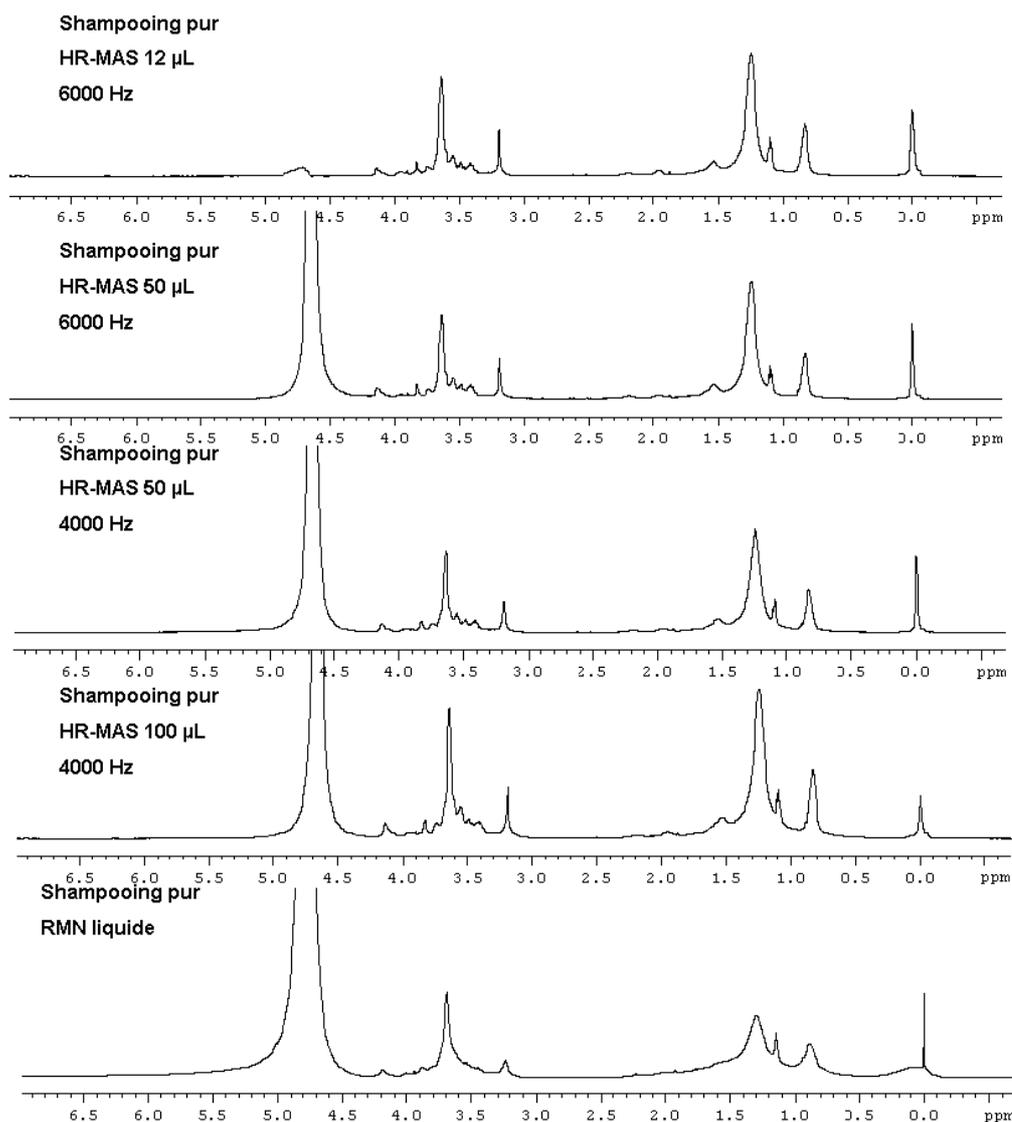


Figure IV.16 : Comparaison des spectres ^1H du shampoing pur enregistrés avec une sonde classique et une sonde HR-MAS avec différents rotors et à différentes vitesses de rotation. Le spectre réalisé dans le rotor de 12 μL a été enregistré avec une présaturation du signal d'eau pour une meilleure sensibilité.

Le meilleur compromis a été obtenu avec un rotor de 50 μL et une vitesse de rotation de 6000 Hz, comme l'indiquent les largeurs à mi-hauteur du signal situé à 0 ppm mesurées sur les quatre spectres enregistrés en HR-MAS, les valeurs sont reportées dans le tableau IV.6.

Volume du rotor (μL)	Vitesse de rotation de l'échantillon (Hz)	Séquence utilisée	Largeur à mi hauteur (Hz)
100	4000	zg 30	13,8
50	4000	zg 30	8,0
50	6000	zg 30	7,7
12	6000	Zg pr	12,8

Tableau IV.6 : Largeurs à mi-hauteur relevées sur le signal à 0 ppm sur les spectres ^1H du shampoing enregistrés avec une sonde HR-MAS dans des rotors de tailles différentes et à des vitesses de rotation de 4000 et 6000 Hz.

Un spectre DOSY a donc été enregistré dans ces conditions, afin de visualiser les différentes espèces du mélange. La carte DOSY obtenue est présentée sur la figure IV.17. Sa résolution est très limitée. Cependant malgré cette très faible résolution des taches, deux groupes apparaissent distinctement, l'un avec des coefficients de diffusion compris entre 12 et $30 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, l'autre avec des coefficients beaucoup plus élevés (500 à $1000 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Les valeurs oscillant autour de $20 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ correspondent aux valeurs de coefficients de diffusion détectées pour les solutions mixtes de SLES et CAPB, pour lesquelles des rayons très larges avaient été mesurés. Des taches au-delà de 6 ppm sur l'axe déplacement chimique apparaissent alignées pour ces valeurs de coefficients de diffusion, obtenues dans la zone aliphatique. On peut alors penser que certaines molécules organiques sont présentes dans les agrégats de grandes tailles, formés par le « SLES » et le « CAPB », alors que d'autres molécules, hydrophiles, diffusent dans la phase aqueuse avec des coefficients de diffusion plus élevés, variant en fonction de leur poids moléculaire.

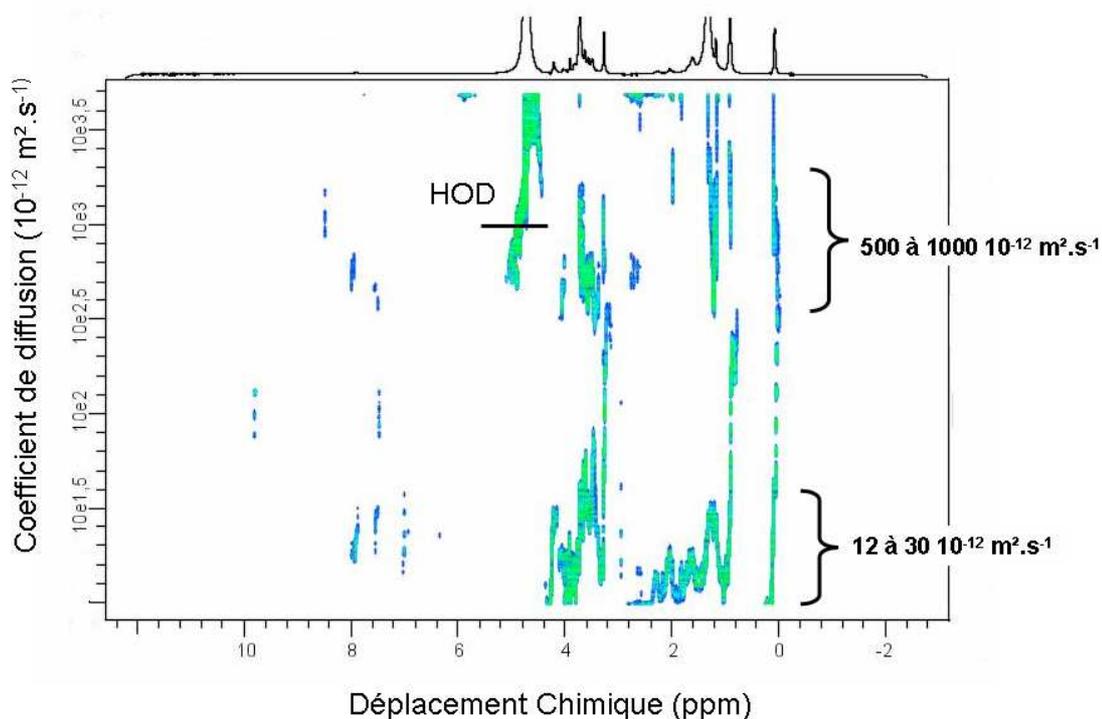


Figure IV.17 : Carte DOSY du shampoing enregistrée sur une sonde HR-MAS, dans un rotor de 50 μL avec une vitesse de rotation de 6000 Hz à 21,0 $^{\circ}\text{C}$.

Ce travail encore incomplet (au regard de la carte DOSY enregistrée notamment) souligne la nécessité dans un premier temps d'optimiser l'acquisition de cette carte DOSY en HR-MAS, afin d'obtenir un signal suffisamment résolu.

4.3 Conclusions

Cette étude préliminaire réalisée sur un produit fini a permis de souligner quelques avantages et limites de la RMN pour l'analyse d'échantillons complexes.

- Les spectres ^1H obtenus dans D_2O et dans les solvants organiques, sont très denses, de nombreuses résonances sont superposées, rendant difficile le travail d'élucidation structurale.

- Les composés sont présents dans des gammes de concentration très différentes (les tensioactifs constituent avec l'eau pratiquement 90 % de la formule), ce qui complique la détection de certains composés minoritaires.
- L'utilisation d'un solvant organique permet d'affiner les signaux et donc d'extraire plus d'informations sur la structure des molécules mais certains composés ne sont alors plus solubles, du fait de la destruction du système à la dilution.

Concernant les additifs minoritaires, même s'ils sont présents en faibles concentrations, ils peuvent être détectés s'ils possèdent des résonances isolées et caractéristiques. Il est également intéressant de constater que les additifs contenus dans les solutions commerciales majoritaires, sont observés dans des gammes de concentrations identiques à certains additifs minoritaires.

En termes de microstructuration, un travail important d'optimisation reste à réaliser, la HR-MAS s'est révélée intéressante pour augmenter la résolution des signaux et donc affiner les résonances obtenues sur un échantillon de shampoing pur, cependant la carte DOSY enregistrée est assez peu résolue et n'apporte donc que peu d'informations.

5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4

Ce dernier chapitre, prospectif, met en exergue l'intérêt de la RMN pour l'analyse de produits commerciaux et finis. Dans un premier temps, l'étude sur le « SLES » et le « CAPB » à deux échelles, moléculaire et supramoléculaire, a permis de caractériser ces deux tensioactifs. Leur composition, leur CMC et la taille des micelles qu'ils forment ont été évaluées et comparées à des données extraites de la littérature. Le comportement de solutions mixtes de « SLES » et « CAPB » a montré une forte synergie notamment en termes de taille d'agrégats pour des solutions à 10 % en tensioactif, avec un maximum atteint pour une fraction massique voisine de 0,6. Les coefficients de diffusion obtenus pour ces compositions, ainsi que les tailles d'agrégats mesurés suggèrent la présence d'une transition de micelles de type sphérique vers des micelles de type bâtonnet, en accord avec certaines études publiées utilisant d'autres techniques. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur les propriétés physico-chimiques des ingrédients utilisés dans une formule, et qui ont des répercussions importantes en application. Ainsi l'évolution de la taille des agrégats pour ces solutions mixtes peut expliquer la viscosité du shampoing, indispensable à son utilisation.

Dans un deuxième temps, l'étude préliminaire du shampoing, a permis d'extraire un certain nombre d'information. Une dizaine de composés sur la vingtaine présents dans la formule ont pu être identifiés grâce aux recouvrements de cartes bidimensionnelles et de spectres TOCSY 1D sélectifs. La RMN est cependant limitée et notamment par sa dynamique en termes de concentration. Certains produits minoritaires ont toutefois pu être détectés, quand ils possédaient des signaux suffisamment distincts des composés majoritaires. Il a été également intéressant de constater que les additifs présents dans les solutions commerciales majoritaires de la formule, sont observés dans des gammes de concentrations identiques à certains additifs minoritaires.

Sur la microstructuration du produit, un gros travail reste à réaliser, optimiser les conditions d'enregistrement, mais également peut-être travailler dans un premier temps, sur les matières premières commerciales, autres que les tensioactifs, comme le diglycérol stéarate ou les polymères, afin d'avoir une meilleure idée de leur rôle dans la structuration et la viscosité résultante du produit fini.

6. PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE 4

Toutes les expériences RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 500 opérant à 500 MHz pour le proton et 125,8 MHz pour le carbone.

6.1 Etude des tensioactifs commerciaux SLES et CAPB

- *Matériels :*

Le « SLES » et le « CAPB » étudiés ont été fournis par la société SARBEC (Neuville en Ferrain, 59, France) et sont de grades industriels. Le chloroforme, le méthanol, le DMSO et la pyridine deutérés ont été achetés chez Eurisotop ($H_2O < 0,01 \%$)

- *Préparation des échantillons :*

Etude de solubilité du SLES et du CAPB dans différents solvants.

Dans un premier temps, des solvants non deutérés ont été utilisés. 5 mL de solvants ont été additionnés à 1 mg de tensioactif, puis agités avec un barreau aimanté pendant au moins 3 heures. Les échantillons ont ensuite été laissés au repos avant observation. Pour l'analyse RMN, les échantillons ont été directement préparés dans des tubes de 5 mm de diamètre. Les tensioactifs ont été solubilisés dans 600 μ L de solvant à hauteur de 1% en masse.

Etude dans D_2O des coefficients de diffusion.

Tensioactifs et D_2O ont été pesés, soit directement dans le tube, soit dans des petits flacons (pour permettre une meilleure agitation). Afin d'obtenir les concentrations molaires exactes, certains échantillons ont été calibrés avec un capillaire d_4 -TSPA ((acide 3-trimethylsilyl)3,3,2,2-tetra-deutéropropionique) de 100 mM, ce qui a permis de calculer la concentration exacte du SDS et du SLES, présent dans la solution commerciale, puis d'accéder aux concentrations molaires pour chaque échantillon.

- *Enregistrement des spectres RMN :*

Les spectres 1H et les expériences bidimensionnelles ont été enregistrés avec une sonde TXI. Les spectres ^{13}C ont été enregistrés avec une sonde BBO. Afin d'obtenir des spectres ^{13}C quantitatifs, une séquence inverse a été utilisée avec un délai de 10 secondes. Les spectres ^{13}C ont été accumulés sur une nuit. Les séquences classiques COSY, HSQC, HMBC et HSQC-TOCSY ont été utilisées. Les données RMN ont été traitées à l'aide du logiciel Bruker Topspin version 2.b. Les mesures ont été réalisées à 21,0 °C

Les coefficients de diffusion des tensioactifs ont été mesurés à l'aide de l'expérience PGSE, en utilisant la séquence **BPP-STE-LED**^[52] avec une sonde TXI. Tous les signaux **isolés** et correspondant à un unique tensioactif ont conduit à une diminution selon une mono-exponentielle suivant l'équation :

$$A = A_0 \exp \left[-\gamma_H^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta / 3) D \right]$$

Avec A l'amplitude de l'écho en présence du gradient, A_0 l'amplitude de l'écho en absence de gradient, γ_H le rapport gyromagnétique du proton, δ la durée du pulse gradient, G la force du gradient, Δ l'intervalle entre deux pulses gradient, et D le coefficient de diffusion. Les valeurs de gradients ont varié de 1 à 35 G. cm⁻¹, et les paramètres δ et Δ ont été ajustés pour chaque échantillon afin d'obtenir une décroissance du signal d'écho complète. Les gradients ont été calibrés à partir de la diffusion de H₂O dans un mélange H₂O / D₂O. Les mesures ont été réalisées à 25,0 °C. La sonde de température possède une précision de $\pm 0,5$ °C. Les paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau suivant

	« SLES »	« CAPB »	« SLES » + NaCl	« SLES » / « CAPB »
Δ	100 à 300 ms	100 à 300 ms	200 à 350 ms	200 à 350 ms
δ ($P_{30} * 0.5$)	4 à 10 ms	4 à 10 ms	8 à 14 ms	8 à 14 ms
Te	5 ms	5 ms	5 ms	5 ms
TD	8192	8192	8192	8192
Temps de relaxation D_1	3	3	3	3
Nombre de Scans	16 à 1600	16 à 1600	32	8 à 32
Nombre de points	32	32	32	32
Etendue du gradient	5-95%	5-95%	5-95%	5-95%
Intensité maximale du gradient	35 G. cm ⁻¹			

Tableau IV.8 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des cartes DOSY des tensioactifs commerciaux « SLES » et « CAPB » en système T/E

Les expériences de diffusion ont été traitées grâce au module **DOSYm** du logiciel **notebook** (NMRtec, Graffenstaden, 67, France), utilisant le maximum d'entropie. ^[78]

6.2 Etude du Shampoing

- *Matériels :*

Le shampoing a été fourni par la société SARBEC (Neuville en Ferrain, 59, France) et les solvants deutérés ont été achetés chez Eurisotop (H₂O < 0,01 %)

- *Préparation des échantillons :*

Echantillons liquides.

Les échantillons de shampoing préparés dans D₂O, dans l'acétone et le chloroforme deutérés ont été pesés directement dans les tubes de 5 mm de diamètre. Dans le tube contenant l'échantillon pur de shampoing, un capillaire a été ajouté pour permettre de *locker* le signal.

Echantillons HR-MAS.

La figure ci-dessous présente le matériel nécessaire à la préparation d'échantillons HR-MAS. Les rotors utilisés ont des volumes de 12, 50 et 100 μL . Moins de 5% en masse de D_2O a été ajouté au shampoing, pour permettre de *locker* sans déstructurer l'échantillon.

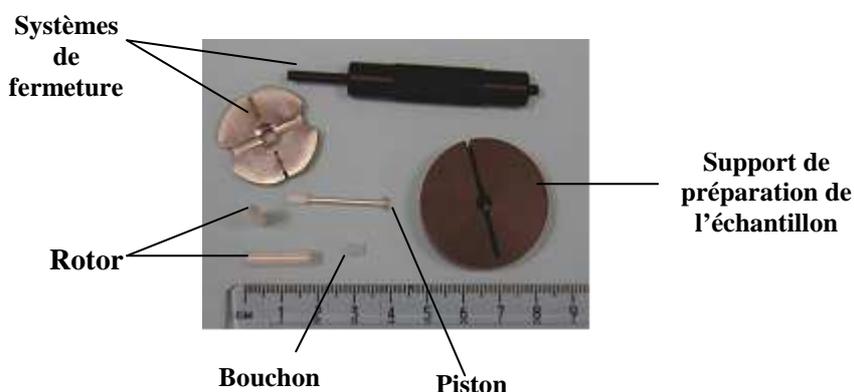


Figure IV.18 : Matériels utilisés pour la préparation d'échantillons HR-MAS

- *Enregistrement des spectres RMN :*

Les spectres ^1H , ^{13}C et les expériences bidimensionnelles ont été enregistrés avec une sonde TXI et sont des séquences classiques. Pour les expériences de TOCSY sélectives, le temps de mélange a été fixé à 150 ms. Pour les expériences réalisées en HR-MAS, des échantillons de 12, 50 et 100 μL ont été utilisés à des vitesses de 400 et 6000 Hz. L'expérience de diffusion est basée sur la séquence **BPP-STE-LED**. Elle a été traitée par le module **DOSYm** du logiciel Notebook (NMRtec, Graffenstaden, 67, France). Les paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Shampoing
Δ	200 ms
δ ($P_{30} * 0.5$)	8 ms
T_e	5 ms
TD	8192
Délai de relaxation D_1	3 s
Nombre de Scans	2500
Nombre de points	32
Etendue du gradient	5-95%
Intensité maximale du gradient	35 G. cm^{-1}

Tableau IV.9 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement de la carte DOSY du shampoing

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'évaluer les méthodes de RMN avancées comme outils pour la déformulation directe de fluides complexes à base aqueuse, tels que les shampooings, à travers la caractérisation des ingrédients couramment utilisés (tensioactifs, parfums, huiles essentielles,...) et des microstructures présentes dans de telles formules (micelles, cristaux liquides, microémulsions, gels). Ce travail a été guidé par la volonté de pouvoir étudier, à terme, les produits finis « tels quel », sans séparation physique des constituants, afin de conserver la structuration; la déformulation consiste, en effet, à travailler à deux niveaux, l'un moléculaire, pour l'identification et la quantification des produits, et l'autre supramoléculaire, pour la caractérisation des associations et agrégats formés. Une démarche en trois étapes a donc été menée.

A l'échelle moléculaire, nous avons abordé différentes problématiques concernant les matières premières couramment utilisées dans les formules cosmétiques ou de produits d'hygiène :

- d'une part la question de leur caractérisation, lorsqu'elles sont constituées d'un mélange de différents homologues,
- d'autre part, l'étude des dégradations éventuelles qu'elles peuvent subir (hydrolyse ou oxydation).

Dans cette partie, les tensioactifs non-ioniques de type alcools polyéthoxylés C_iE_j et les molécules parfumantes ont été au cœur de nos travaux.

La mise au point d'une méthodologie détaillée par RMN 1H et ^{13}C a permis de différencier des homologues de C_iE_j selon leurs longueurs de chaînes et degrés d'éthoxylation jusqu'à C_{18} et $E_{7/8}$ respectivement, de quantifier la quantité d'alcool gras libre et de repérer la présence éventuelle d'oligomères d'oxyde d'éthylène libres (Figure C.1). Contrairement aux techniques chromatographiques classiquement utilisées dans ce type d'études (GC ou HPLC), la RMN permet l'analyse d'échantillons complexes de tensioactifs commerciaux, pouvant par exemple posséder des chaînes grasses ramifiées, sans nécessiter de standards ou de traitement préalable de l'échantillon.

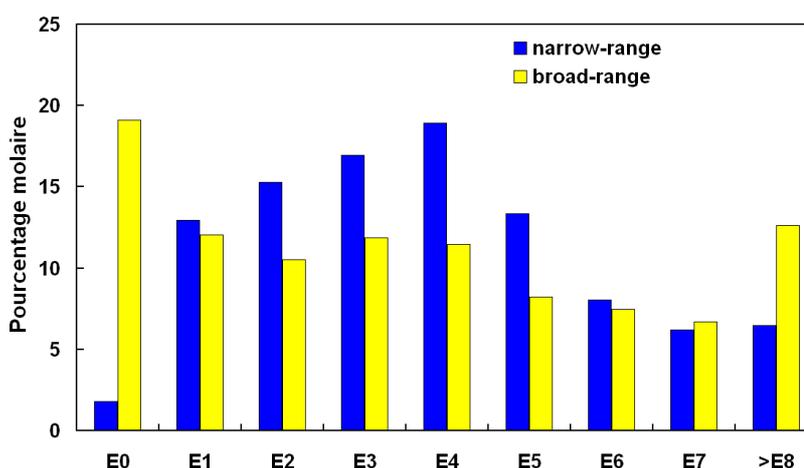


Figure C.1 : Distributions en éthoxylats de tensioactifs de type $C_{9-11}E_4$ de grade *narrow-range* et *broad-range*, déterminées par RMN ^{13}C

Les méthodes *DOSY* ont été employées pour la distinction de terpènes de longueurs différentes dans des mélanges synthétiques, et ont permis de séparer « virtuellement » des terpènes de longueurs C_{10} , C_{15} , C_{20} et C_{40} . Le passage à l'étude d'échantillons réels, de type huiles essentielles, a mis en évidence certaines limites de ce type d'expériences, précisément quand de nombreux constituants de même taille sont présents. Cependant l'étude des cartes *DOSY* permet un premier tri des molécules

présentes dans l'échantillon, en fonction de leur taille, intéressant par exemple pour le contrôle qualité de lots d'origines diverses.

Concernant les études de dégradation, le limonène a été choisi comme molécule modèle pour l'étude de dégradations oxydantes. Six hydroperoxydes majoritaires issus de la photooxydation sensibilisée (*oxydation par l'oxygène singulet*) du limonène ont pu être caractérisés en mélange sans séparation physique préalable. Dans le cas d'une irradiation *full-spectrum*, l'étude des spectres ^1H s'étant révélée extrêmement complexe, une analyse en composante principale (ACP) a permis l'étude globale des spectres et la mise en évidence d'intermédiaires réactionnels instables très similaires aux hydroperoxydes obtenus par photooxydation sensibilisée. Cette étude devra être complétée par la détermination exacte des structures des constituants à l'aide de spectres carbone 13, entre autres, l'objectif final étant de comparer les spectres obtenus selon différents mécanismes d'oxydation afin de réaliser une taxonomie des réactions d'oxydation. Une telle étude sera la première étape de travaux d'envergures plus larges visant à trouver les antioxydants ou les processus adaptés pouvant limiter l'oxydation en fonction de son type.

Enfin, une étude cinétique de l'hydrolyse d'un nouveau tensioactif non-ionique, le monodécanoate de tétraéthylène glycol (C_9COE_4) à biodégradabilité accrue, a permis de confirmer que la RMN est un outil très pertinent, puisqu'il est possible de travailler à différentes températures et de suivre l'évolution de la réaction en continu. Les cinétiques d'hydrolyse en-deçà et au-delà de la Concentration Micellaire Critique du tensioactif présentent des caractères très différents. Au-delà de la CMC, la cinétique est en effet grandement ralentie, puisque la liaison ester est protégée au sein de la micelle. Par ailleurs, la dégradation de ces composés, qui se révèlent extrêmement intéressants d'un point de vue environnemental, a été montrée très sensible à des paramètres tels que la température et le pH.

A l'échelle supramoléculaire, nous avons examiné les microstructures formées dans des systèmes binaires T/E et ternaires T/E/H, basés sur des tensioactifs vrais et sur des amphiphiles à chaînes courtes.

En système binaire (T/E), les techniques de RMN avancées ont permis d'apporter des données nouvelles sur le comportement en phase aqueuse du C_9COE_4 , en comparaison avec son homologue éther, le C_{10}E_4 . La mesure des coefficients de diffusion par RMN donne en effet accès à de nombreuses informations sur l'auto-association de molécules amphiphiles dans l'eau, notamment la CMC et les tailles et formes des micelles formées. La RMN ^2H a rendu possible la caractérisation de la zone lamellaire du C_9COE_4 . Les zones où coexistent phase lamellaire et phase liquide ont été détectées avec précision, ce qui a permis de compléter une première étude réalisée par microscopie en lumière polarisée pour la détermination du diagramme de phase (Figure C.2). La comparaison des *splittings* quadripolaires du C_9COE_4 et du C_{10}E_4 dans leur zone cristal liquide lamellaire a mis en évidence un degré d'organisation plus faible dans le cas du C_9COE_4 . Couplée à des techniques classiques d'investigation, comme la mesure de tension de surface, la microscopie en lumière polarisée ou la calorimétrie, la RMN permet de dresser un diagramme de phase très précis des systèmes en solution et de caractériser en détail les structures formées.

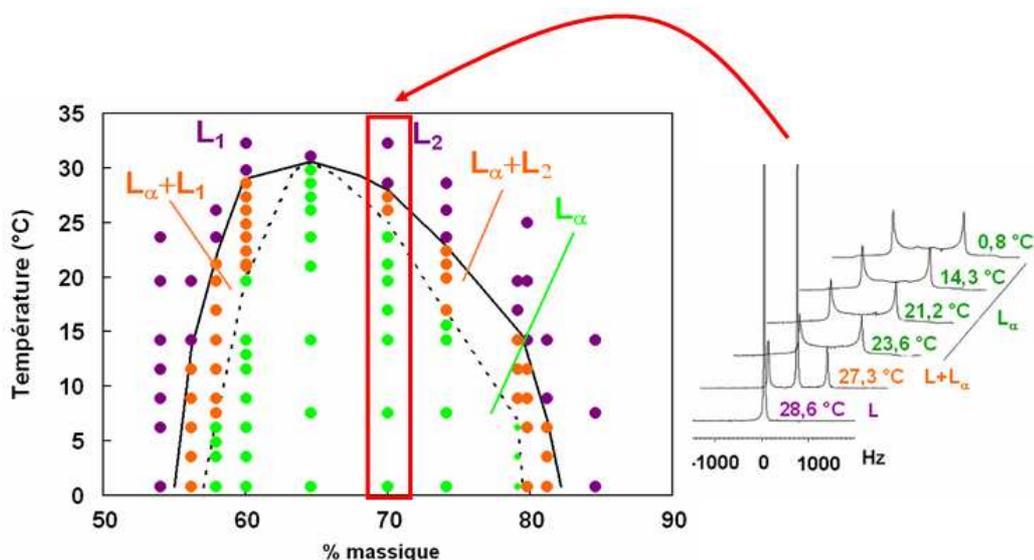


Figure C.2 : Diagramme de phase du C_9COE_4 dans la zone 50-90 en pourcentage massique de tensioactif, avec la distinction des zones lamellaire (en vert), biphasique (orange), et liquide (violet), déterminé par RMN 2H .

Parallèlement une étude sur un composé similaire possédant une chaîne courte, le C_3COE_1 , a mis en évidence les limitations de la RMN pour l'étude de molécules amphiphiles courtes, dont la capacité à s'auto-associer est difficile à évaluer, avec notamment des ruptures moins franches que dans le cas de tensioactifs vrais (figure C-3). Ce type de composés, intermédiaires entre des solvants et de vrais tensioactifs, forment des agrégats à durées de vies courtes et de petites tailles, difficilement caractérisables en RMN, tout comme par d'autres techniques classiques.

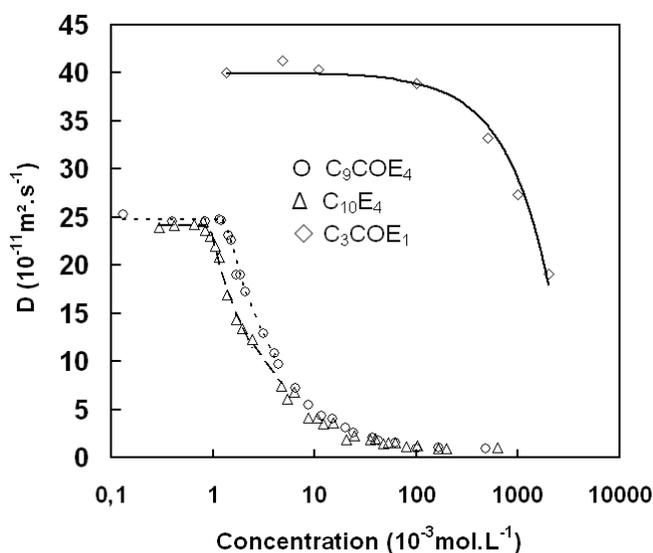


Figure C.3 : Courbes de diffusion de deux tensioactifs vrais (C_9COE_4 et $C_{10}E_4$) et d'un tensioactif à chaîne courte (C_3COE_1) en fonction de la concentration dans D_2O

En systèmes ternaires T/E/H, des observations similaires ont été faites : la RMN de diffusion fournit de nombreuses informations sur les systèmes basés sur des tensioactifs vrais, avec la possibilité de distinguer des microstructures de types micelles gonflées (E/H ou H/E) ou bicontinues dans des microémulsions monophasiques, alors que dans les systèmes ternaires formés à partir de molécules

amphiphiles à chaîne courte, les durées de vies des agrégats sont trop courtes et leur taille trop faible pour une caractérisation adéquate par RMN.

Les méthodologies développées précédemment ont finalement été appliquées à **l'étude d'un produit fini**, ici, un shampoing. Nous nous sommes d'abord intéressés aux deux tensioactifs commerciaux utilisés dans sa formule, le SLES et le CAPB, qui ont été caractérisés aux niveaux moléculaire et supramoléculaire. Le DOSY, notamment, indique clairement la co-micellisation des deux tensioactifs (figure C.4). L'effet synergique résultant de leur mélange a été étudié en détail, avec la mise en évidence d'une transition de micelles de type sphérique vers des micelles de type bâtonnet pour des concentrations et compositions de mélange données.

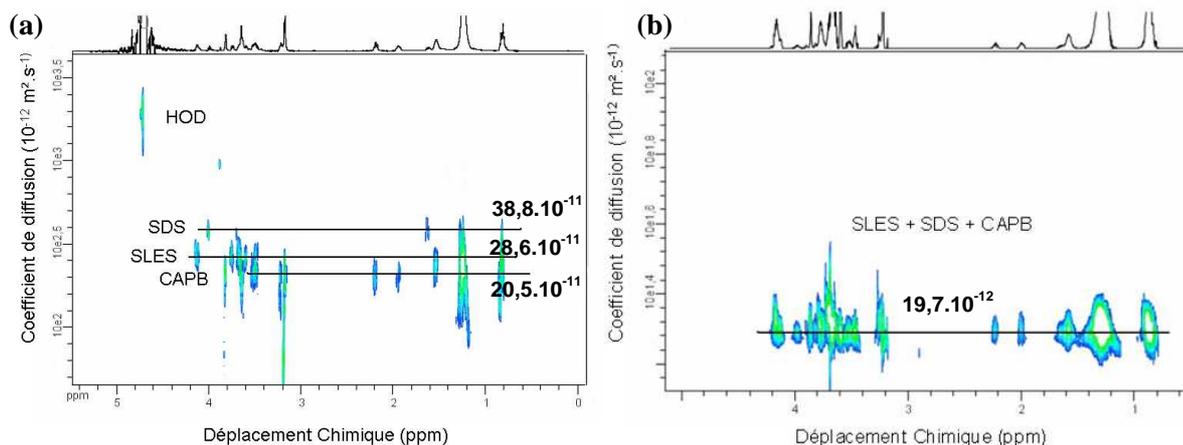


Figure C.4 : Cartes DOSY représentatives de mélanges 1/1 en masse de « SLES » et « CAPB » commerciaux avant (a) et après (b) la CMC. Les taches dans un premier temps dispersées et caractéristiques du poids moléculaire de chaque tensioactif, se retrouvent alignées après la CMC, indiquant une co-micellisation de ces derniers.

Une étude préliminaire sur l'échantillon de shampoing, dans sa globalité, a finalement permis d'extraire un certain nombre de données. Une dizaine de composés sur la vingtaine présente dans la formule ont pu être identifiés grâce aux recoupements de cartes bidimensionnelles et de spectres TOCSY 1D sélectifs. Les limites de la RMN en termes de sensibilité et de dynamique de concentration n'ont pas permis d'identifier tous les composants. Certains produits minoritaires ont toutefois pu être détectés, quand ils possédaient des signaux suffisamment distincts des composés majoritaires. Il a été également intéressant de constater que les impuretés des solutions commerciales présentes en forte concentration, possèdent des gammes de concentration similaires à certains additifs minoritaires. En ce qui concerne la microstructuration du produit, l'enregistrement d'une carte *DOSY* du shampoing pur, avec une sonde *HR-MAS*, a permis d'obtenir une première « image de la structuration » de ce dernier. Cependant, il serait sans doute intéressant de travailler, dans un premier temps, sur des matières premières commerciales autres que les tensioactifs, comme le diglycérol stéarate ou les polymères, afin d'avoir une meilleure idée de leur rôle dans la structuration et la viscosité du produit fini.

Finalement la RMN, malgré des limites en termes de sensibilité, est l'une des rares techniques non destructive permettant de caractériser des structures moléculaires en mélange et des phénomènes d'association. Les expériences sélectives de type *TOCSY* ou le *DOSY*, notamment, se révèlent très pertinentes pour l'étude de mélanges complexes. Couplées à des techniques chimiométriques, elles permettent de traiter un nombre élevé de spectres, offrant des perspectives prometteuses pour la

comparaison de lots ou d'échantillons de compositions proches ou pour l'étude de réactions complexes. En termes de structuration, une étape ultérieure pourra consister à travailler sur des émulsions et essayer de remonter à des distributions de tailles de gouttes par exemple.

Les travaux présentés ici ont mis en lumière les études réalisables et les informations accessibles à différents niveaux de complexité de mélanges et de structuration. Ils ont ainsi permis de montrer que la RMN est un outil performant pour la caractérisation de systèmes fluides complexes, tels que ceux utilisés dans les formules cosmétiques ou détergentes, par exemple.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Formulation, présentation générale

Aubry J.-M. and Schorsch, G.; *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés* (1999), (J 211), J2110/2111-J2110/2120

[2] Perfumes, Cosmetics, and Soaps, Vol. 3: Cosmetics. 9th ed

Poucher W. A., Chapman & Hall, London (1993), 751 pp

[3] Formulation of detergent products for supporting textile articles

Nardello-Rataj V. and Hotantai, L.; *Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés* (2006), 41 (J 122), J2280/2281-J2280/2220

[4] Hygiene and beauty of hair: Conditioning shampoos

Dubief C. and Nardello-Rataj, V.; *Actualité Chimique* (2004), (274), 4-9

[5] Introduction à la dermatologie et à la cosmétologie

Martini M. C., TEC & DOC, Paris (2003), 401 pp

[6] Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers

Israelachvili J. N., Mitchell, D. J. and Ninham, B. W.; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* (1976), 72 (9), 1525-1568

[7] Surfactant liquid crystals

Hassan S., Rowe, W. and Tiddy, G. J. T.; *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (2002), 1 465-508

[8] Microemulsions

Salager J. L.; *Handbook of detergents - Properties Part A, Surface Science Series* (1999), 82 253-502

[9] Formulation of emulsions by the HLD method

Salager J.-L., Anton, R. and Aubry, J.-M.; *Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés* (2006), 41 (J 124), J2158/2151-J2158/2117

[10] Biocompatible microemulsions and their prospective uses in drug delivery

Gupta S. and Moulik, S. P.; *Journal of Pharmaceutical Sciences* (2007), 97 (1), 22-45

[11] Applications of microemulsions in cosmetics

Boonme P.; *Journal of cosmetic dermatology* (2007), 6 (4), 223-228

[12] Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leur marché potentiel

Rocher M.; *Rapport de l'ADEME* (2002)

[13] Tensioactifs et oléagineux

Rapport de l'ADEME (2001)

[14] Etude mécanistique et cinétique de la dégradation oxydante des molécules parfumantes

Ruyffelaere F., Université des Sciences et Technologies de Lille (2005), Thèse

[15] Applications of high resolution nuclear magnetic resonance (n.m.r.) spectrometry to the identification and quantitative analysis of nonionic surfactants

Flanagan P. W., Greff, R. A. and Smith, H. F.; *Analytical Chemistry* (1963), 35 1283-1285

[16] Application of carbon-13 NMR to the identification of surfactants in mixture

Carminati G., Cavalli, L. and Buosi, F.; *JAOCs* (1988), 65 (4), 669-677

[17] Quantitative assessment of alkyl chain branching in alcohol-based surfactants by nuclear magnetic resonance

van Duynhoven J. P. M., Leika, A. and van der Hoeven, P. C.; *Journal of Surfactants and Detergents* (2005), 8 (1), 73-82

[18]Determination of the oligomer distribution in ethoxylated linear and branched alkanols using ¹³C-NMR

Yang L., Heatley, F., Blease, T. G. and Thompson, R. I. G.; *European Polymer Journal* (1997), 33 (2), 143-151

[19]NMR spectroscopy of micelles and related systems

Furo I.; *Journal of Molecular Liquids* (2005), 117 (1-3), 117-137

[20]NMR study of the transformation of sodium dodecyl sulfate micelles

Zhao J. and Fung, B. M.; *Langmuir* (1993), 9 (5), 1228-1231

[21]Carbon-13 NMR of micellar solutions. Micellar aggregation number from the concentration dependence of the carbon-13 chemical shifts

Persson B. O., Drakenberg, T. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1979), 83 (23), 3011-3015

[22]Dynamics and order of nonionic surfactants in neat liquid and micellar solution from multifield carbon-13 NMR relaxation and carbon-13 NMR chemical shifts

Ahlnaes T., Karlstroem, G. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1987), 91 (15), 4030-4036

[23]¹H NMR Study on Pre-micellization of Quaternary Ammonium Gemini Surfactants

Jiang Y., Chen, H., Cui, X.-H., Mao, S.-Z., Liu, M.-L., Luo, P.-Y. and Du, Y.-R.; *Langmuir* (2008), 24 (7), 3118-3121

[24]Complete ¹H and ¹³C NMR spectral assignment of delta -cadinene, a bicyclic sesquiterpene hydrocarbon

Davis G. D., Essenberg, M., Berlin, K. D., Faure, R. and Gaydou, E. M.; *Magnetic Resonance in Chemistry* (1996), 34 (2), 156-161

[25]Carbon-13 NMR spectra of five sesquiterpenes isolated from Ylang Ylang essential oil

Randriamiharisoa R., Gaydou, E. M. and Faure, R.; *Magnetic Resonance in Chemistry* (1986), 24 (3), 275-276

[26]Analysis of complex mixtures by carbon-13 NMR. Application to essential oils

Corticchiato M. and Casanova, J.; *Analisis* (1992), 20 (1), M51-M58

[27]Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of essential oils from *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng. Determination of chemical composition by GC-mass spectrometry and ¹³C NMR

Khadri A., Serralheiro, M. L. M., Nogueira, J. M. F., Neffati, M., Smiti, S. and Araujo, M. E. M.; *Food Chemistry* (2008), 109 (3), 630-637

[28]Combined analysis by GC (RI), GC/MS and ¹³C NMR spectroscopy of *Elsholtzia blanda*, *E. penduliflora* and *E. winitiana* essential oils

Lesueur D., Bighelli, A., Tam, N. T., Than, N. V., Dung, P. t. K. and Casanova, J.; *Natural Product Communications* (2007), 2 (8), 857-861

[29]Combined analysis of the essential oil from *Tagetes bipinata* by GC, GC/MS and ¹³C-NMR spectroscopy

Cavalli J.-F., Tomi, F., Casanova, J. and Bernardini, A.-F.; *Journal of Essential Oil Research* (2007), 19 (4), 330-332

[30]Computer-aided method for identification of components in essential oils by ¹³C NMR spectroscopy

Ferreira M. J. P., Costantin, M. B., Sartorelli, P., Rodrigues, G. V., Limberger, R., Henriques, A. T., Kato, M. J. and Emerenciano, V. P.; *Analytica Chimica Acta* (2001), 447 (1-2), 125-134

- [31]Characterization of the hydroperoxides derived from singlet oxygen oxidation of (+)-limonene**
Clarke B. C., Jr., Jones, B. B. and Iacobucci, G. A.; *Tetrahedron, Supplement* (1981), (9), 405-409
- [32]Studies on the autoxidation and sensitizing capacity of the fragrance chemical linalool, identifying a linalool hydroperoxide**
Skoeld M., Boerje, A., Matura, M. and Karlberg, A.-T.; *Contact Dermatitis* (2002), 46 (5), 267-272
- [33]Use of cyclodextrins as a cosmetic delivery system for fragrance materials: linalool and benzyl acetate**
Numanoglu U., Sen, T., Tarimci, N., Kartal, M., Koo Otilia, M. Y. and Onyuksel, H.; *AAPS PharmSciTech* (2007), 8 (4), E85
- [34]Solubilization Site of Organic Perfume Molecules in Sodium Dodecyl Sulfate Micelles: New Insights from Proton NMR Studies**
Suratkar V. and Mahapatra, S.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2000), 225 (1), 32-38
- [35]Phase transitions of monoglyceride emulsifier systems and pearlescent effects in cosmetic creams studied by ¹³C NMR spectroscopy and DSC**
Alberola C., Bluemich, B., Emeis, D. and Wittern, K.-P.; *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2006), 290 (1-3), 247-255
- [36]Use of selective TOCSY NMR experiments for quantifying minor components in complex mixtures: Application to the metabonomics of amino acids in honey**
Sandusky P. and Raftery, D.; *Analytical Chemistry* (2005), 77 (8), 2455-2463
- [37]³¹P nuclear magnetic resonance studies on alkyl phosphate emulsifiers in cosmetic oil-in-water emulsions**
Plass J., Emeis, D. and Blumich, B.; *Journal of Surfactants and Detergents* (2001), 4 (4), 379-384
- [38]Micellization of fluorinated amphiphiles**
Matsuoka K. and Moroi, Y.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (2003), 8 (3), 227-235
- [39]Fluorocarbon-Hydrocarbon Nonionic Surfactants Mixtures: A Study of Their Miscibility**
Barthelemy P., Tomao, V., Selb, J., Chaudier, Y. and Pucci, B.; *Langmuir* (2002), 18 (7), 2557-2563
- [40]Mixed Micelles of Fluorinated and Hydrogenated Surfactants**
Nordstierna L., Furo, I. and Stilbs, P.; *Journal of the American Chemical Society* (2006), 128 (20), 6704-6712
- [41]Generic ciprofloxacin tablets contain the stated amount of drug and different impurity profiles: a ¹⁹F, ¹H and DOSY NMR analysis**
Trefi S., Gilard, V., Malet-Martino, M. and Martino, R.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2007), 44 (3), 743-754
- [42]Quality assessment of fluoxetine and fluvoxamine pharmaceutical formulations purchased in different countries or via the Internet by ¹⁹F and 2D DOSY ¹H NMR**
Trefi S., Gilard, V., Balayssac, S., Malet-Martino, M. and Martino, R.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2008), 46 (4), 707-722
- [43]¹H NMR study of mixed micellization of sodium dodecyl sulfate and Triton X-100**
Wang T.-Z., Mao, S.-Z., Miao, X.-J., Zhao, S., Yu, J.-Y. and Du, Y.-R.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2001), 241 (2), 465-468
- [44]Mixed micelles of polyethylene glycol (23) lauryl ether with ionic surfactants studied by proton ¹D and ²D NMR**
Gao H.-C., Zhao, S., Mao, S.-Z., Yuan, H.-Z., Yu, J.-Y., Shen, L.-F. and Du, Y.-R.; *Journal of colloid and interface science* (2002), 249 (1), 200-208

- [45] **NMR study of micellar microstructures of cationic single-chain and gemini surfactants and their mixtures with nonionic surfactant n-dodecyl-beta --maltoside**
Yang Q., Zhou, Q. and Somasundaran, P.; *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2008), 322 (1-3), 40-46
- [46] **Study of reverse micelles of di-isobutyl-phenoxy-ethoxy-ethyl-dimethyl-benzyl ammonium methacrylate in benzene by nuclear magnetic resonance spectroscopy**
Emin Saim M., Denkova Pavletta, S., Papazova Karolina, I., Dushkin Ceco, D. and Adachi, E.; *Journal of colloid and interface science* (2007), 305 (1), 133-141
- [47] **Spin-echo measurements of nuclear spin coupling in molecules**
Hahn E. L. and Maxwell, D. E.; *Physical Review* (1952), 88 1070-1084
- [48] **Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: An old parameter - new insights**
Cohen Y., Avram, L. and Frish, L.; *Angewandte Chemie, International Edition* (2005), 44 (4), 520-554
- [49] **Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion**
Stilbs P.; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (1987), 19 (1), 1-45
- [50] **Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient**
Stejskal E. O. and Tanner, J. E.; *Journal of Chemical Physics* (1965), 42 (1), 288-292
- [51] **Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy**
Morris K. F. and Johnson, C. S., Jr.; *Journal of the American Chemical Society* (1992), 114 (8), 3139-3141
- [52] **An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses**
Wu D., Chen, A. and Johnson, C. S., Jr.; *Journal of Magnetic Resonance, Series A* (1995), 115 (2), 260-264
- [53] **NMR studies of complex surfactant systems**
Soderman O. and Stilbes, P.; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (1994), 26 (5), 445-482
- [54] **An investigation of dynamic surface tension, critical micelle concentration, and aggregation number of three nonionic surfactants using NMR, time-resolved fluorescence quenching, and maximum bubble pressure tensiometry**
Kjellin U. R. M., Reimer, J. and Hansson, P.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2003), 262 (2), 506-515
- [55] **Physical-Chemical Properties of the n-Octyl beta -D-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR and SAXS Study**
Nilsson F., Soederman, O. and Johansson, I.; *Langmuir* (1996), 12 (4), 902-908
- [56] **Growth of C12E8 Micelles with Increasing Temperature. A Convection-Compensated PGSE NMR Study**
Hedin N., Yu, T. Y. and Furo, I.; *Langmuir* (2000), 16 (19), 7548-7550
- [57] **Structure of micellar solutions of nonionic surfactants. Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of poly(ethylene oxide) alkyl ethers**
Nilsson P. G., Wennerstroem, H. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1983), 87 (8), 1377-1385
- [58] **Size and shape of nonionic amphiphile micelles: NMR self-diffusion and static and quasi-elastic light-scattering measurements on C12E5, C12E7, and C12E8 in aqueous solution**
Brown W., Pu, Z. and Rymden, R.; *Journal of Physical Chemistry* (1988), 92 (21), 6086-6094

- [59] **Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of nonionic surfactant solutions. Aggregate shape in isotropic solutions above the clouding temperature**
Nilsson P. G. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1984), 88 (20), 4764-4769
- [60] **Size and shape of nonionic amphiphile (C12E6) micelles in dilute aqueous solutions as derived from quasielastic and intensity light scattering, sedimentation, and pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion data**
Brown W., Johnsen, R., Stilbs, P. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1983), 87 (22), 4548-4553
- [61] **Static and dynamical properties of a nonionic surfactant (C12E6) in aqueous solution**
Brown W. and Rymden, R.; *Journal of Physical Chemistry* (1987), 91 (13), 3565-3571
- [62] **Study on intermicellar interactions and micelle size distribution in aqueous solutions of nonionic surfactants by measurements of mutual diffusion and self-diffusion coefficients**
Kato T. and Seimiya, T.; *Journal of Physical Chemistry* (1986), 90 (14), 3159-3167
- [63] **Physical-Chemical Properties of C9G1 and C10G1 beta -Alkylglucosides. Phase Diagrams and Aggregate Size/Structure**
Nilsson F., Soederman, O., Hansson, P. and Johansson, I.; *Langmuir* (1998), 14 (15), 4050-4058
- [64] **PFGSE-NMR study of the self-diffusion of sucrose fatty acid monoesters in water**
Molinier V., Fenet, B., Fitremann, J., Bouchu, A. and Queneau, Y.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 286 (1), 360-368
- [65] **FT-PGSE NMR Study of Mixed Micellization of an Anionic and a Sugar-Based Nonionic Surfactant**
Griffiths P. C., Stilbs, P., Paulsen, K., Howe, A. M. and Pitt, A. R.; *Journal of Physical Chemistry B* (1997), 101 (6), 915-918
- [66] **Investigation of interaction parameters in mixed micelle using pulsed field gradient NMR spectroscopy**
Gharibi H., Javadian, S., Sohrabi, B. and Behjatmanesh, R.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 285 (1), 351-359
- [67] **NMR studies of polymer-surfactant systems**
Stilbs P.; *Surfactant Science Series* (1998), 77 (Polymer-Surfactant Systems), 239-266
- [68] **Investigation of the Interactions of Polyvinylpyrrolidone with Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants or Anionic and Zwitterionic Surfactants by Pulsed Field Gradient NMR**
Misselyn-Bauduin A.-M., Thibaut, A., Grandjean, J., Broze, G. and Jerome, R.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2001), 238 (1), 1-7
- [69] **Translational diffusion and solution structure of microemulsions**
Lindman B., Kamenka, N., Kathopoulis, T. M., Brun, B. and Nilsson, P. G.; *Journal of Physical Chemistry* (1980), 84 (19), 2485-2490
- [70] **Change of organized solution (microemulsion) structure with small change in surfactant composition as revealed by NMR self-diffusion studies**
Lindman B., Shinoda, K., Jonstroemer, M. and Shinohara, A.; *Journal of Physical Chemistry* (1988), 92 (16), 4702-4706
- [71] **Fluid microstructure transition from globular to bicontinuous in mid-range microemulsion**
Bodet J. F., Bellare, J. R., Davis, H. T., Scriven, L. E. and Miller, W. G.; *Journal of Physical Chemistry* (1988), 92 (7), 1898-1902
- [72] **Droplet and bicontinuous structures in microemulsions from multicomponent self-diffusion measurements**
Guering P. and Lindman, B.; *Langmuir* (1985), 1 (4), 464-468

- [73]**NMR in microemulsions. NMR translational diffusion studies of a model microemulsion**
Soderman O. and Nyden, M.; *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1999), 158 (1-2), 273-280
- [74]**Improved solubilization of carbamazepine and structural transitions in nonionic microemulsions upon aqueous phase dilution**
Kogan A., Aserin, A. and Garti, N.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2007), 315 (2), 637-647
- [75]**NMR methods applied to anisotropic diffusion**
Furo I. and Dvinskikh, S. V.; *Magnetic Resonance in Chemistry* (2002), 40 (Spec. Issue), S3-S14
- [76]**Diffusion in an inhomogeneous system: NMR studies of diffusion in highly concentrated emulsions**
Malmborg C., Topgaard, D. and Soderman, O.; *Journal of colloid and interface science* (2003), 263 (1), 270-276
- [77]**Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications**
Johnson C. S., Jr.; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (1999), 34 (3,4), 203-256
- [78]**Maximum entropy processing of DOSY NMR spectra**
Delsuc M. A. and Malliavin, T. E.; *Analytical Chemistry* (1998), 70 (10), 2146-2148
- [79]**Influence of ingredients on the self-diffusion of aroma compounds in a model fruit preparation: An nuclear magnetic resonance-diffusion-ordered spectroscopy investigation**
Savary G., Guichard, E., Doublier, J.-L., Cayot, N. and Moreau, C.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2006), 54 (3), 665-671
- [80]**¹H-DOSY NMR as a new method to analyze asphaltenes**
Durand E., Clemancey, M., Lancelin, J.-M., Verstraete, J., Espinat, D. and Quoineaud, A.-A.; *Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* (2008), 53 (2), 563-564
- [81]**Analysis of hydrocarbon mixtures by diffusion-ordered NMR spectroscopy**
Kapur G. S., Findeisen, M. and Berger, S.; *Fuel* (2000), 79 (11), 1347-1351
- [82]**Analysis of illegally manufactured formulations of tadalafil (Cialis) by ¹H NMR, 2D DOSY ¹H NMR and Raman spectroscopy**
Trefi S., Routaboul, C., Hamieh, S., Gilard, V., Malet-Martino, M. and Martino, R.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2008), 47 (1), 103-113
- [83]**Lyotropic mesomorphism of the cesium pentadecafluorooctanoate/water system: high-resolution phase diagram**
Boden N., Corne, S. A. and Jolley, K. W.; *Journal of Physical Chemistry* (1987), 91 (15), 4092-4105
- [84]**Using deuterium NMR lineshapes to analyze lyotropic liquid crystalline phase transitions**
Blackburn J. C. and Kilpatrick, P. K.; *Langmuir* (1992), 8 (6), 1679-1687
- [85]**Location of solubilized oil in lyotropic surfactant liquid crystalline phases and the resulting effects on phase equilibria**
Kilpatrick P. K., Blackburn, J. C. and Walter, T. A.; *Langmuir* (1992), 8 (9), 2192-2199
- [86]**A new approach to lamellar phases (L_α) in water-non-ionic surfactant systems**
Stubenrauch C., Burauer, S., Strey, R. and Schmidt, C.; *Liquid Crystals* (2004), 31 (1), 39-53
- [87]**Lyotropic Mesophases Next to Highly Efficient Microemulsions: A ²H NMR Study**
Stubenrauch C., Frank, C., Strey, R., Burgemeister, D. and Schmidt, C.; *Langmuir* (2002), 18 (13), 5027-5030

- [88]**Proton magic-angle spinning-NMR investigation of surfactant aqueous suspensions**
Triba M. N., Traikia, M., Warschawski, D. E., Nicolas-Morgantini, L., Lety, A., Gilard, P. and Devaux, P. F.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2004), 274 (1), 341-345
- [89]**Tensiactifs non-ioniques, Mise en oeuvre industrielle**
Bognolo G.; *Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés* (2004), (J2265), J2265-2261/J2265-2269
- [90]**Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Volume 1**
Holmberg K. and Editor, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2002), 591 pp
- [91]**Influence of ethoxylate distribution on interfacial properties of linear and branched ethoxylate surfactants**
Varadaraj R., Bock, J., Geissler, P., Zushma, S., Brons, N. and Colletti, T.; *Journal of Colloid and Interface Science* (1991), 147 (2), 396
- [92]**Effect of hydrocarbon chain branching on interfacial properties of monodisperse ethoxylated alcohol surfactants**
Varadaraj R., Bock, J., Zushma, S., Brons, N. and Colletti, T.; *Journal of Colloid and Interface Science* (1991), 147 (2), 387
- [93]**Homolog separation of linear alcohol ethoxylates by high-performance liquid chromatography**
Lemr K.; *Journal of Chromatography, A* (1996), 732 (2), 299-305
- [94]**Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems**
Marquez N., Bravo, B., Chavez, G., Ysambertt, F. and Salager, J. L.; *Analytica Chimica Acta* (2000), 405 (1-2), 267-275
- [95]**Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems Part II**
Marquez N., Bravo, B., Chavez, G., Ysambertt, F. and Salager, J. L.; *Analytica Chimica Acta* (2002), 452 (1), 129-141
- [96]**Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems III. Fractionation and partitioning of polyethoxylated alcohol surfactants**
Marquez N., Bravo, B., Ysambertt, F., Chavez, G., Subero, N. and Salager, J. L.; *Analytica Chimica Acta* (2003), 477 (2), 293-303
- [97]**Determination of nonylphenol polyethoxylates in household detergents by high-performance liquid chromatography**
Cheng C.-Y. and Ding, W.-H.; *Journal of Chromatography, A* (2002), 968 (1-2), 143-150
- [98]**Determination of Nonionic Polyethoxylate Surfactants in Environmental Waters by Liquid Chromatography/Electrospray Mass Spectrometry**
Crescenzi C., Di Corcia, A., Samperi, R. and Marcomini, A.; *Analytical Chemistry* (1995), 67 (11), 1797-1804
- [99]**Increasing UV detection sensitivity in the supercritical fluid chromatographic analysis of alcohol polyethers**
Hoffman B. J., Taylor, L. T., Rumbelow, S. and Pinkston, J. D.; *Journal of Chromatography, A* (2004), 1052 (1-2), 161-166
- [100]**Simultaneous Quantitative Analysis of Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Water by Electrospray Ionization Mass Spectrometry with Flow Injection Analysis**
Barco M., Planas, C., Palacios, O., Ventura, F., Rivera, J. and Caixach, J.; *Analytical Chemistry* (2003), 75 (19), 5129-5136
- [101]**On the determination of underivatized fatty alcohol ethoxylates by electrospray ionisation-mass spectrometry**
Bernabe-Zafon V., Simo-Alfonso, E. F. and Ramis-Ramos, G.; *Journal of Chromatography A* (2006), 1118 (2), 188

[102]Capillary gas chromatography of higher alkylpolyoxyethylene glycols with an even number of carbon atoms in the alkyl group. Influence of type of derivatizing agent, alcohol chain length and oxyethylene chain length on the retention indices with a linear temperature increase
Komarek K., Minar, J. and Skvarenina, S.; *Journal of Chromatography, A* (1996), 727 (1), 131-138

[103]Capillary gas chromatography-mass spectrometry of lower oxyethylenated aliphatic alcohols
Komarek K., Pitthard, V., Kostrubanicova, E., Skvarenina, S. and Hoffmann, J.; *Journal of Chromatography, A* (1997), 773 (1 + 2), 219-226

[104]Capillary gas chromatography of n-butyl and isobutyl-, n-amyl and isoamyl polyethylene glycol ethers and their derivatives
Komarek K., Richter, P. and Hoffmann, J.; *Journal of Chromatography, A* (1998), 800 (2), 305-315

[105]Determination of non-ionic surfactants of the alcohol polyethoxylate type by means of high temperature gas chromatography and atomic emission detection
Asmussen C. and Stan, H.-J.; *Journal of High Resolution Chromatography* (1998), 21 (11), 597-604

[106]Analysis of a technical poly(ethylene oxide) by online HPLC/¹H-NMR
Pasch H. and Hiller, W.; *Macromolecules* (1996), 29 (20), 6556-6559

[107]Separation of fatty alcohol polyethoxylates by capillary electrophoresis through easy electroosmotic flow control with a quaternary diammonium salt
Sebastiano R., Citterio, A., Righetti, P. G., Simo-Alfonso, E. and Ramis-Ramos, G.; *Journal of Chromatography, A* (2004), 1053 (1-2), 235-239

[108]New Modified Electrodes for the Separate Determination of Polyoxyethylated Nonylphenols
Kulapin A. I., Chernova, R. K. and Kulapina, E. G.; *Journal of Analytical Chemistry (Translation of Zhurnal Analiticheskoi Khimii)* (2002), 57 (7), 638-643

[109]Identification of character impact odorants in coriander and wild coriander leaves using GC-olfactometry and GC x GC-TOFMS
Eyres G., Dufour, J.-P., Halifax, G., Sotheeswaran, S. and Marriott, P. J.; *Developments in Food Science* (2006), 43 (Flavour Science), 197-200

[110]The combination of gas chromatography-olfactometry and multidimensional gas chromatography for the characterization of essential oils
Eyres G., Marriott, P. J. and Dufour, J.-P.; *Journal of Chromatography, A* (2007), 1150 (1-2), 70-77

[111]Composition and chemical polymorphism of the essential oils from Piper lanceaefolium
Mundina M., Vila, R., Tomi, F., Tomas, X., Ciccio, J. F., Adzet, T., Casanova, J. and Canigual, S.; *Biochemical Systematics and Ecology* (2001), 29 (7), 739-748

[112]Variability in essential oil composition of Turkish basil (Ocimum basilicum L.)
Telci I., Bayram, E., Yilmaz, G. and Avci, B.; *Biochemical Systematics and Ecology* (2006), 34 (6), 489-497

[113]Comprehensive two-dimensional GC for the analysis of citrus essential oils
Mondello L., Casilli, A., Tranchida, P. Q., Dugo, P. and Dugo, G.; *Flavour and Fragrance Journal* (2005), 20 (2), 136-140

[114]Use of modern nuclear magnetic resonance spectroscopy in wine analysis: determination of minor compounds
Kosir I. J. and Kidric, J.; *Analytica Chimica Acta* (2002), 458 (1), 77-84

[115]Application of chemometrics to the ¹H NMR spectra of apple juices: discrimination between apple varieties
Belton P. S., Colquhoun, I. J., Kemsley, E. K., Delgadillo, I., Roma, P., Dennis, M. J., Sharman, M., Holmes, E., Nicholson, J. K. and Spraul, M.; *Food Chemistry* (1998), 61 (1-2), 207-213

- [116] **Use of the ^1H nuclear magnetic resonance spectra signals from polyphenols and acids for chemometric characterization of cider apple juices**
Del Campo G., Santos, J. I., Iturriza, N., Berregi, I. and Munduate, A.; *Journal of agricultural and food chemistry* (2006), 54 (8), 3095-3100
- [117] **High-Resolution MAS NMR and Chemometrics: Characterization of the Ripening of Parmigiano Reggiano Cheese**
Shintu L. and Caldarelli, S.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2005), 53 (10), 4026-4031
- [118] **Metabolic profiling, metabolomic and metabonomic procedures for NMR spectroscopy of urine, plasma, serum and tissue extracts**
Beckonert O., Keun, H. C., Ebbels, T. M. D., Bundy, J., Holmes, E., Lindon, J. C. and Nicholson, J. K.; *Nature Protocols* (2007), 2 (11), 2692-2703
- [119] **Synthesis and chemical hydrolysis of surface-active esters**
Stjerdahl M. and Holmberg, K.; *Journal of Surfactants and Detergents* (2003), 6 (4), 311-318
- [120] **Hydrolyzable nonionic surfactants: Stability and physicochemical properties of surfactants containing carbonate, ester, and amide bonds**
Stjerdahl M. and Holmberg, K.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2005), 291 (2), 570-576
- [121] **Hydrolysis and biodegradation studies of surface-active esters**
Stjerdahl M., van Ginkel, C. G. and Holmberg, K.; *Journal of Surfactants and Detergents* (2003), 6 (4), 319-324
- [122] **Environmental aspects of surfactants**
Huber L. and Nitschke, L.; *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (2002), 1 509-536
- [123] **Synthesis and amphiphilic properties of decanoyl esters of tri- and tetraethylene glycol**
Zhu Y., Molinier, V., Queste, S. and Aubry, J.-M.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2007), 312 (2), 397-404
- [124] **Hydrotropic solutions**
Hodgdon T. K. and Kaler, E. W.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (2007), 12 (3), 121-128
- [125] **Unified concept of solubilization in water by hydrotropes and cosolvents**
Bauduin P., Renoncourt, A., Kopf, A., Touraud, D. and Kunz, W.; *the ACS journal of surfaces and colloids* (2005), 21 (15), 6769-6775
- [126] **Hydrotropes**
Matero A.; *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (2002), 1 407-420
- [127] **The aqueous phase behavior of surfactants**
Laughlin R. G., Academic Press, San Diego (1999), Chap. 4, p90
- [128] **Nonionic surfactant mixtures. I. Phase equilibriums in 3,6,9,12-tetraoxadocosanol-water and closed-loop coexistence**
Lang J. C. and Morgan, R. D.; *Journal of Chemical Physics* (1980), 73 (11), 5849-5861
- [129] **NMR studies of surfactants**
Soederman O., Stilbs, P. and Price, W. S.; *Concepts in Magnetic Resonance, Part A* (2004), 23A (2), 121-135
- [130] **Nonionic micelles near the critical point: micellar growth and attractive interaction**
Glatter O., Fritz, G., Lindner, H., Brunner-Popela, J., Mittelbach, R., Strey, R. and Egelhaaf, S. U.; *Langmuir* (2000), 16 (23), 8692-8701
- [131] **Theory of the self-diffusion of water in protein solutions. A new method for studying the hydration and shape of protein molecules**

Wang J. H.; *Journal of the American Chemical Society* (1954), 76 4755-4763

[132]NMR Self-Diffusion Study of Aqueous Solutions of Tetraoxyethylene n-Octyl Ether (C8E4)
Stubenrauch C., Nyden, M., Findenegg, G. H. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1996), 100 (42), 17028-17033

[133]Micelle clusters of octylhydroxyoligo(oxyethylenes)
Zulauf M. and Rosenbusch, J. P.; *Journal of Physical Chemistry* (1983), 87 (5), 856-862

[134]Micellar aggregation and structure of dodecyl heptaethoxylates (C12E7) with different oxyethylene distributions in aqueous media
Jeong J.-B., Yang, S.-R. and Kim, J.-D.; *Langmuir* (2002), 18 (23), 8749-8755

[135]Micellar growth of poly(oxyethylene) nonionic surfactants with increasing temperature: deduction from critical micellization concentration-temperature relationships
Nishikido N.; *Langmuir* (1990), 6 (7), 1225-1228

[136]Nonionic micelles grow with increasing temperature
Lindman B. and Wennerstroem, H.; *Journal of Physical Chemistry* (1991), 95 (15), 6053-6054

[137]Neutron scattering study of micelle structure in isotropic aqueous solutions of poly(oxyethylene) amphiphiles
Zulauf M., Weckstrom, K., Hayter, J. B., Degiorgio, V. and Corti, M.; *Journal of Physical Chemistry* (1985), 89 (15), 3411-3417

[138]Nuclear magnetic resonance technique to distinguish between micelle size changes and secondary aggregation in anionic and nonionic surfactant solutions
Staples E. J. and Tiddy, G. J. T.; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* (1978), 74 (10), 2530-2541

[139]Neutron scattering studies on micelles of dodecyl hexakis(oxyethylene) glycol monoether
Cebula D. J. and Ottewill, R. H.; *Colloid and Polymer Science* (1982), 260 (12), 1118-1120

[140]Nonionic surfactant phase behavior. The effect of CH₃ capping of the terminal OH. Accurate measurements of cloud curves
Conroy J. P., Hall, C., Leng, C. A., Rendall, K., Tiddy, G. J. T., Walsh, J. and Lindblom, G.; *Progress in Colloid & Polymer Science* (1990), 82 (Surfactants Macromol.: Self-Assem. Interfaces Bulk), 253-262

[141]Microscopy, x-ray diffraction, and NMR studies of lyotropic liquid crystal phases in the C22EO6/water system: a new intermediate phase
Funari S. S., Holmes, M. C. and Tiddy, G. J. T.; *Journal of Physical Chemistry* (1992), 96 (26), 11029-11038

[142]Intermediate Lyotropic Liquid Crystal Phases in the C16EO6/Water System
Funari S. S., Holmes, M. C. and Tiddy, G. J. T.; *Journal of Physical Chemistry* (1994), 98 (11), 3015-3023

[143]Investigations into the Phase Behavior of Nonionic Ethoxylated Surfactants Using ²H NMR Spectroscopy
Dimitrova G. T., Tadros, T. F., Luckham, P. F. and Kipps, M. R.; *Langmuir* (1996), 12 (2), 315-318

[144]Interaction of water and oxyethylene groups in lyotropic liquid-crystalline phases of poly(oxyethylene) n-dodecyl ether surfactants studied by deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy
Rendall K. and Tiddy, G. J. T.; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* (1984), 80 (12), 3339-3357

[145]Optical microscopy and nuclear magnetic resonance studies of mesophases formed at compositions between hexagonal and lamellar phases in sodium n-alkanoate + water mixtures and related surfactant systems

Rendall K., Tiddy, G. J. T. and Trevethan, M. A.; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* (1983), 79 (3), 637-649, 631 plate

[146]Dowanol DPnB in water as an example of a solvo-surfactant system: Adsorption and foam properties

Lunkenheimer K., Schroedle, S. and Kunz, W.; *Progress in Colloid & Polymer Science* (2004), 126 14-20

[147]Hydrotropic solutions

Hodgdon T. K. and Kaler, E. W.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (2007), 12 (3), 121-128

[148]Thermodynamic and dynamic properties of micellar aggregates of nonionic surfactants with short hydrophobic tails

Ambrosone L., Costantino, L., D'Errico, G. and Vitagliano, V.; *Journal of Colloid and Interface Science* (1997), 190 (2), 286-293

[149]Molecular aggregations in water-2-butoxyethanol mixtures by ultrasonic and Brillouin light-scattering measurements

D'Arrigo G., Mallamace, F., Micali, N., Paparelli, A. and Vasi, C.; *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics* (1991), 44 (4), 2578-2587

[150]A small-angle neutron scattering study of 2-butoxyethanol/water-d₂ solutions

D'Arrigo G., Teixeira, J., Giordano, R. and Mallamace, F.; *Journal of Chemical Physics* (1991), 95 (4), 2732-2737

[151]Determination of velocity correlation coefficients in aqueous solutions of 2-butoxyethanol by quasi-elastic light scattering, pulsed-gradient FT-NMR, and Rayleigh-Brillouin scattering

Kato T.; *Journal of Physical Chemistry* (1985), 89 (26), 5750-5755

[152]Microstructure in n-alkane-water-electrolyte mixtures with small ethoxylated alcohol amphiphiles

Kilpatrick P. K., Davis, H. T., Scriven, L. E. and Miller, W. G.; *Journal of Colloid and Interface Science* (1987), 118 (1), 270-285

[153]Dynamical effects of supramolecular aggregates in water-butoxyethanol mixtures studied by viscosity measurements

Mallamace F., Micali, N. and D'Arrigo, G.; *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics* (1991), 44 (10), 6652-6658

[154]Aggregation and critical behavior of 2-butoxyethanol in water

Quirion F., Magid, L. J. and Drifford, M.; *Langmuir* (1990), 6 (1), 244-249

[155]Effect of aggregates in bulk and surface properties: surface tension, foam stability, and heat capacities for 2-butoxyethanol + water

Elizalde F., Gracia, J. and Costas, M.; *Journal of Physical Chemistry* (1988), 92 (12), 3565-3568

[156]Small-Angle Neutron Scattering Studies of Aqueous Solutions of Linear Alkanediols and Triols

D'Arrigo G., Giordano, R. and Teixeira, J.; *Langmuir* (2000), 16 (4), 1553-1556

[157]Small-angle neutron scattering studies of aqueous solutions of short-chain amphiphiles

D'Arrigo G., Giordano, R. and Teixeira, J.; *European Physical Journal E: Soft Matter* (2003), 10 (2), 135-142

[158]Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants with short alkyl chains. 1. 1,2-Hexanediol and 1,2,3-octanetriol

Frindi M., Michels, B. and Zana, R.; *Journal of Physical Chemistry* (1991), 95 (12), 4832-4837

[159]Molecular Organization in Hydrotrope Assemblies

Srinivas V., Rodley, G. A., Ravikumar, K., Robinson, W. T., Turnbull, M. M. and Balasubramanian, D.; *Langmuir* (1997), 13 (12), 3235-3239

[160]When Does the Switch from Hydrotrophy to Micellar Behavior Occur?

Srinivas V. and Balasubramanian, D.; *Langmuir* (1998), 14 (23), 6658-6661

[161]Molecular aggregations in water-2-butoxyethanol mixtures by ultrasonic and Brillouin light-scattering measurements

D'Arrigo G., Mallamace, F., Micali, N., Paparelli, A. and Vasi, C.; *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics* (1991), 44 (4), 2578-2587

[162]A small-angle neutron scattering study of 2-butoxyethanol/water-d₂ solutions

D'Arrigo G., Teixeira, J., Giordano, R. and Mallamace, *Journal of Chemical Physics* (1991), 95 (4), 2732-2737

[163]Determination of velocity correlation coefficients in aqueous solutions of 2-butoxyethanol by quasi-elastic light scattering, pulsed-gradient FT-NMR, and Rayleigh-Brillouin scattering

Kato T.; *Journal of Physical Chemistry* (1985), 89 (26), 5750-5755

[164]Calorimetric Study of the Micellization of n-Butoxyethanol in Water

Onori G. and Santucci, A.; *Journal of Physical Chemistry B* (1997), 101 (23), 4662-4666

[165]Aggregation and critical behavior of 2-butoxyethanol in water

Quirion F., Magid, L. J. and Drifford, M.; *Langmuir* (1990), 6 (1), 244-249

[166]Effect of aggregates in bulk and surface properties: surface tension, foam stability, and heat capacities for 2-butoxyethanol + water

Elizalde F., Gracia, J. and Costas, M.; *J. Phys. Chem.* (1988), 92 (12), 3565-3568

[167]Small-angle neutron scattering studies of aqueous solutions of short-chain amphiphiles

D'Arrigo G., Giordano, R. and Teixeira, J.; *European Physical Journal E: Soft Matter* (2003), 10 (2), 135-142

[168]Inversion de phase des émulsions: relation avec le comportement à l'équilibre et détection par rétrodiffusion de lumière.

Pizzino A., Université des Sciences et Technologies de Lille (2008), Thèse

[169]Solution structure of nonionic surfactant microemulsions from nuclear magnetic resonance self-diffusion studies

Nilsson P. G. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1982), 86 (2), 271-279

[170]Microemulsions with nonionic surfactants. 1. Diffusion process of oil molecules

Olsson U., Nagai, K. and Wennerstroem, H.; *Journal of Physical Chemistry* (1988), 92 (23), 6675-6679

[171]Lecithin-based microemulsions: phase behavior and microstructure

Shinoda K., Araki, M., Sadaghiani, A., Khan, A. and Lindman, B.; *Journal of Physical Chemistry* (1991), 95 (2), 989-993

[172]Microemulsions Based on Soybean Phosphatidylcholine and Isopropylmyristate - Effect of Addition of Hydrophilic Surfactants

Von Corswant C., Olsson, C. and Soederman, O.; *Langmuir* (1998), 14 (24), 6864-6870

- [173]Self-diffusion in bicontinuous cubic phases, L3 phases, and microemulsions**
Anderson D. M. and Wennerstroem, H.; *Journal of Physical Chemistry* (1990), 94 (24), 8683-8694
- [174]Weakly to strongly structured mixtures**
Kahlweit M., Strey, R. and Busse, G.; *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* (1993), 47 (6), 4197-4209
- [175]Wetting in water-oil-nonionic amphiphile mixtures**
Aratono M. and Kahlweit, M.; *Journal of Chemical Physics* (1991), 95 (11), 8578-8583
- [176]Tricritical Points and Wetting -> Nonwetting Transitions in Nonionic Microemulsions**
Kahlweit M. and Busse, G.; *Journal of Physical Chemistry B* (2000), 104 (20), 4939-4943
- [177]Small angle neutron scattering near the wetting transition: discrimination of microemulsions from weakly structured mixtures**
Gradzielski M., Langevin, D., Sottmann, T. and Strey, R.; *Journal of Chemical Physics* (1996), 104 (10), 3782-3787
- [178]Molecular self-diffusion in n-alkane-brine mixtures with small ethoxylated alcohols**
Bodet J. F., Davis, H. T., Scriven, L. E. and Miller, W. G.; *Langmuir* (1988), 4 (2), 455-458
- [179]Role of Betaine as Foam Booster in the Presence of Silicone Oil Drops**
Basheva E. S., Ganchev, D., Denkov, N. D., Kasuga, K., Satoh, N. and Tsujii, K.; *Langmuir* (2000), 16 (3), 1000-1013
- [180]Foam Boosting by Amphiphilic Molecules in the Presence of Silicone Oil**
Basheva E. S., Stoyanov, S., Denkov, N. D., Kasuga, K., Satoh, N. and Tsujii, K.; *Langmuir* (2001), 17 (4), 969-979
- [181]Relationship of structure to properties of surfactants. 13. Surface and thermodynamic properties of some oxyethylenated sulfates and sulfonates**
Dahanayake M., Cohen, A. W. and Rosen, M. J.; *Journal of Physical Chemistry* (1986), 90 (11), 2413-2418
- [182]Adsorption of sodium lauryl ether sulfate on liposomes by a fluorescent probe. Effect of the ethylene oxide groups**
Cocera M., Lopez, O., Estelrich, J., Parra, J. L. and de la Maza, A.; *Langmuir* (2002), 18 (21), 8250-8254
- [183]Mixed Solutions of Anionic and Zwitterionic Surfactant (Betaine): Surface-Tension Isotherms, Adsorption, and Relaxation Kinetics**
Danov K. D., Kralchevska, S. D., Kralchevsky, P. A., Ananthapadmanabhan, K. P. and Lips, A.; *Langmuir* (2004), 20 (13), 5445-5453
- [184]Synergistic Sphere-to-Rod Micelle Transition in Mixed Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Cocoamidopropyl Betaine**
Christov N. C., Denkov, N. D., Kralchevsky, P. A., Ananthapadmanabhan, K. P. and Lips, A.; *Langmuir* (2004), 20 (3), 565-571
- [185]Small-angle neutron-scattering study of alkyl polyoxyethylene sulfate micelles. Effect of the number of polyoxyethylene groups on n-dodecyl polyoxyethylene sulfate in deuterium oxide/water mixtures at 25 DegC**
Triolo R., Caponetti, E. and Graziano, V.; *Journal of Physical Chemistry* (1985), 89 (26), 5743-5749
- [186]Investigation of Mixing in Binary Surfactant Solutions by Surface Tension and Neutron Reflection: Strongly Interacting Anionic/Zwitterionic Mixtures**
Hines J. D., Thomas, R. K., Garrett, P. R., Rennie, G. K. and Penfold, J.; *Journal of Physical Chemistry B* (1998), 102 (44), 8834-8846

- [187]**Nonideal multicomponent mixed micelle model**
Holland P. M. and Rubingh, D. N.; *Journal of Physical Chemistry* (1983), 87 (11), 1984-1990
- [188]**Nonideal mixed micellar solutions**
Holland P. M.; *Advances in Colloid and Interface Science* (1986), 26 (2-4), 111-129
- [189]**Thermodynamics of mixed micelles: Determination of the aggregate composition**
Letellier P., Mayaffre, A. and Turmine, M.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2008), 327 (1), 186-190
- [190]**Prediction of Critical Micelle Concentrations and Synergism of Binary Surfactant Mixtures Containing Zwitterionic Surfactants**
Shiloach A. and Blankschtein, D.; *Langmuir* (1997), 13 (15), 3968-3981
- [191]**Prediction of Equilibrium Surface Tension and Surface Adsorption of Aqueous Surfactant Mixtures Containing Zwitterionic Surfactants**
Mulqueen M. and Blankschtein, D.; *Langmuir* (2000), 16 (20), 7640-7654
- [192]**Properties of polyethylene glycol (23) lauryl ether with cetyltrimethylammonium bromide in mixed aqueous solutions studied by self-diffusion coefficient NMR**
Gao H., Zhu, R., Yang, X., Mao, S., Zhao, S., Yu, J. and Du, Y.; *Journal of Colloid and Interface Science* (2004), 273 (2), 626-631
- [193]**Mixed micelles of cationic-nonionic surfactants: NMR self-diffusion studies of Triton X-100 and cetyltrimethylammonium bromide in aqueous solution**
Fang X. W., Zhao, S., Mao, S. Z., Yu, J. Y. and Du, Y. R.; *Colloid and Polymer Science* (2003), 281 (5), 455-460
- [194]**Synergism in binary mixtures of surfactants. III. Betaine-containing systems**
Rosen M. J. and Zhu, B.; *Journal of Colloid and Interface Science* (1984), 99 (2), 427-434
- [195]**Interactions between betaine-type zwitterionic and anionic surfactants in mixed micelles**
Iwasaki T., Ogawa, M., Esumi, K. and Meguro, K.; *Langmuir* (1991), 7 (1), 30-35
- [196]**Simultaneous analysis of anionic, amphoteric, nonionic and cationic surfactant mixtures in shampoo and hair conditioner by RP-HPLC/ELSD and LC/MS**
Im S. H., Jeong, Y. H. and Ryoo, J. J.; *Analytica Chimica Acta* (2008), 619 (1), 129-136
- [197]**Simultaneous determination of three surfactants and water in shampoo and liquid soap by ATR-FTIR**
Carolei L. and Gutz, I. G. R.; *Talanta* (2005), 66 (1), 118-124
- [198]**Quantification of perfume compounds in shampoo using solid-phase microextraction**
Chen Y., Begnaud, F., Chaintreau, A. and Pawliszyn, J.; *Flavour and Fragrance Journal* (2006), 21 (5), 822-832
- [199]**Flow injection analysis of zinc pyrithione in hair care products on a cobalt phthalocyanine modified screen-printed carbon electrode**
Shih Y., Zen, J.-M., Kumar, A. S. and Chen, P.-Y.; *Talanta* (2004), 62 (5), 912-917
- [200]**Validation of an HPLC method on short columns to assay ketoconazole and formaldehyde in shampoo**
Nguyen Minh Nguyet A., Tallieu, L., Plaizier-Vercammen, J., Massart, D. L. and Vander Heyden, Y.; *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* (2003), 32 (1), 1-19
- [201]**Pulsed field gradient magic angle spinning NMR self-diffusion measurements in liquids**
Viel S., Ziarelli, F., Pages, G., Carrara, C. and Caldarelli, S.; *Journal of Magnetic Resonance* (2008), 190 (1), 113-123

Liste des Figures

Figure 1 : Quatre échelles d'observation des produits formulés ^[1]	13
Figure I.1 : Principales organisations structurales des tensioactifs en milieux aqueux, seules les phases directes sont représentées.....	22
Figure I.2 : Transitions de phases observées quand la concentration en tensioactif augmente, en fonction de la forme des micelles en solutions d'après la référence [7]	22
Figure I.3 : Diagramme de phase hypothétique d'un système Tensioactif / Eau (redessiné à partir de la référence [8]).....	23
Figure I.4 : Diagramme de phase pseudo-ternaire d'une microémulsion et représentation schématique des phases constituantes	24
Figure I.5 : Représentation schématique d'une dispersion huile dans eau (émulsion directe) et eau dans huile (émulsion indirecte), stabilisée par des tensioactifs.....	25
Figure I.6 : Marché européen des tensioactifs par grands secteurs d'application (2002)	27
Figure I.7 : Marché européen des tensioactifs par secteurs d'application, segmentation fine (2002), correspondant à 66% de la totalité du marché	27
Figure I.8 : Structures et odeurs de quelques molécules couramment utilisées en parfumerie ^[14] 30	
Figure I.9 : Nombre de citations relevées sur SCI-FINDER répondant aux mots clés « ² H NMR », « PGSE », « HR-MAS », « LC-NMR + HPLC NMR », « ¹⁹ F », « DOSY », « ²⁹ Si » en fonction des années	33
Figure I.10 : Déplacements chimiques (¹ H) des protons α et des protons terminaux du SDS en fonction de l'inverse de la concentration dans D ₂ O (référence [20]).....	37
Figure I.11 : (A) Spectre proton d'un échantillon de miel dilué 7 fois, (B) Spectre TOCSY 1D du même échantillon de miel avec une excitation sélective sur la proline (*), (C) Spectre TOCSY 1D d'un mélange proline (10 mM), arginine (10 mM) avec une excitation sélective sur la proline (*) (référence [36]).....	39
Figure I.12 : Représentation schématique des différentes espèces existantes dans le mélange de tensioactifs, observées à partir des mesures de déplacements chimiques en RMN du ¹⁹ F en fonction de la concentration (référence [39]).....	40
Figure I.13 : Représentation schématique des interactions observées par NOESY et ROESY	41
Figure I.14 : Carte bidimensionnelle NOESY d'un mélange de 12-8-12 Géminé et d'alkyl D-Maltose (ratio molaire 1:2) et structures des tensioactifs utilisés dans le mélange (référence [45])	42
Figure I.15 : Séquence d'inversion-récupération	43
Figure I.16 : Séquence d'écho de Hahn ^[47]	44
Figure I.17 : (a) Vitesse de relaxation spin-spin (R ₂) en fonction de l'inverse de la concentration de SDS à 40°C (b) Vitesse de relaxation spin-réseau (R ₁) en fonction de l'inverse de la concentration de SDS à 40°C : (+) CH ₃ , (◆) CH _{2β} , (■) CH _{2α} (référence [20]).....	45
Figure I.18 : Mouvement brownien d'une particule microscopique en suspension dans l'eau (D'après un dessin de Jean Perrin)	45
Figure I.19 : a) Séquence PGSE, avec G l'amplitude du gradient, δ sa durée, Δ la durée entre deux pulses gradients. Le déphasage et l'intensité du signal sont représentés en absence (b) ou présence (c) de diffusion (Référence [48])	47
Figure I.20 : (a) Spectres ¹ H obtenus en fonction du gradient appliqué, (b) Intensité du signal en fonction du gradient pour une espèce diffusant à 1,1.10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹ , (c) Intensité du signal en fonction du gradient pour une espèce diffusant à 4,3.10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹	49
Figure I.21 : Séquence STE avec G l'amplitude du gradient, δ sa durée, Δ la durée entre deux pulses gradients	49
Figure I.22 : Séquences LED ^[51] (a) et BP LED ^[52] (b)	50
Figure I.23 : Coefficients de diffusion mesurés pour 3 tensioactifs non-ioniques (LABA = N-dodécylactobionamide, TEDad = tetra (éthylène oxide) dodécyl amide, C ₁₂ -maltose ester = maltose 6'-O-dodecanoate) (référence [54])	52
Figure I.24 : Coefficients de diffusion de l'eau (●), de l'huile (▲) du tensioactif (SDS) (O) et du co-tensioactif (Butanol) (□) en fonction de la salinité de l'échantillon, mesurés par ¹ H PGSE (référence [72]).....	55
Figure I.25 : Carte DOSY d'un mélange de deux tensioactifs non-ioniques de types alcools polyéthoxylés, le C ₄ E ₁ et le C ₁₀ E ₆ , réalisée dans CDCl ₃	56
Figure I. 26 : Carte DOSY d'une matrice alimentaire dans laquelle a été incorporé du linalool (référence [79]).....	57
Figure I.27 : <i>Splittings</i> quadripolaires mesurés pour différentes compositions (γ = fraction massique en tensioactif) du système C ₁₀ E ₄ / D ₂ O en fonction de la température.....	59

Figure I.28: Spectres ^2H d'un échantillon de $\text{C}_{10}\text{E}_4/(\text{PEP5}/\text{PEO5})/\text{D}_2\text{O}$ en fonction de l'angle θ . La réduction de 50% de $\Delta\nu$ pour l'échantillon à 90° par rapport à celui obtenu à 0° met en évidence une structure hexagonale	59
Figure I.29 : Spectres ^1H d'un mélange d'alkyl éthers sulfates et d'alkyle bétaïnes dans D_2O en fonction du pourcentage massique de tensioactifs. Les six premiers spectres ont été réalisés en liquide, le 7 ^{ème} spectre correspond à un spectre ^1H enregistré en HR-MAS. (référence [88]).....	61
Figure II.1 : Nomenclature utilisée pour l'étude des C_iE_j	67
Figure II.2. : Attribution des spectres (a) ^1H et (b) ^{13}C du C_{12}E_6 (CDCl_3)	69
Figure II.3 : Spectres ^1H des mélanges A, B et C présentés dans le tableau II.2. Les spectres ont tous été intégrés de façon similaire en fixant la valeur d'intégration du CH_3 noté \square à 3	70
Figure II.4.a : Evolution des spectres ^1H dans la zone 3,40-3,60 ppm pour des mélanges avec des E_j croissants	71
Figure II.4.b : Evolution des spectres ^1H dans la zone 3,40-3,60 ppm pour des mélanges avec des E_j décroissants	71
Figure II.5.a : Région 70,0-73,0 ppm des spectres ^{13}C des mélanges A et B avec l'attribution des carbones	73
Figure II.5.b : Région 61,5-61,8 ppm des spectres ^{13}C des mélanges A et B avec l'attribution des carbones	73
Figure II.5.c : Région 13,5-35,0 ppm des spectres ^{13}C des mélanges A et B avec l'attribution des carbones	74
Figure II.6 : Variation des déplacements chimiques ^{13}C , en fonction du nombre de carbone des alcools étudiés, par rapport à l'octanol choisi comme référence	75
Figure II.7 : Régions des carbones Ω et $\omega-2$ des spectres ^{13}C du mélange C dont la composition est donnée dans le tableau II.2	76
Figure II.8 : Droite de corrélations représentant les valeurs expérimentales obtenues par RMN en fonction des valeurs théoriques données dans le tableau II.3	77
Figure II.9 : Spectre ^{13}C d'un mélange C_{10}E_0 , C_{10}E_3 , C_{10}E_4 et C_{10}E_6 . Les annotations E_0 et E_i correspondent aux alcools libres et aux alcools éthoxylés respectivement.	77
Figure II.10 : Spectre ^{13}C du Brij 30 dans CDCl_3 avec agrandissements des zones correspondant aux carbones Ω et $\omega-2$	79
Figure II.11 : Distribution en oxyde d'éthylène, déterminée à partir du spectre ^{13}C du Brij 30 et exprimée en pourcentage molaire	80
Figure II.12 : Droite de corrélation représentant les valeurs obtenues par RMN en fonction des valeurs obtenues par chromatographie gazeuse.....	81
Figure II.13 : Distributions en éthoxylats des Bétel de grade <i>narrow-range</i> (a) et de grade <i>broad-range</i> (b)	82
Figure II.14 : Carte HSQC-DEPT du Bétel de grade <i>narrow-range</i>	84
Figure II.15 : Carte HSQC-TOCSY du Bétel de grade <i>narrow-range</i>	84
Figure II.16 : Spectre DEPT 135 du Bétel de grade <i>narrow-range</i>	85
Figure II.17 : Structures de l'unité isoprène et des terpènes étudiés	87
Figure II.18 : Spectres ^1H des différents terpènes étudiés	89
Figure II.19 : Superposition des cartes DOSY des différents terpènes étudiés	89
Figure II.20 : Cartes DOSY des mélanges myrcène - β -carotène (a), myrcène - squalène (b), myrcène - caryophyllène (c), myrcène - caryophyllène - squalène (d)	90
Figure II.21 : Carte DOSY du mélange myrcène - caryophyllène - squalène- β -carotène, à faible intensité (a) et forte intensité (b)	91
Figure II.22 : Comparaison des « pseudos » spectres extraits de la carte DOSY du mélange de trois terpènes avec les spectres ^1H des produits purs. Les lignes notées l.107, l.97 et l.85 sont les lignes de la carte DOSY correspondant aux coefficients de diffusion ($1350, 1070$ et $660 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lesquels les extractions ont été réalisées.....	92
Figure II.23 : Comparaison des « pseudos » spectres extraits de la carte DOSY du mélange de quatre terpènes avec les spectres ^1H des produits purs. Les lignes notées l.100, l.95 et l.85 et l.80 sont les lignes de la carte DOSY correspondant aux coefficients de diffusion ($1300, 1010, 640$ et $520 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) pour lesquels les extractions ont été réalisées.	92
Figure II.24: Origine des échantillons fournis par la société DRT.....	93
Figure II.25.a : Spectres ^1H de l'essence de térébenthine, de l' α et du β -pinène enregistrés dans CDCl_3	95
Figure II.25.b : Spectres ^{13}C de l'essence de térébenthine, de l' α et du β -pinène enregistrés dans CDCl_3	95
Figure II.26 : Carte DOSY de l'essence de térébenthine enregistrée dans CDCl_3	96
Figure II.27.a : Spectres ^1H de l'essence de l'huile M, l'huile MSEM et du caryophyllène dans CDCl_3	97
Figure II.27.b : Spectres ^{13}C de l'essence de l'huile M, l'huile MSEM et du caryophyllène dans CDCl_3	97

Figure II.28 : Cartes DOSY des huiles M (a) et MSEM(b), enregistrées dans CDCl ₃	98
Figure II.29 : Spectres (a) ¹ H et(b) ¹³ C de la colophane de gemme enregistrés dans CDCl ₃	99
Figure II.30 : Carte DOSY de la colophane de gemme enregistrée dans CDCl ₃	99
Figure II.31 : Structure et spectres ¹ H (a) et ¹³ C (b) du limonène réalisés dans CD ₃ OD	102
Figure II.32 : Spectres ¹ H (a) et ¹³ C (b) du limonène oxydé par photosensibilisation (oxygène singulet), enregistrés dans CD ₃ OD	103
Figure II.33 : Structures des 6 hydroperoxydes résultant de la photooxydation sensibilisée du limonène.....	104
Figure II.34 : Structures des hydroperoxydes identifiés avec leur spectre TOCSY sélectif associé, les spectres ont été enregistrés dans le méthanol deutéré, les flèches indiquent les signaux sélectivement irradiés.....	105
Figure II.35 : Spectres ¹ H réalisés dans CD ₃ OD, du limonène (a), du limonène après 6 heures d'irradiation <i>full-spectrum</i> (b) et du limonène photosensibilisé (c).....	107
Figure II.36 : Spectres ¹ H enregistrés toutes les heures pendant l'irradiation UV <i>full-spectrum</i> du limonène.....	108
Figure II.37 : Profil cinétique de quatre zones spécifiques, notées a, b, c et d sur le spectre ¹ H de la figure II.36 au cours de l'irradiation <i>full-spectrum</i> du limonène	109
Figure II.38 : Représentation des individus (ou <i>scores</i>) suivant les composantes principales CP1 et CP2 après l'ACP issue des spectres RMN ¹ H de l'échantillon de limonène irradié en fonction du temps.....	111
Figure II.39 : Première projection des variables.....	112
Figure II.40.a : Comparaison de la première projection des variables et du spectre RMN ¹ H du limonène.....	112
Figure II.40.b : Agrandissements de deux zones (7,15-7,25 ppm et 2,05-2,20 ppm) des spectres ¹ H suite au repérage par la première projection des variables.....	113
Figure II.40.c : Pics correspondants à la disparition du limonène et de ses impuretés	113
Figure II.41.a : Extraction des données RMN correspondant à la partie positive des intensités de la première projection des variables	114
Figure II.41.b : Agrandissements de deux zones (6,10-6,30 ppm et 3,45-3,80 ppm) des spectres ¹ H correspondant à l'apparition de produits stables	114
Figure II.42.a : Extraction des données RMN correspondant à la partie négative de la deuxième projection des variables.....	115
Figure II.42.b : Agrandissements de deux zones (7,05-7,15 ppm et 5,65-5,95 ppm) des spectres ¹ H correspondant à des intermédiaires d'oxydation instables	115
Figure II.43 : Spectre ¹ H et attribution des protons du C ₉ COE ₄	117
Figure II.44 : Spectres ¹ H du C ₉ COE ₄ totalement hydrolysé, partiellement hydrolysé et non hydrolysé. Les zones encadrées correspondent aux signaux qui évoluent au cours de la réaction d'hydrolyse	119
Figure II.45.a : Evolution du % de C ₉ COE ₄ consommé et d'acide formé au cours du temps pour un échantillon à 0,7 mM, étudié à 10,4 °C et pD =12,4	120
Figure II.45.b : Ln (A/A ₀) en fonction du temps conduisant à une droite caractéristique d'une réaction d'ordre 1	120
Figure II.46 : Evolution de la concentration du C ₉ COE ₄ en fonction du temps au cours de l'hydrolyse, pour 4 échantillons à des concentrations inférieures à la CMC et évalués dans des conditions de températures et de pD différentes	120
Figure II.47 : Chrommatogramme obtenu pour le Brij 30 commercial.....	126
Figure II.48 : Evolution de la réponse FID en fonction du nombre d'éthoxylats pour des C _i E _j de longueurs C ₁₀	126

Figure III.1 : Diagramme de phase du (a) C ₁₀ E ₄ (redessiné à partir de la référence [127]) et du (b) C ₉ COE ₄ (redessiné à partir de la référence [123]). Sur les deux diagrammes, L ₁ et L ₂ représentent des phases isotropes, L _α , une phase lamellaire et H _{ex} une phase hexagonale. Pour le C ₉ COE ₄ les transitions de phases ont été déterminées par microscopie en lumière polarisée et observations visuelles et les lignes pointillées représentent les zones où L _α et L ₂ se superposent. Les zones grisées indiquent les zones étudiées par RMN. Les flèches indiquent les fractions massiques et les gammes de températures où les mesures à l'approche du point de trouble ont été réalisées.	137
Figure III.2 : Spectres ¹ H du C ₉ COE ₄ et du C ₁₀ E ₄ dans D ₂ O à 9,8.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ et 12,8.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , respectivement, enregistrés à 10,5 °C, le TSPD ₄ a été utilisé comme référence à 0 ppm.....	139
Figure III.3 : Variation des déplacements chimiques des protons α du C ₉ COE ₄ et du C ₁₀ E ₄ en fonction de la concentration dans D ₂ O à 10,5 °C (a) courbe complète (b) zoom sur une gamme de concentration de 0,1 à 10.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ avec les tangentes à la courbe permettant une détermination graphique de la CMC.....	140
Figure III.4 : Evolution des coefficients de diffusion du C ₉ COE ₄ et du C ₁₀ E ₄ en fonction de la concentration, mesurés à 10.5 °C. (a) courbe complète réalisée sur des gammes de	

concentrations de 0,1 à 600,0.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , les pointillés représentent les modélisations des courbes de diffusion ; (b) zoom sur une gamme de concentration de 0,1 à 10,0.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ avec les tangentes aux courbes permettant la détection des CMC.	141
Figure III.5 : Comparaison des coefficients de diffusion observés, D _{obs} , et théoriques, D _{theo} à 10,5 °C. D _{theo} est calculé avec l'équation III.1 en prenant R _h = 34,7 Å et R _h = 32,2 Å pour C ₉ COE ₄ (a) et C ₁₀ E ₄ (b).....	144
Figure III.6 : Evolution des coefficients de diffusion du C ₉ COE ₄ (a) et du C ₁₀ E ₄ (b) mesurés en fonction de la température à l'approche du point de trouble pour quatre compositions massiques.	146
Figure III.7 : Evolution des largeurs à mi-hauteur mesurées sur le signal noté γ du C ₉ COE ₄ (a) et du C ₁₀ E ₄ (b) en fonction de la température à l'approche du point de trouble pour quatre compositions massiques	147
Figure III.8 : Evolution des spectres RMN du deutérium du système C ₉ COE ₄ / D ₂ O de composition γ = 0,70 en fonction de la température	149
Figure III.9 : Diagramme de phase du C ₉ COE ₄ dans D ₂ O obtenu par RMN ² H dans la région γ = 0,50 – 0,90, cercles noirs : phase liquide; cercles gris : région biphasique ; cercles blancs : phase lamellaire. L ₁ et L ₂ sont deux phases liquides avec des micelles directes et inverses, L _□ est une phase lamellaire	150
Figure III.10 : Valeurs de <i>splittings</i> quadripolaires (Δν, Hz) mesurées en fonction de la température et à différentes compositions en (a) C ₉ COE ₄ et (b) C ₁₀ E ₄ . (Les lignes ont été tracées pour servir de guide pour l'observation)	151
Figure III.11 : Spectres ¹ H des trois hydrotropes étudiés avec leur structure chimique, enregistrés dans D ₂ O.	155
Figure III.12 : Evolution des coefficients de diffusion du C ₉ COE ₄ , C ₁₀ E ₄ et du C ₃ COE ₁ en fonction de la concentration, mesurés à 10,5 °C dans D ₂ O	156
Figure III.13 : Evolution des coefficients de diffusion de C ₃ COE ₁ , C ₃ E ₁ et de C ₄ E ₁ (a) et de C ₅ GLYC ₁ et de C ₄ E ₁ (b) en fonction de la fraction molaire dans D ₂ O, mesurés à 10,5 °C.	157
Figure III.14 : Diagramme de phase de type Δ du système C ₁₀ E ₄ / phase aqueuse NaCl 10 ⁻² M / n-octane à T = 25,0 °C (redessiné à partir de la référence [168]).....	161
Figure III.15 : Carte DOSY de l'échantillon N°1 de composition massique 45,6% / 8,3 % / 46 ,1% pour le système C ₁₀ E ₄ / (H ₂ O/D ₂ O) / n-octane à 25,0 °C.....	162
Figure III.16 : Evolution des coefficients de diffusion des trois espèces (H ₂ O/D ₂ O), n-octane et C ₁₀ E ₄ en fonction de la proportion d'eau dans le mélange avec une fraction C ₁₀ E ₄ / n-octane de 50/50 à 25,0 °C, 30,0 °C et 40,0 °C	163
Figure III.17 : Evolution des coefficients de diffusion réduits (D/D ⁰) des trois espèces (H ₂ O/D ₂ O), n-octane et C ₁₀ E ₄ en fonction de la proportion d'eau dans le mélange avec une fraction C ₁₀ E ₄ /n-octane de 50 /50 à 25 °C, 30 °C et 40 °C.....	164
Figure III.18 : Evolution du <i>splitting</i> quadripolaire (Δν), mesuré pour les échantillons de type lamellaires à 25,0 °C (échantillons répertoriés 3 à 9 dans le tableau III.8).....	165
Figure III.19 : Diagramme de phase de type <i>fish</i> du système C ₁₀ E ₄ / NaCl (10 ⁻² M) / n-octane à fw = 0,5. Les points représentent les comportements de phase déterminés expérimentalement, pour la délimitation des zones 2φ, WI, WII, WIII et WIV signalée par des cercles (Redessiné à partir de la référence [168])	165
Figure III.20 : Evolution des coefficients de diffusion des trois espèces (H ₂ O/D ₂ O), n-octane et C ₁₀ E ₄ en fonction de la température dans la région WIV du système C ₁₀ E ₄ / (H ₂ O/D ₂ O) / n-octane, avec fw = 0,5 et un pourcentage massique de C ₁₀ E ₄ égal à 18%	166
Figure III.21 : (a) Evolution des coefficients de diffusion réduits (D/D ⁰) des trois espèces (H ₂ O/D ₂ O), n-octane et C ₁₀ E ₄ en fonction de la température dans la région WIV du système C ₁₀ E ₄ / (H ₂ O/D ₂ O) / n-octane, avec fw = 0,5 et un pourcentage massique de C ₁₀ E ₄ égal à 18% et (b) spectres deutérium correspondants	167
Figure III.22 : Carte DOSY enregistrée à 17 °C pour le système C ₃ COE ₁ / propylbenzene / (H ₂ O/D ₂ O) _{80/20} . Le ratio eau/huile est de 50/50 (m/m) et la proportion de C ₃ COE ₁ de 60% en masse	169
Figure IV.1 : Structures chimiques du SLES et du CAPB.....	182
Figure IV.2 : Spectres ¹ H du C ₁₂ E ₁ SO ₄ H, du SDS, du « SLES » commercial enregistrés dans D ₂ O à 1 % en masse, avec l'attribution des protons	183
Figure IV.3 : Spectre ¹ H du « SLES » commercial enregistré dans D ₂ O à 10 % massique avec un zoom sur l'acide citrique	184
Figure IV.4 : Spectre ¹ H du « CAPB » commercial dans D ₂ O à 1% masse, avec l'attribution des protons suivant la numérotation de la figure IV.1.....	185
Figure IV.5 : Spectres ¹ H du « SLES » commercial dans la pyridine d ₅ , le DMSO deutéré, le CD ₃ OD et D ₂ O.....	186
Figure IV.6 : Spectres (a) ¹ H et (b) ¹³ C du « SLES » commercial enregistré dans la pyridine d ₅ à 20 °C, avec l'attribution des différents protons et carbones.....	187

Figure IV.7 : Spectre ^{13}C du « CAPB » enregistré dans CD_3OD à 25°C (a) zone de 12 à 40 ppm (b) zone de 40 à 190 ppm.....	189
Figure IV.8 : Evolution des coefficients de diffusion du SLES et du SDS (a) et du CAPB (b) en fonction de la concentration totale de chaque tensioactif commercial dans D_2O à 25 °C. Pour le SLES commercial les coefficients distinctifs des deux tensioactifs SDS et SLES, présents dans le mélange ont été relevés. Les tangentes aux courbes ont permis la mesure de la CMC. Sur la figure (b), les pointillés correspondent à la modélisation de la courbe de diffusion par l'équation IV.2 sur une gamme de concentration allant jusqu'à $13.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	190
Figure IV.9 : Carte DOSY du mélange « CAPB » / « SLES » : 1/1 en masse avant (a) et après (b) la CMC. La figure (a) été obtenue pour une concentration voisine de la CMC, à $0,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et la figure (b) correspond à un mélange à $260.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	195
Figure IV.10 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la concentration totale en tensioactif dans D_2O , à 25 °C pour un mélange « SLES » / « CAPB » : 1/1 en masse	195
Figure IV.11 : Evolution du rayon apparent des micelles mixtes « SLES » commercial / CAPB commercial en fonction de la concentration totale en tensioactif sur une gamme de concentration de $10.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $260.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein et des coefficients de diffusion mesurés dans D_2O à 25 °C.....	196
Figure IV.12 : Evolution des coefficients de diffusion (a) et des rayons hydrodynamiques apparents (b) des micelles mixtes dans des solutions « SLES » / « CAPB » où le pourcentage total de tensioactif est fixé à 10% en masse et avec une fraction massique de « CAPB » dans le mélange variant de 0 à 1. Les mesures de D ont été réalisées par RMN de diffusion dans D_2O et les calculs de r_h en appliquant l'équation de Stokes-Einstein.	197
Figure IV.13 : Evolution des coefficients de diffusion en fonction du pourcentage massique de NaCl dans la solution « SLES » / D_2O (10% massique)	198
Figure IV.14.a : Spectres ^1H , entre -1,0 et 5,5 ppm, de l'échantillon de shampooing enregistré pur avec un capillaire, dilué dans D_2O , dans CDCl_3 et dans l'acétone d_6	201
Figure IV.14.b : Spectres ^1H , entre 4,0 et 10,0 ppm, de l'échantillon de shampooing enregistré pur avec un capillaire, dilué dans D_2O , dans CDCl_3 et dans l'acétone d_6 et dont les intensités ont été multipliées par 10 par comparaison avec la zone aliphatique présentée en figure IV.14.a	202
Figure IV.16 : Comparaison des spectres ^1H du shampooing pur enregistrés avec une sonde classique et une sonde HR-MAS avec différents rotors et à différentes vitesses de rotation. Le spectre réalisé dans le rotor de 12 μL a été enregistré avec une présaturation du signal d'eau pour une meilleure sensibilité.	206
Figure IV.17 : Carte DOSY du shampooing enregistrée sur une sonde HR-MAS, dans un rotor de 50 μL avec une vitesse de 6000 Hz à 21,0 °C.	207
Figure IV.18 : Matériels utilisés pour la préparation d'échantillons HR-MAS	212
Figure C.1 : Distributions en éthoxylats de tensioactifs de type $\text{C}_{9-11}\text{E}_4$ de grade <i>narrow-range</i> et <i>broad-range</i> , déterminées par RMN ^{13}C	215
Figure C.2 : Diagramme de phase du C_9COE_4 dans la zone $\gamma = 0,5-0,9$, avec la distinction des zones lamellaire (en bleu), biphasique (verte), et liquide (rouge), déterminé par RMN ^2H	217
Figure C.3 : Courbes de diffusion de deux tensioactifs vrais (C_9COE_4 et C_{10}E_4) et d'un tensioactif à chaîne courte (C_3COE_1) en fonction de la concentration dans D_2O	217
Figure C.4 : Cartes DOSY représentatives de mélanges 1/1 en masse de « SLES » et « CAPB » commerciaux avant (a) et après (b) la CMC. Les taches dans un premier temps dispersées et caractéristiques du poids moléculaire de chaque tensioactif, se retrouvent alignées après la CMC, indiquant une co-micellisation de ces derniers.	218

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Matières premières les plus couramment rencontrées dans les formules classiques [2-5]	20
Tableau I.2 : Caractéristiques relatives aux microémulsions, émulsions, et émulsions multiples	26
Tableau I.3 : Exemples de tensioactifs appartenant aux quatre classes anionique, non-ionique, cationique et amphotère	28
Tableau I.4 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 (Statistiques CESIO, 1999 et Dolkemeyer, 2000) ^[13]	29
Tableau I.5 : Informations extraites des corrélations scalaires bidimensionnelles classiques	35
Tableau I.6 : Valeurs représentatives de quelques coefficients de diffusion à 25 °C ^[49]	51
Tableau I.7 : Profils des spectres RMN ² H de l'eau deutérée dans le cas d'un milieu isotrope, d'un milieu non isotrope et lors de la coexistence de deux phases isotrope et anisotrope	58
Tableau II.1 : Régions du spectre ¹ H des C _i E _j à intégrer et nombres de protons à diviser pour obtenir les valeurs moyennes C _i et E _j . Ces valeurs sont valables pour des spectres enregistrés dans CDCl ₃ , le pic du solvant a servi de référence en déplacement chimique.	69
Tableau II.2 : Compositions de trois mélanges de C _i E _j monodisperses sélectionnés, avec les valeurs moyennes théoriques et expérimentales C _i et E _j	70
Tableau II.3 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des distributions en éthoxylats et en longueurs de chaînes pour le mélange C	77
Tableau II.4 : Déplacements chimiques obtenus en proton et carbone pour les polyoxydes d'éthylène libres E ₂ , E ₃ et E ₄ dans CDCl ₃	78
Tableau II.5 : Informations extraites des spectres ¹ H et ¹³ C pour l'étude de mélange de C _i E _j	78
Tableau II.6 : Distributions en oxydes d'éthylène et en longueurs de chaînes du Brij 30 obtenues par chromatographie gazeuse et par RMN ¹³ C	81
Tableau II.7 : Caractéristiques des composés terpéniques « purs » étudiés. Les valeurs de D ont été déterminées sur les cartes DOSY présentées dans la suite de ce chapitre.	88
Tableau II.8 : Pourcentages molaires calculés par intégration sur le spectre ¹ H des différents hydroperoxydes identifiés	105
Tableau II.9 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les cinq conditions d'étude de l'hydrolyse du C ₉ COE ₄	119
Tableau II.10 : Données cinétiques de l'hydrolyse du C ₉ COE ₄ dans D ₂ O, réalisée sous différentes conditions de concentrations, températures et pD	121
Tableau II.11 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des cartes DOSY des terpènes et échantillons de la DRT	127
Tableau II.12 : Déplacements chimiques ¹ H et ¹³ C des hydroperoxydes 1 (a) et 1' (b).	128
Tableau II.13 : Déplacements chimiques ¹ H et ¹³ C des hydroperoxydes 2 (a) et 2' (b)	129
Tableau II.14 : Déplacements chimiques ¹ H et ¹³ C des hydroperoxydes 3 (a) et 3' (b)	129
Tableau II.15 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des spectres proton utilisés pour le suivi cinétique de l'hydrolyse du C ₉ COE ₄ sous différentes conditions	130
*les séquences zgpr sont des séquences permettant la présaturation du signal d'eau, signal très important lorsque l'on travaille à faible concentration.	131
Tableau III.1 : Coefficients de diffusion micellaire (D _{mic}), coefficients de diffusion (D _{libre}) des molécules libres, et CMC obtenus par modélisation par l'équation III.3 des courbes de diffusion enregistrées	142
Tableau III.2 : Valeurs de CMC du C ₉ COE ₄ et du C ₁₀ E ₄ obtenues par différentes techniques et à différentes températures	142
^a données déterminées à partir du fit de la courbe D _{obs} = F(C) dans D ₂ O	142
^b données déterminées par détermination graphique sur la courbe δ = F(C) dans D ₂ O	142
^c données obtenues par mesure de tension de surface dans H ₂ O (Référence ^[123] et données non publiées)	142
Tableau III.3 : Valeurs des coefficients de diffusion des micelles (D _{mic}), des molécules libres (D _{libre}) et du rayon hydrodynamique (r _h) pour le C ₉ COE ₄ et le C ₁₀ E ₄ , obtenues à partir de la modélisation des courbes de diffusion et l'application de l'équation de Stokes-Einstein	143
Tableau III.4 : Comparaison des tailles et formes de micelles de différents tensioactifs décrits dans la littérature. QENS = Quasi Elastic Neutron Scattering; QELS = Quasi Elastic Light Scattering; SANS = Small Angle Neutron Scattering; DLS = Diffusion Light Scattering.	145
Tableau III.5 : Comparaison des températures de transition de phase du C ₉ COE ₄ obtenues par RMN ² H (dans D ₂ O) et par microscopie en lumière polarisée et observations visuelles (dans H ₂ O)	151
Tableau III.6 : Données extraites de la littérature concernant le comportement d'agrégation du (C ₄ E ₁) dans l'eau à 25,0 °C	158

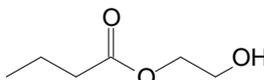
Tableau III.7 : Composition massique des échantillons étudiés le long de la ligne de dilution et allures des phases observées au trois températures étudiées	162
Tableau III.8 : Coefficients de diffusion observés (D) et réduits (D/D ⁰) des différentes espèces dans la région WIV. Les coefficients D ⁰ ont été mesurés dans le mélange H ₂ O/D ₂ O _{80/20} pur, l'octane et la propylbenzène (C ₃ benz) purs et pour des solutions de tensioactifs à 0,01 % dans H ₂ O/D ₂ O _{80/20} , concentration à laquelle ils ne sont pas associés. Toutes les mesures ont été enregistrées à 17,0 °C	169
Tableau III.9 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des expériences de diffusion des systèmes binaires et ternaires	173
Tableau IV.1 : Formule du shampooing étudié, fournie par la société SARBEC, *INCI = International Cosmetic Ingredient	181
Tableau IV.2 : Solubilité du « SLES » et du CAPB dans différents solvants protonés	185
Tableau IV.3 : Pourcentages molaires des différents groupements éthoxylats présents dans le SLES commercial et mesurés par intégration des signaux correspondant sur le spectre ¹³ C, enregistré dans la pyridine d ₅ à 20 °C	188
Tableau IV.4 : Compositions des échantillons de « SLES » et « CAPB » commerciaux déterminées par RMN ¹ H, ¹³ C et corrélations bidimensionnelles	189
Tableau IV.5 : CMC mesurées grâce aux courbes de diffusion et valeurs relevées dans la littérature à 25 °C	192
Tableau IV.6 : Largeurs à mi-hauteur relevées sur le signal à 0 ppm sur les spectres ¹ H du shampooing enregistrés avec une sonde HR-MAS dans des rotors de tailles différentes et à des vitesses de rotation de l'échantillon de 4000 et 6000 Hz.	206
Tableau IV.8 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement des cartes DOSY des tensioactifs commerciaux « SLES » et « CAPB » dans l'eau	211
Tableau IV.9 : Paramètres RMN utilisés pour l'enregistrement de la carte DOSY du shampooing	212}

ANNEXES A

Synthèses des tensioactifs utilisés

(réalisées par l'équipe « Oxydation et Formulation »)

1. Synthèse du butyrate d'éthylène glycol



Butyrate d'éthylène glycol (C₃COE₁)

L'acide butyrique (44 g, 0,5 mol, 1 éq.) est ajouté à une solution à 40% d'hydroxyde de sodium (50 g, 0,5 mol, 1 éq) à 95 °C sous agitation. Après une dissolution totale du sel formé (environ 30 min), le 2-chloroéthanol (48 g, 0,6 mol, 1,2 éq) est ajouté goutte à goutte pendant 1 heure. Le mélange est maintenu à 95 °C au reflux et sous agitation pendant 8 heures. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi, filtré, puis extrait au toluène (100 mL). La phase organique est lavée par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à pH neutre, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du toluène sous pression réduite, un liquide incolore (ou légèrement jaune) est obtenu (28,5 g). Le produit brut est ensuite purifié par distillation. Le système est mené à 5.10⁻² mbar à l'aide d'une pompe à palette. Le produit est distillé au voisinage de 58°C.

Liquide incolore ; Rendement (brut) = 43%

M = 132,2 g/mol ; C₆H₁₂O₃

R_f (dichlorométhane) = 0,5

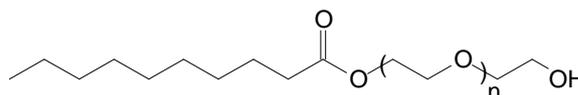
RMN ¹H, 300 MHz, CDCl₃ – 1% TMS :

0,96 (3H, t, J = 7,5 Hz, CH₃) ; 1,67 (2H, sx, J = 7,5 Hz, CH_{2β}) ; 2,34 (2H, t, J = 7,5 Hz, CH_{2α}) ; 2,70 (1H, t, J = 5,8 Hz, -OH) ; 3,81-3,86 (2H, m, CH_{2α}O) ; 4,20-4,23 (2H, m, CH_{2β}O).

RMN ¹³C, 75 MHz, CDCl₃ – 1% TMS :

13,7 (CH₃) ; 18,4-36,1 (2CH₂), 61,3-65,9 (2CH₂O) ; 174,1 (COO).

2. Synthèse du décanoate de tétraéthylène glycol



n = 3, Décanoate de tétraéthylène glycol (C₉COE₄)

Un mélange de tétraéthylène glycol (200 mL, 1,2 mol, 20 éq.) et de pyridine (5 mL, 62 mmol, 1,3 éq.) est refroidi à 0°C par un bain de glace. Parallèlement, le chlorure d'acide décanoïque (10 mL, 48 mmol, 1 éq.) est dissous dans 20 mL d'éther diéthylique, également refroidi à 0°C. La solution de chlorure d'acide est alors ajoutée progressivement au tétraéthylène glycol pendant 1,5 heures sous agitation. A la fin de l'addition, le bain de glace est enlevé et le mélange est agité lentement à

température ambiante pendant 48 heures. Le milieu réactionnel est ensuite extrait à l'acétate d'éthyle (200 mL). La phase organique est lavée d'abord avec une solution saturée de chlorure de sodium (100 mL), puis une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium (100 mL) jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée sous pression réduite. Un liquide incolore est obtenu.

Une distillation sous pression réduite (5.10^{-2} mbar) est effectuée. Le produit final est un liquide incolore, distillé 183 °C).

Liquide incolore ; Rendement (brut) = 87%

M = 348,5 g/mol ; $C_{18}H_{36}O_6$

R_f (dichlorométhane/acétone 50/50) = 0,4

RMN 1H , 200 MHz, $CDCl_3$ – 1% TMS :

0,75-1,00 (3H, m, CH_3) ; 1,10-1,45 (12H, m, $6CH_2$) ; 1,50-1,75 (2H, m, $CH_{2\beta}$) ; 2,33 (2H, t, $J_{CH_{2\alpha}-CH_{2\beta}} = 7,5$ Hz, $CH_{2\alpha}$) ; 2,78 (1H, s, -OH) ; 3,45-3,80 (14H, m, $7CH_2O$) ; 4,15-4,35 (2H, m, $CH_{2\alpha}O$).

RMN ^{13}C , 50 MHz, $CDCl_3$ – 1% TMS :

14,1 (CH_3) ; 22,7-24,9-29,1-29,3-29,3-29,4-31,9 ($7CH_2$) ; 34,2 ($CH_{2\alpha}$) ; 61,7 (CH_2OH) ; 63,3 ($CH_{2\alpha}O$) ; 69,3-70,4-70,6-70,6-70,7-72,5 ($6CH_2O$) ; 173,9 (COO).

HRMS, m/z:

199,2; 349,3 (MH^+); 371,2 (MNa^+).

3. Synthèse du monodécyl éther de tétraéthylène glycol ($C_{10}E_4$)

Le monodécyl éther de tétraéthylène glycol ($C_{10}E_4$) a été synthétisé d'après la méthode développée par Lang et Morgan.^[128] Le tétraéthylène glycol (390,4 g, 2 mol) et une solution de soude à 50% en masse (16 g, 0,2 mol, 0,1 éq) sont chauffés à 100°C pendant 30 minutes sous agitation et avec bullage d'Argon. Le bromodécane (44,1 g, 0,2 mol, 0,1 éq) est ensuite ajouté goutte à goutte à la même température. A la fin de l'addition, le bullage d'Argon est stoppé et remplacé par une baudruche, et la réaction est poursuivie à 100°C pendant 12 heures.

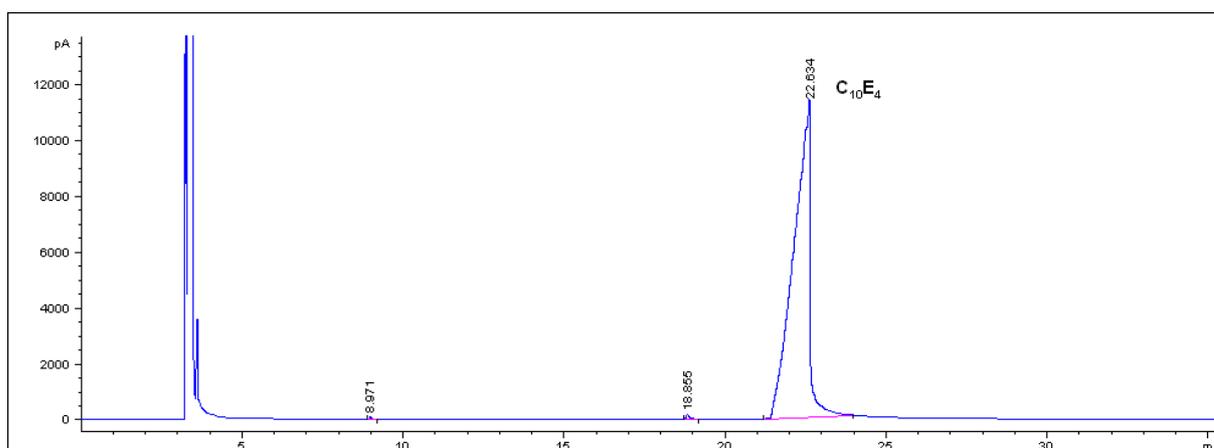
Après refroidissement à température ambiante, le milieu est d'abord extrait au toluène pour éliminer les sels et l'excès de glycol. Après évaporation du toluène sous pression réduite, le résidu est dilué avec un mélange méthanol/eau 3/1 en volume, et extrait avec du pentane pour retirer le diéther formé. La phase aqueuse est récupérée, le méthanol est retiré sous pression réduite et le résidu est extrait au cyclohexane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Un résidu liquide jaune est obtenu, contenant principalement le $C_{10}E_4$ (27,2 g, 0,08 mol, rendement brut 40%).

Le $C_{10}E_4$ pur est obtenu sous forme d'un liquide incolore après distillations répétées sous pression réduite ($T=174^\circ C / P=2,4.10^{-2}$ mb). Le $C_{10}E_4$ pur est ensuite stocké à 5°C sous argon.

Analyse :

La pureté a été déterminée par analyses RMN et GC.

Les analyses par chromatographie en phase gaz ont été réalisées sur un système Agilent 6890N équipé d'une colonne capillaire HP-1 100% diméthylpolysiloxane (60 m x 0,32 mm x 0,25 μ m), avec N₂ comme gaz vecteur et un détecteur FID (ionisation de flamme). Le C₁₀E₄ est injecté à une concentration voisine de 3% massique dans l'éthanol absolu, en mode splitless (volume d'injection : 1 μ L). La température de l'injecteur est de 270 °C. La température du four est maintenue à 70°C pendant 2 min, puis élevée jusqu'à 285 °C à 10 °C/min, et maintenue à cette valeur pendant 15 min. Avec cette méthode, le temps de rétention du C₁₀E₄ est de 22.6 min. Le rapport d'intégration donne une pureté de 99.5%.



Chromatogramme GC du C₁₀E₄ pur (solvant : Ethanol)

La pureté a également été vérifiée en déterminant la température de trouble du composé. En effet, la présence de traces de décanol entraîne une diminution très notable du point de trouble. Le C₁₀E₄ a été distillé jusqu'à obtenir un point de trouble de 20,4 °C à la concentration de 4,6% en masse. (20,56 °C à 2,6% en masse^[128]). C'est la meilleure pureté qui puisse être obtenue avec les techniques disponibles, après au moins trois distillations successives.

Les analyses RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AC à 300,13 MHz pour ¹H et 75,47 MHz en ¹³C. Les spectres RMN ¹H et ¹³C sont donnés dans ce qui suit et détaillés ci-après.

Monodécyl éther de tétraéthylène glycol (C₁₀E₄) : ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0,83 (3H, t, J = 6,8 Hz, CH₃), 1,05-1,40 (14H, m, (CH₂)₇), 1,45-1,65 (2H, m, CH_{2 β}), 2,80-3,00 (~1H, m, -OH), 3,40 (2H, t, J = 6,8 Hz, CH_{2 α}), 3,50-3,80 (16H, m, (CH₂CH₂O)₄). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 14,1 (CH₃), 22,6, 26,0, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,8 (8CH₂), 61,6 (CH_{2 α}), 70,0, 70,3, 70,5, 70,6, 71,5, 72,6 (4(CH₂CH₂O))

ANNEXES B
Publications



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

High resolution NMR for the direct characterisation of complex polyoxyethylated alcohols (C_iE_j) mixtures

Anne-Gaëlle Fournial^{a,b}, Valérie Molinier^c, Gaston Vermeersch^{a,b},
Jean-Marie Aubry^c, Nathalie Azaroual^{a,b,*}

^a Université de Lille 2, Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Physique et d'Application RMN, BP 83, F-59006 LILLE-cedex, France

^b CNRS, UMR 8009, LCOM, Equipe "RMN et Photochimie" BP 83, F-59006 LILLE-cedex, France

^c UMR CNRS 8009, LCOM, Equipe "Oxydation et Formulation", Cité Scientifique, ENSCL, BP 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 January 2008

Received in revised form 21 April 2008

Accepted 9 May 2008

Available online 15 May 2008

Keywords:

¹H and ¹³C NMR

Polyethoxylated surfactants

C_iE_j

Ethoxylate distribution

Alkyl chain distribution

ABSTRACT

High resolution ¹H and ¹³C NMR were used to characterise complex mixtures of industrial polyoxyethylated surfactants of the C_iE_j series. A progressive methodology was applied to analyse mixtures of monodisperse surfactants of increasing complexity, with regard to both the alkyl chain ($i=8-16$) and the polyoxyethylene moiety ($j=1-8$). The techniques were then successfully applied for the characterisation of narrow- and broad-range commercial surfactants and to analyse the widely used Brij 30. It appears that direct high resolution NMR analysis of ethoxylated alcohol mixtures offers simultaneously a good description of the alkyl chain composition as regards to the length distribution and branching, together with an accurate overview of the oxyethylene oligomeric distribution for ethoxylates containing up to eight units. Finally NMR allows to check free alcohol and free polyethylene oxide that may exist in commercial surfactants.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polyoxyethylated alcohols (C_iE_j) are an important class of non-ionic surfactants, both from academic and industrial points of view. They have been extensively studied due to their ability to form microemulsions without the need of co-surfactants, and also because of their sensitivity to temperature. They are currently the most common non-ionic surfactants and are widely used in laundry detergents, dishwashing liquids and hard-surface cleaners [1].

C_iE_j are produced by ethoxylation of primary alcohols under basic catalysis and are obtained as mixtures of compounds with ethoxylation degrees usually ranging from 1 to more than 20 ("broad-range" C_iE_j s). Under controlled catalytic conditions, "narrow-range" C_iE_j s, with a narrower ethoxymer distribution can be obtained. Moreover, depending on the starting alcohol, the final products also present a distribution of carbon chain lengths, with an even and/or odd carbon number, also partially branched if synthetic in origin. Finally, unreacted alcohols are always present in industrial products.

This complex nature of industrial polyethoxylated alcohols has an impact on their physico-chemical properties, hence it is of great interest to characterise the composition of the products under use, and particularly assess with accuracy the amount of unreacted alcohol, since its presence significantly affects the surfactant properties [2,3].

Numerous analytical techniques can be used to characterise both the nature of the alkyl chains and the oligomeric distribution of the oxyethylene moieties. Among them, GC and HPLC are the methods of choice [4]. Until recently NMR has been rarely used as a stand-alone technique to characterise commercial surfactants [5–8].

HPLC enables a good characterisation of the polyoxyethylene chain distribution with a silica or NH_2 column (normal phase chromatography, oligomer by oligomer separation), whereas the different fatty chain lengths can be separated on a C_8 or C_{18} grafted column (reversed-phase chromatography, homologue by homologue separation) [9–12]. However, the eluents used are often complex mixtures and the surfactants studied are either alkylphenol derivatives [13] or previously derivatized ethoxylated alcohols samples since detection is often performed by UV absorption. Direct analysis of underivatized ethoxylated alcohols can be performed by coupling HPLC to refractometric detection, or more conveniently to a mass spectrometer [14,15]. Supercritical fluid chromatography has also been applied to the analysis of alcohol polyethers [16] as well as direct ESI-MS analyses [17,18].

* Corresponding author at: Université de Lille 2, Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Physique et d'Application RMN, BP 83, F-59006 LILLE-cedex, France.
Tel.: +33 3 20 96 40 14.

E-mail address: nathalie.azaroual@univ-lille2.fr (N. Azaroual).

GC analyses permit the separation of a mixture of ethoxylated samples according to both the alkyl chain lengths and to the ethoxylates number during a single experiment [19–21]. However, derivatization of the sample containing high numbers of ethoxylates should be performed to ensure a good volatilisation. Asmussen and Stan used high temperature Gas chromatography coupled with atomic emission detection to separate the constituents of commercial ethoxylated surfactant Brij 30 of mean composition $C_{12}E_4$ [22]. A well-resolved separation was obtained up to 12 ethoxylates on raw samples and up to 15 ethoxylates for silylated samples. However, temperatures up to 375 °C were required for the analysis.

Reports of the direct NMR analysis of ethoxylated surfactants are relatively rare. Flanagan et al. performed a first preliminary assessment of 1H NMR as a direct method to analyse mixtures of oxyethylene-derived non-ionic surfactants [7]. Carminati et al. analysed ^{13}C chemical shifts of various anionic surfactants, notably linear alkylbenzene sulfonates (LAS), alkylethoxysulfates (AES) and soaps, as well as non-ionic surfactants (alkyl ethoxylates), cationic surfactants (quatery ammonium compounds QUATS), and hydrotropes [8]. They were able to detect their presence in commercial detergents as a powder household detergent and a typical dishwashing liquid. However, no detailed analysis of the structure of the alkyl chain nor the oligomeric distribution of the ethoxylated part were given. Van Duynhoven et al. performed a quantitative assessment of alkyl chain branching in ethoxylated alcohols by using 1D 1H and ^{13}C NMR as well as 2D analyses (TOCSY, HSQC) [6]. Yang et al. used ^{13}C NMR to evaluate the oxyethylene oligomeric distribution of synthesized ethoxylated alcohols having decyl, 2-methylpentyl and 2-ethylhexyl chains [5]. They could determine an oligomeric distribution for ethylene oxide chain lengths up to five units, which they found to be in good agreement with GC results. However, when dealing with more complex mixtures (commercial Synperonic ethoxylates), the detection limit appeared to be reduced to 4 ethoxylates. HPLC/NMR coupling has been used to analyse technical poly(ethylene oxide) samples [23] and more recently fatty alcohol ethoxylates [24].

More sporadically, other techniques such as capillary electrophoresis [25,26] and selective electrodes [27,28] have also been applied to the analysis of ethoxylated surfactant mixtures.

In this work, we evaluated the scope and limitations of high resolution 1H and ^{13}C NMR for the direct characterisation of surfactant mixtures. A progressive methodology was applied to analyse precisely mixtures of well-resolved C_iE_j with increasing complexity, studying both the alkyl chain and the polyethylene oxide moiety. Industrial surfactant mixtures were characterised and the information obtained by NMR compared to that obtained by classical GC analyses.

2. Experimental

2.1. Materials

Monodisperse C_iE_j (C_8E_4 , $C_{10}E_1$, $C_{10}E_2$, $C_{10}E_3$, $C_{10}E_4$, $C_{10}E_5$, $C_{10}E_6$, $C_{10}E_8$, $C_{12}E_4$, $C_{12}E_6$, and $C_{16}E_7$) were obtained from Fluka biochemicals (purity at least equal to 97%). Pure alcohols (C_8E_0 , $C_{10}E_0$, $C_{12}E_0$, $C_{14}E_0$, $C_{16}E_0$, $C_{18}E_0$) were purchased from Aldrich, and were of the same grade (>97%). Brij 30 (Average $M \sim 362$, $\sim C_{12}E_4$) was also obtained from Aldrich.

Broad and narrow-range surfactants (Berol OX 91-4 and Berol 260, respectively) were purchased from AkzoNobel and were of the general formula $\sim C_{9-11}E_4$.

$CDCl_3$ was from Eurisotop ($H_2O < 0.01\%$).

2.2. Sample preparation

Mixtures of monodisperse C_iE_j were prepared by weighing each C_iE_j directly in 5 mm NMR tubes and diluting with 600 μL $CDCl_3$. Proportions were varied for quantitative assessments. In case of commercial mixtures, 25 μL of surfactant was diluted directly in NMR tubes with 600 μL $CDCl_3$.

$CDCl_3$ was chosen as a solvent because it enabled to work at high concentrations without aggregation of surfactants, therefore without signal widths increase, leading to well-resolved signals.

2.3. NMR acquisition

All NMR experiments were performed with a Bruker Avance spectrometer operating at 500 MHz for proton and 125.8 MHz for carbon, at 295 K. 1H and ^{13}C NMR spectra were recorded with a BBO probe, whereas 2D experiments were performed with a TXI probe. To obtain quantitative results, inverse gated sequence was used in ^{13}C with a relaxation delay of 10 s. ^{13}C spectra were accumulated for approximately 2 h except for broad- and narrow-range surfactant analysis, where alkyl chains branching was studied. In that case, DEPT 135 experiments were accumulated over night, for 2 reasons: firstly, to identify primary carbons, which are relevant for branching characterisation, then to clearly resolve α carbons in case of branching, which are usually obscured by $CDCl_3$ resonances. COSY, HSQC, HMBC, HSQC-TOCSY, and Selective TOCSY were performed with standard sequences. NMR data sets were processed with Bruker Topspin 2.b package.

2.4. GC analysis

GC analyses were performed on an Agilent 6890N system, equipped with a FID detector, with N_2 as the gas vector. The column used was a HP-1 crosslinked 100% dimethylpolysiloxane (60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm). The system is configured to operate at temperatures below 300 °C, which limits the detection of higher homologues. For the analysis of BRIJ 30, ref. [22] was taken as the basis of comparison and the method applied to the instrument was similar. The oven temperature was held at 50 °C for 1 min., increased to 100 °C at 20 °C/min. and then to 300 °C at 4 °C/min. It was maintained at this temperature for 40 min. With this method, the same chromatographic pattern as in ref. [22] was obtained, except that the detection limit was $C_{12}E_8$. The compounds were identified by injecting the pure reference samples of the C_iE_j series available and the whole peaks were attributed by comparison with the data given in ref. [22]. The samples were injected at a concentration around 1% (w/w) in absolute ethanol, without prior derivatization. 1 μL was injected with a split ratio 10/1. The inlet temperature was set at 285 °C.

3. Results and discussion

3.1. Mixtures of monodisperse C_iE_j s

3.1.1. Notations and NMR spectral assignments

The chosen nomenclature is shown in Fig. 1; in case of fatty alcohols, noted C_iE_0 , only the alkyl part has to be taken into account. Before studying mixtures of well-defined C_iE_j , the ^{13}C and 1H NMR systems of pure $C_{12}E_6$ were assigned by means of two-dimensional experiments such as COSY, HSQC and HMBC. Results of these assignments are given in Fig. 2a and b for 1H and ^{13}C , respectively.

On the 1H spectra, ω , β and α protons did not overlap, whereas other protons of the alkyl chains were observed in the region 1.20–1.35 ppm. In the same way, protons of the ethoxylated chain were grouped together in the 3.60–3.70 ppm region, only Φ , Ω and

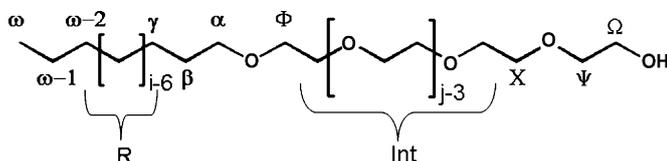


Fig. 1. $C_i E_j$ structure and assignments for the most characteristic CH_2 and CH_3 groups.

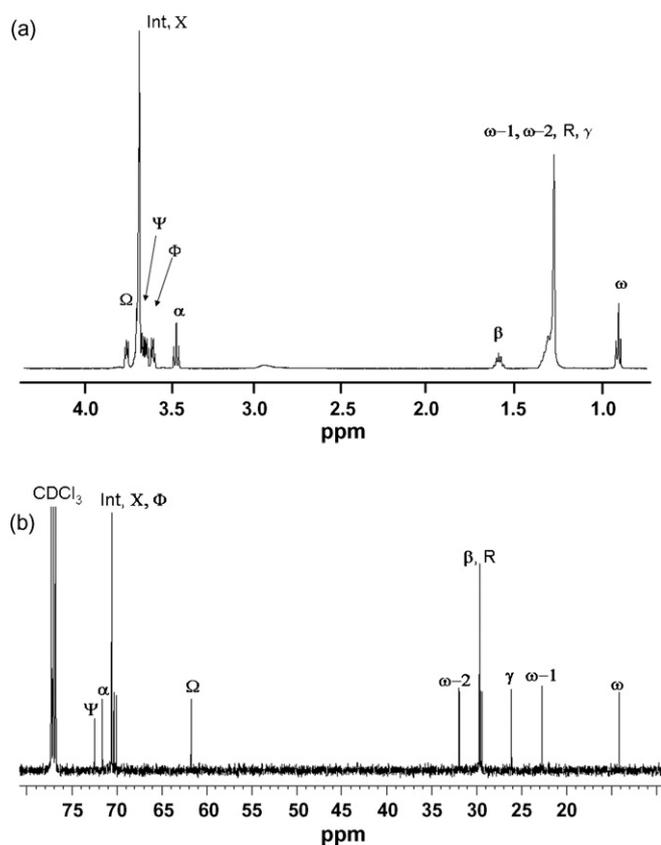


Fig. 2. (a) ^1H NMR spectrum of $C_{12}E_6$ in CDCl_3 with assignments. (b) ^{13}C NMR spectrum of $C_{12}E_6$ in CDCl_3 with assignments.

Ψ protons could be assigned precisely. As seen in Fig. 2b, ^{13}C spectrum can be divided into two parts, alkyl carbons are observed between 10 and 35 ppm, except α which is shifted to the alkoxy region found between 60 and 75 ppm. Precise assignments could be performed for α , β , γ , $\omega - 2$, and $\omega - 1$, ω for the alkyl chain and Ω , Ψ , X and Φ for the alkoxy moiety.

3.1.2. ^1H and ^{13}C analysis of $C_i E_j$ s mixtures

3.1.2.1. ^1H spectra. Mixtures of monodisperse $C_i E_j$ s with increasing number of components were recorded to evaluate what kind of data was extractable from a simple ^1H spectrum. As the proton spectral width is quite narrow, resulting in a severe overlapping of resonances, differentiation between homologues either from the alkyl chain or the oxyethylene moieties was not possible. How-

ever, useful information could be obtained from the analysis of this spectrum.

First of all, by straightforward signal integration of the specific areas of the spectra corresponding either to the alkyl or to the ethoxylated parts, it was possible to evaluate the mean values of i and j in $C_i E_j$. The relative abundances of the different structural elements could be determined by using the signal integral regions given in Table 1. The integrals have first to be divided by the underlying proton's number, in order to ensure a quantitative measurement. Then a simple sum leads to mean values for C_i and E_j .

Various mixtures were evaluated by progressively adding components, with increasing complexity. First, mixtures varying either i or j were studied, then mixtures where both parameters varied simultaneously were investigated. In either case similar overall picture of the ^1H spectra was obtained, but nevertheless, by looking at the signal integrations, major differences were shown, depending on the proportion and the nature of the $C_i E_j$ added. Three examples chosen among the mixtures evaluated were selected to highlight specific features of ^1H and ^{13}C spectra. Table 2 summarizes the composition of the three mixtures. The "theoretical" mean values for i or j are also given in comparison to values obtained with the integration of ^1H resonances. The "theoretical" mean values were calculated with the relative proportion of each well-resolved $C_i E_j$ added. Theoretical and experimental values were found to be in good agreement and differences remained in any case lower than 2%.

Another feature of ^1H spectra concerns the detection and the quantification of unreacted fatty alcohols. In fact, it should be pointed out that in case of mixtures containing unreacted alcohols, the signal integration of the α -protons would be lower, if compared to mixtures without fatty alcohols, as α -protons signals shift to higher values in the presence of alcohols. In alcohols, α protons were detected at 3.64 or 3.65 ppm, whereas in $C_i E_j$ they were always observed between 3.43 and 3.48 ppm. Therefore unreacted fatty alcohol detection and quantification is easily performed by direct integration of α protons in ^1H spectra.

3.1.2.2. ^{13}C spectrum. ^{13}C spectra, because of their larger spectral width in comparison to ^1H spectra, allowed the simultaneous differentiation between homologues of both the alkyl chains and the oxyethylene parts. To enhance resolution, zero filling was used and quantitative results were obtained by using the inverse gated sequence with a T_1 of 10 s. The same mixtures as for the ^1H study were evaluated with ^{13}C NMR.

^{13}C spectra of the 2 first mixtures are illustrated in Fig. 3, that is to say example 1 (Ex. 1) where only i varied and example 2 (Ex. 2), where only j varied. Thanks to enlargements of the spectra, carbons of interest, either for the polyethylene oxides or the alkyl chains lengths distribution, are described. Spectra were divided into three parts for a better observation. If we focus on the ethoxylates distribution (Ex. 2), $C\Omega$, $C\Psi$, CX , $C\Phi$, $C\alpha$ and $C\gamma$ regions clearly show varying degrees of oxyethylene units. If we turn to the alkyl chains distribution (Ex. 1), the multiple signals for $C\omega$, $C\omega - 1$ and $C\omega - 2$ indicate the presence of various alkyl chain lengths. $C\beta$ probably also exhibits this distribution; however, it overlaps with other carbons of the alkyl chain. It has to be pointed out that $C\omega - 2$ exhibits

Table 1

^1H NMR spectral integration regions in CDCl_3 for mixtures of $C_i E_j$

	α	β	γ , $\omega - 2$, $\omega - 1$, R	ω	Ω , Ψ , X , Φ , Int
Integration region (ppm)	3.40–3.48	1.50–1.65	1.16–1.40	0.75–0.90	3.48–3.75
Protons number	2	2	2	3	4
Mean values			C_i		E_j

Table 2Composition of the three mixtures of monodisperse C_iE_j s. Comparison between theoretical and experimental mean values assessed from 1H spectra

Ex.	Mixtures	Molar fraction (%)	Theoretical mean values		Experimental mean values	
			C_i	E_j	C_i	E_j
1	$C_8 E_4$	46.9				
	$C_{10} E_4$	30.3	9.52	4.00	9.55	3.96
	$C_{12} E_4$	22.8				
2	$C_{10} E_1$	26.7				
	$C_{10} E_2$	11.7				
	$C_{10} E_3$	21.1	10.00	3.05	9.96	2.97
	$C_{10} E_4$	17.6				
	$C_{10} E_5$	15.6				
	$C_{10} E_6$	7.3				
3	$C_8 E_4$	4.2				
	$C_{10} E_1$	15.4				
	$C_{10} E_2$	15.9				
	$C_{10} E_3$	9.7				
	$C_{10} E_4$	5.8				
	$C_{10} E_5$	8.7	10.60	4.16	10.42	4.00
	$C_{10} E_6$	6.9				
	$C_{10} E_8$	13.0				
	$C_{12} E_4$	8.1				
	$C_{12} E_5$	3.7				
	$C_{12} E_6$	3.5				
	$C_{16} E_7$	5.2				

two signals in case of example 2, where only $C_{10}E_j$ were used. This could probably be explained by the effect of the various oxyethylene units (from E_1 up to E_6 in the mixture), leading to a shift of this carbon.

In Fig. 4, enlargements of Ω and $\omega - 2$ regions, which were found to contain the best resolved carbons for the distribution study of both oxyethylene moieties and alkyl chains, are given, for the most

complex mixture (Ex. 3). Regarding the ethoxylates distribution, it was possible to distinguish each unit from E_1 to E_7/E_8 . E_8 appears to be the limit of resolution in this work, whereas Yang et al. [5] were only able to distinguish up to 5 units in simple mixtures and up to 4 in commercial Synperonic surfactants. In our case, from E_7 or E_8 , resonances become so close that no more differentiation is possible, only the resonance widths increase. For the alkyl

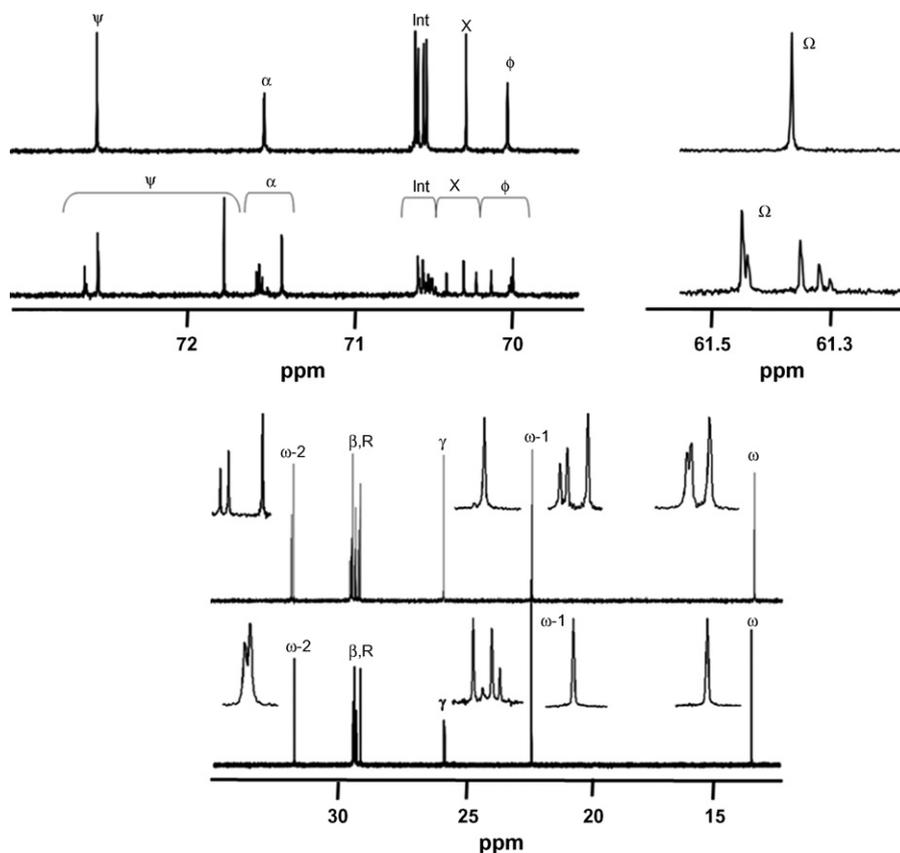


Fig. 3. Three regions of the ^{13}C spectra for mixture 1 (C_8E_4 , $C_{10}E_4$, $C_{12}E_4$) and mixture 2 ($C_{10}E_1$, $C_{10}E_2$, $C_{10}E_3$, $C_{10}E_4$, $C_{10}E_5$, $C_{10}E_6$) presented in Table 2.

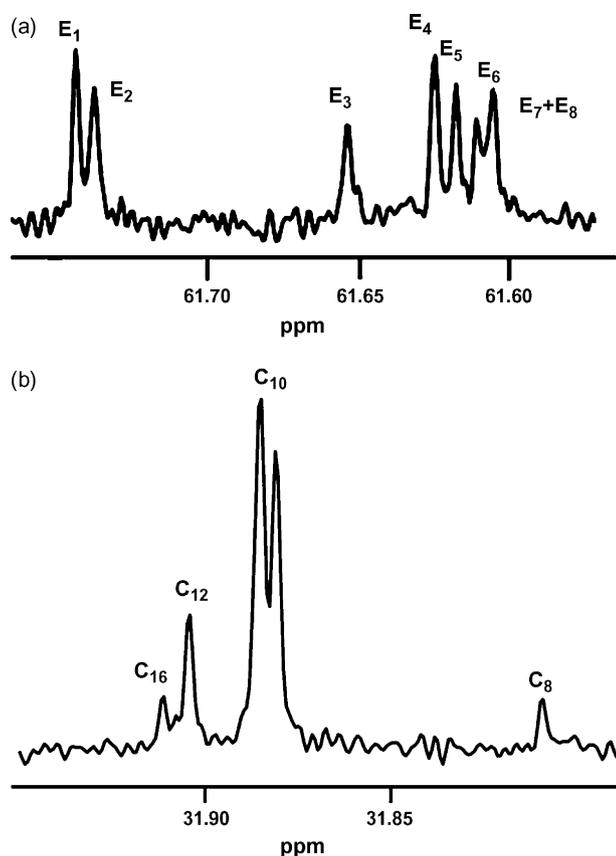


Fig. 4. (a) Ω and (b) $\omega - 2$ regions of the ^{13}C spectra of the mixture 3 presented in Table 2 (C_8E_4 , C_{10}E_1 , C_{10}E_2 , C_{10}E_3 , C_{10}E_4 , C_{10}E_5 , C_{10}E_6 , C_{10}E_8 , C_{12}E_4 , C_{12}E_5 , C_{12}E_6 , and C_{16}E_7).

part, Fig. 4b shows the differentiation of carbons signals from C_8 to C_{16} . As for the ethylene oxide moieties, the distance between resonances becomes smaller and smaller, with increasing chain lengths, so that above C_{16} or C_{18} , it becomes difficult to distinguish two different signals. Finally, in case of C_{10} , two peaks were observed: as previously stated, this can be explained by the presence of numerous ethylene oxide groups corresponding to C_{10} lengths (C_{10}E_j vary from C_{10}E_1 to C_{10}E_8) in this mixture, leading to a shift of this C_{10} peak.

To confirm that the gap between two consecutive resonances became smaller when the carbon number is increased in the alkyl chain, neat fatty alcohols varying from C_8 to C_{18} were studied. Fig. 5 illustrates the variation of the ^{13}C shifts as a function of the alkyl chain carbon's number. Octanol was chosen as the reference and its chemical shifts were set to 0. $\omega - 2$ carbons for alcohols, despite a shift in comparison to $\omega - 2$ carbons for ethoxylates, were confirmed to be the most appropriate ones to differentiate between each chain length, as the variation was greater. In addition, the decrease of the distance between resonances with increasing number of carbons was also shown: C_{14} , C_{16} and C_{18} are indeed grouped within 0.02 ppm, illustrating the difficulty of separating each signal.

In terms of quantification, Table 3 shows the comparison between the theoretical proportion and the proportion obtained from integrated signals from Ex. 3. In Table 2 the composition of each C_iE_j was given, whereas here in Table 3, the proportion E_j and C_i were calculated separately. It should be emphasized at this point that ^{13}C NMR permits the determination of the distribution of each part of the chain but does not give the relative proportions of each

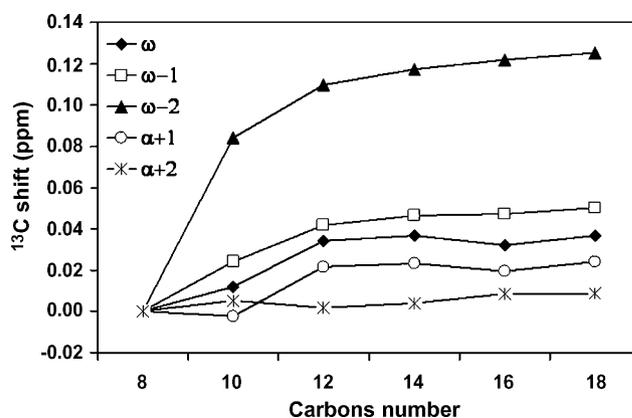


Fig. 5. ^{13}C chemical shift variations as a function of carbons number in the alkyl chains for fatty alcohols. The shorter chain (C_8) was chosen as reference.

C_iE_j in the mixture. It is also worth noting that the results presented here correspond to the integrated values, but similar results were obtained with a deconvolution.

Another point concerns the possible presence of free polyethylene oxides oligomers in industrial surfactants. They could be formed as side products during the polycondensation of ethylene oxide with fatty alcohols. To check this hypothesis, ^1H and ^{13}C spectra of pure tetraethylene oxide (E_4) were recorded. Tetraethylene oxide (E_4) was chosen as it corresponds to the E_j mean value for Brij 30 and also for both commercial narrow and broad-range Berol under study. ^1H spectrum did not show any peak distinct from those of the surfactants, whereas ^{13}C spectrum reveals two characteristic peaks at 61.3 and 72.9 ppm, respectively corresponding to the protons situated in α and β positions of the OH groups. These chemical shifts do not overlap with other signals coming either from polyethoxylated alcohols or from free fatty alcohols. Therefore, free polyethylene oxide can be detected and quantified easily in the mixture.

To recap, ^1H spectra give access to the mean values of i and j but also to the amount of unreacted alcohols. ^{13}C spectra enabled the differentiation and the quantification of ethylene oxides moieties and alkyl chains of various lengths. As with ^1H spectra, the alcohol proportion was also extractable with ^{13}C spectra. (see BRIJ 30 analysis in next section). Finally, the free polyethylene oxide content can be detected and quantified with ^{13}C NMR.

3.2. Characterisation of commercial surfactants

3.2.1. BRIJ 30 analysis

Brij 30 is a commercial surfactant sold as C_{12}E_4 . However, it exhibits specific characteristics that differ from a monodisperse

Table 3

Comparison of theoretical and experimental values obtained for a complex mixture of monodisperse C_iE_j (Ex. 3) with ^{13}C NMR spectra

	Theoretical values (molar%)	Experimental values (molar%)
E_1	15.4	15.3
E_2	15.9	15.6
E_3	9.7	10.5
E_4	18.0	18.1
E_5	12.4	13.9
E_6	10.4	10.1
$\text{E}_7 + \text{E}_8$	5.2 + 13.0	16.6
C_8	4.2	4.9
C_{10}	75.4	74.1
C_{12}	15.2	15.5
C_{16}	5.2	5.5

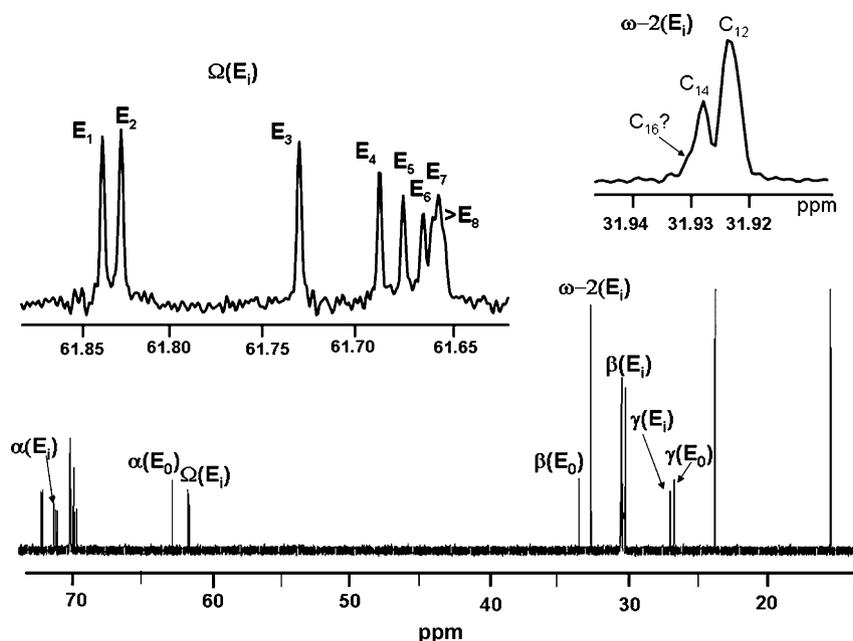


Fig. 6. Brij 30 ^{13}C spectrum, with enlargements of the Ω and $\omega - 2$ regions.

C_{12}E_4 . ^1H NMR spectrum analysis leads to the mean formula $\text{C}_{12.5}\text{E}_{3.9}$ including 20% unreacted alcohol. ^{13}C NMR experiment illustrated in Fig. 6 allowed the determination of the ethoxylates and alkyl length distributions. Peak assignments were made thanks to the compilation of chemical shifts data presented in part 3.1 above: the same proportion of unreacted alcohol was obtained with ^{13}C spectra and found to be around 20%, a significant value since the presence of alcohol has tremendous effects on a surfactant's physico-chemical properties. Three regions of the ^{13}C spectrum allowed us to distinguish and quantify unreacted alcohols; as seen in Fig. 6, $\alpha(\text{E}_i)$, $\beta(\text{E}_i)$ and $\gamma(\text{E}_i)$ are strongly shifted in comparison to $\alpha(\text{E}_0)$, $\beta(\text{E}_0)$ and $\gamma(\text{E}_0)$ and therefore clearly isolated and detectable.

An histogram illustrating the distribution of ethoxymers is presented in Fig. 7. The polyethylene oxide moieties distribution shows a maximum for E_2 unit (ignoring E_0). However, the distribution is highly dispersed with a high proportion of E_i larger than E_8 and also a high proportion of unreacted alcohol, leading us to infer the presence of numerous ethylene oxide groups above E_8 . This result is in agreement with the findings of Asmussen et al. [22], obtained with high temperature gas chromatography, atomic emission detection

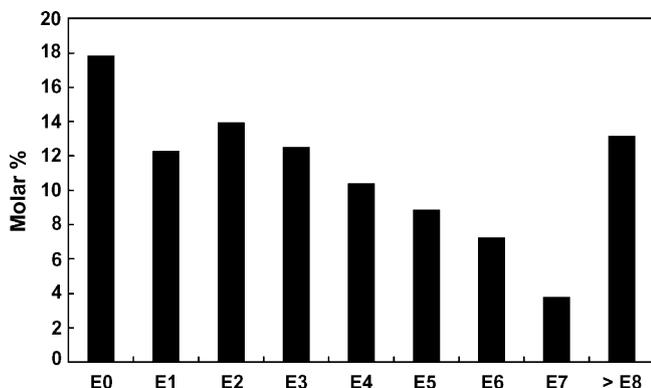


Fig. 7. Brij 30 ethoxymers distribution determined by ^{13}C NMR spectrum integration.

and specific derivation of the sample, who reported E_i groups up to E_{16} thanks to oxygen and silicium trace measurements.

For the alkyl chains, in our case, C_{12} and C_{14} were unequivocally identified in this study. In addition the inferred presence of C_{16} chains is assumed, as C_{14} signals exhibit a shoulder, seen in top right hand corner of Fig. 6. In addition, no free polyethylene oxide was detected.

The data obtained with NMR experiments were compared to the ones derived from GC analyses on the same Brij 30 sample. The GC analysis performed on Brij 30 allowed the separation of the compounds according to both the alkyl chain length and to the number of ethoxylates, from E_0 to E_6 for C_{16} , E_0 to E_7 for C_{14} and E_0 to E_8 for C_{12} . The peaks were attributed by injection of the reference compounds available and by comparison with the data given in ref. [22]. As no calibration on the pure samples was performed, the weight composition of the Brij 30 sample could only be estimated by measuring the respective areas of the peaks. The FID response is known to be proportional to the amount of sample detected; however, the detector response was expected to be slightly different for the various compounds present in the mixture, depending on the alkyl chain length and the numbers of ethoxylates. In ref. [5], the FID detector response was supposed to be independent of the oligomer size. However, when injecting equal amounts of alcohols and of higher ethoxymers of the same alkyl chain length, the response factor was found to be almost equal for alcohols of increasing chain lengths, whereas it varied linearly for ethoxymers of the same alkyl chain length containing 0, 4 and 7 ethylene oxide units. To estimate the mass composition of the Brij 30 sample, this correction factor was thus applied to the peak areas obtained from the GC chromatogram. The mass composition was then converted to a molar distribution for comparison with NMR data and results were found to be in good agreement with regard to both the alkyl chain lengths and the ethoxymers (Table 4).

3.2.2. Narrow- and broad-range $\text{C}_{9-11}\text{E}_4$

Two commercial ethoxylated surfactants of the general formula $\sim\text{C}_{9-11}\text{E}_4$ were evaluated, one sold as a "narrow-range" grade and

Table 4Ethylene oxides and alkyl chains distribution obtained either from GC or ^{13}C NMR data

	GC data (molar %)	^{13}C NMR data (molar %)
E ₀	18.7	20.5
E ₁	12.6	14.2
E ₂	14.0	16.1
E ₃	14.4	14.4
E ₄	12.8	11.9
E ₅	10.4	10.2
E ₆	8.5	8.3
E ₇	5.6	4.4
C ₁₂	73.0	68.8
C ₁₄ + C ₁₆	23.6 + 3.4	31.2

the other as a “broad-range” one, in order to highlight the capacity of NMR to distinguish these 2 kinds of samples. As for the samples previously studied, ^1H NMR of these 2 surfactants allows study of the mean values of i and j . However, in this case, it also brings to light branching of the alkyl chains. Indeed, by integrating the specific areas of the spectrum as shown in Table 1, the ratio between β and ω protons was found to be inconsistent, i.e. not equal to 2/3, which can be rationalized by the branching of the alkyl chains. From the integration values of these protons, i.e. by setting the integration value of β protons to 2, ω protons integration, if superior to 3, provides evidence of branching. Thus the branching indice (BI) can be determined by a simple calculation: $\text{BI} = (\alpha \text{ integrals value} - 3)/3$. BI was evaluated to be around 36% (molar %) and the mean values were found to be C₁₀E₄ for both surfactants. Note that the BI values can be assessed rapidly but do not discriminate between the different branching types and their position. As pointed out by van Duynhoven et al. [6], the BI does not accurately represent the true number of branches and can be taken only as a rough measure.

^{13}C spectrum revealed a forest of peaks, some exhibiting really low intensities, as branching are of different types and at different position on the alkyl chain. Therefore, different correlation experiments (HSQC-DEPT, HSQC-TOCSY, and HMBC) were use-

ful to characterise these branching types and their position on the alkyl chain, as illustrated in Fig. 8. Branching types detected were identified as methyl ($-\text{CH}_3$), ethyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) or propyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) group on β -position, for both the ethoxylated alcohols and the unreacted alcohols. The procedure was the following: first of all, tertiary carbons, characteristics of branching, were identified with HSQC-DEPT sequences (see CH- region in Fig. 8). Experiments such as HSQC-TOCSY or HMBC then permit us to define the correlation between these CH-groups with inequivalent or equivalent secondary carbons (see CH_2-O region), and also primary carbons (CH_3 -region). Thus, it was possible to distinguish between methyl, and ethyl/propyl group. In fact, an inequivalent CH_2 - implies methyl branching, whereas equivalent CH_2 - corresponds to ethyl or propyl branching. In addition in case of methyl branching CH_3 - groups were correlated with CH- group on HMBC map. The differentiation between ethyl and propyl group was more delicate to perform, chemical shifts study and published data [5,6] were useful in this case. Finally, correlations with $\text{O}-\text{CH}_2$ groups belonging to ethoxymers allowed us to discriminate between branching on unreacted alcohols or on ethoxylated alcohols. Yang et al. [5] found the same types of branching in their analyses of commercial Synperonic and ^{13}C chemical shift of the branching they described, are in accordance with the results presented here. In their study, branching on the γ position was also observed; however in our case, if present, the concentration appears to be too low to be detected.

Thus, mean values, BI and branching types and positions were found to be similar for both “narrow- and broad-range” surfactants, while the major discriminant between them appears to be the distribution of ethoxymers. Once again, study of ^{13}C chemical shift allowed us to characterise this distribution. As seen in Fig. 9, the histograms for the two surfactants display different distributions: the narrow-range surfactant (9a) is characterised by a distribution centered on its mean value E₄, a low amount of unreacted alcohol and a low proportion of E_i superior to E₈; the broad-range surfactants (9b) have a more dispersed distribution, with an important amount of both alcohol and ethoxymers superior to E₈, meaning numerous ethoxymers of high value. At last, no free polyethylene oxide was found.

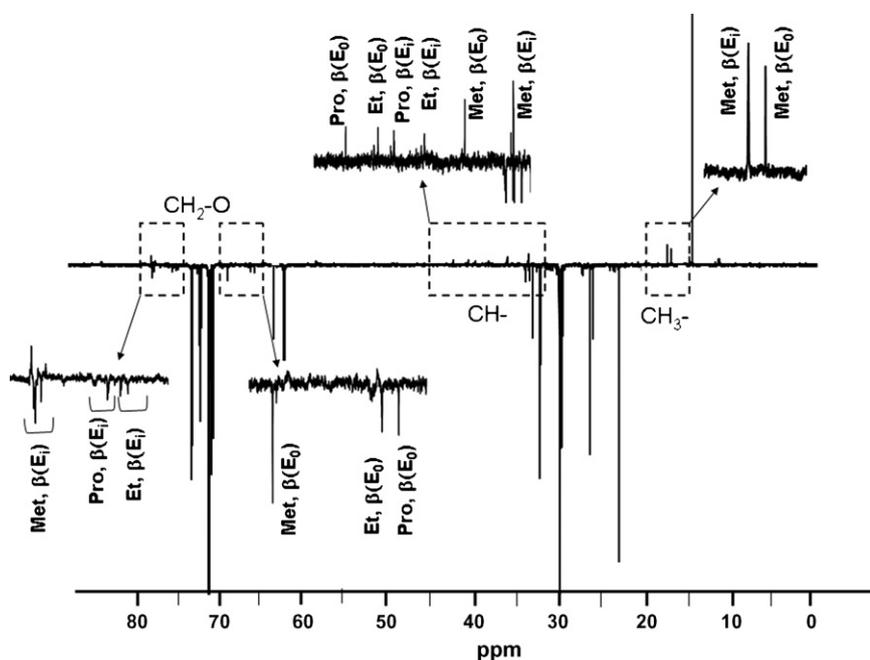


Fig. 8. ^{13}C NMR spectrum of the broad-range C₉₋₁₁E₄. This spectrum was obtained with the DEPT 135 technique. Assignments of branching are given.

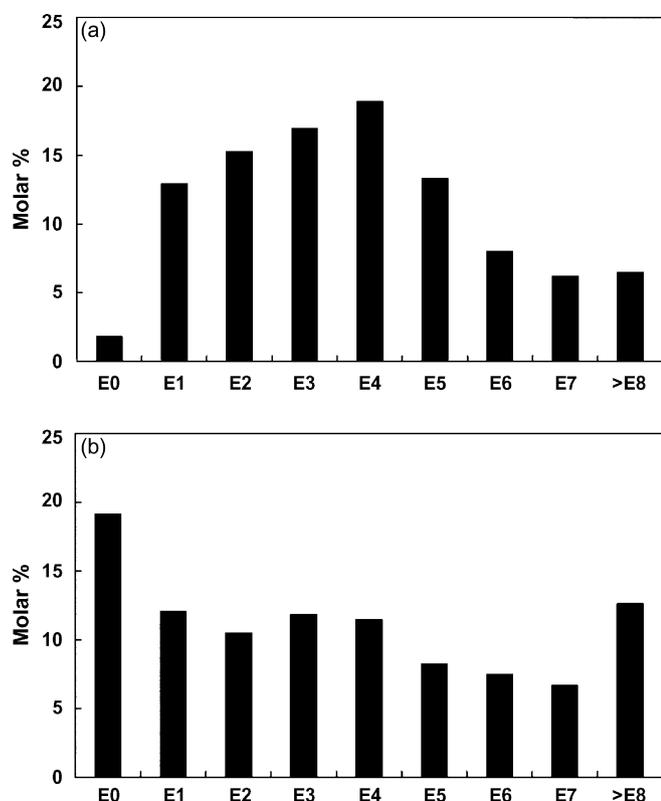


Fig. 9. (a) Narrow-range and (b) broad-range ethoxymers distribution determined by ^{13}C NMR spectrum integration.

4. Conclusion

In this work, we have shown that direct analyses of ^{13}C and ^1H NMR spectra of ethoxylated alcohol mixtures give a detailed picture of both the nature of the alkyl chains and the distribution of the ethoxylate part. The methodology developed with home-made mixtures of monodisperse surfactants can be applied to industrial ones, such as the widely used Brij 30, and permits the determination of the mean composition of C_iE_j , as well as the molar alkyl chain lengths and ethoxymers distribution for alkyl chains up to 16 carbons and oligomers up to 8 units. Direct NMR analyses can also readily differentiate narrow from broad-range surfactants and give the amount of unreacted alcohol, data of the utmost importance considering the latter's effect on the physico-chemical behaviour of the surfactants and hence the performances of the product under use.

For the analysis of Brij 30, NMR and GC experiments proved to be in reasonable agreement and to provide the same amount of information regarding the alkyl chain and ethoxylate distribution, even if NMR is not able to distinguish each species individually. On the other hand, NMR analyses exhibit numerous advantages over HPLC or GC, notably:

- (I) NMR does not require pre-treatment of the samples to enhance volatilization (GC) or to allow UV detection (HPLC).
- (II) No calibration is necessary, as direct integration or deconvolution of the spectra leads to quantitative results, it is thus unnecessary to have pure reference samples.
- (III) NMR experiments are non-invasive, therefore surfactants can be re-used.
- (IV) Finally, for complex samples such as commercial surfactants obtained from synthetic alcohols, specific NMR analyses (Selective TOCSY, HSQC-TOCSY and HMBC) give access to the

alkyl chain branching, unobtainable by simple GC or HPLC analyses if the reference samples are not available.

Acknowledgments

The 500 MHz NMR facilities were funded by the Région Nord-Pas de Calais (France), the Ministère de la Jeunesse de l'Éducation Nationale et de la Recherche (MJENR), the Centre National pour la Recherche Scientifique (CNRS), and the Fonds Européens de Développement Régional (FEDER)

References

- [1] K. Holmberg (Ed.), Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, vol. 1, Chichester, 2002.
- [2] R. Varadaraj, J. Bock, P. Geissler, S. Zushma, N. Brons, T. Colletti, Influence of ethoxylate distribution on interfacial properties of linear and branched ethoxylate surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 147 (1991) 396–402.
- [3] R. Varadaraj, J. Bock, S. Zushma, N. Brons, T. Colletti, Effect of hydrocarbon chain branching on interfacial properties of monodisperse ethoxylated alcohol surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 147 (1991) 387–395.
- [4] A. Marcomini, M. Zanette, Chromatographic determination of non-ionic aliphatic surfactants of the alcohol polyethoxylate type in the environment, *J. Chromatogr.* 733 (1996) 193–206, A.
- [5] L. Yang, F. Heatley, T.G. Blease, R.I.G. Thompson, Determination of the oligomer distribution in ethoxylated linear and branched alkanols using ^{13}C -NMR, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 143–151.
- [6] J.P.M. van Duynhoven, A. Leika, P.C. van der Hoeven, Quantitative assessment of alkyl chain branching in alcohol-based surfactants by nuclear magnetic resonance, *J. Surfactants Deterg.* 8 (2005) 73–82.
- [7] P.W. Flanagan, R.A. Greff, H.F. Smith, Applications of high resolution nuclear magnetic resonance (n.m.r.) spectrometry to the identification and quantitative analysis of nonionic surfactants, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1283–1285.
- [8] G. Carminati, L. Cavalli, F. Buosi, Application of carbon-13 NMR to the identification of surfactants in mixture, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 669–677.
- [9] K. Lemr, Homolog separation of linear alcohol ethoxylates by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* 732 (1996) 299–305, A.
- [10] N. Marquez, B. Bravo, G. Chavez, F. Ysambertt, J.L. Salager, Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems, *Anal. Chim. Acta* 405 (2000) 267–275.
- [11] N. Marquez, B. Bravo, G. Chavez, F. Ysambertt, J.L. Salager, Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems Part II, *Anal. Chim. Acta* 452 (2002) 129–141.
- [12] N. Marquez, B. Bravo, F. Ysambertt, G. Chavez, N. Subero, J.L. Salager, Analysis of polyethoxylated surfactants in microemulsion-oil-water systems III. Fractionation and partitioning of polyethoxylated alcohol surfactants, *Anal. Chim. Acta* 477 (2003) 293–303.
- [13] C.-Y. Cheng, W.-H. Ding, Determination of nonylphenol polyethoxylates in household detergents by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.* 968 (2002) 143–150, A.
- [14] C. Crescenzi, A. Di Corcia, R. Samperi, A. Marcomini, Determination of nonionic polyethoxylate surfactants in environmental waters by liquid chromatography/electrospray mass spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 1797–1804.
- [15] P. Jandera, M. Holcapek, G. Theodoridis, Investigation of chromatographic behavior of ethoxylated alcohol surfactants in normal-phase and reversed-phase systems using high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr.* 813 (1998) 299–311, A.
- [16] B.J. Hoffman, L.T. Taylor, S. Rumbelow, J.D. Pinkston, Increasing UV detection sensitivity in the supercritical fluid chromatographic analysis of alcohol polyethers, *J. Chromatogr.* 1052 (2004) 161–166, A.
- [17] M. Barco, C. Planas, O. Palacios, F. Ventura, J. Rivera, J. Caixach, Simultaneous quantitative analysis of anionic, cationic, and nonionic surfactants in water by electrospray ionization mass spectrometry with flow injection analysis, *Anal. Chem.* 75 (2003) 5129–5136.
- [18] V. Bernabe-Zafon, E.F. Simo-Alfonso, G. Ramis-Ramos, On the determination of underivatized fatty alcohol ethoxylates by electrospray ionisation-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1118 (2006) 188.
- [19] K. Komarek, J. Minar, S. Skvarenina, Capillary gas chromatography of higher alkylpolyoxyethylene glycols with an even number of carbon atoms in the alkyl group. Influence of type of derivatizing agent, alcohol chain length and oxyethylene chain length on the retention indices with a linear temperature increase, *J. Chromatogr.* 727 (1996) 131–138, A.
- [20] K. Komarek, V. Pitthard, E. Kostrubanicova, S. Skvarenina, J. Hoffmann, Capillary gas chromatography-mass spectrometry of lower oxyethylenated aliphatic alcohols, *J. Chromatogr.* 773 (1997) 219–226, A.
- [21] K. Komarek, P. Richter, J. Hoffmann, Capillary gas chromatography of *n*-butyl and isobutyl-*n*-amyl and isoamyl polyethylene glycol ethers and their derivatives, *J. Chromatogr.* 800 (1998) 305–315, A.
- [22] C. Asmussen, H.-J. Stan, Determination of non-ionic surfactants of the alcohol polyethoxylate type by means of high temperature gas chromatography and atomic emission detection, *J. High Resolut. Chromatogr.* 21 (1998) 597–604.

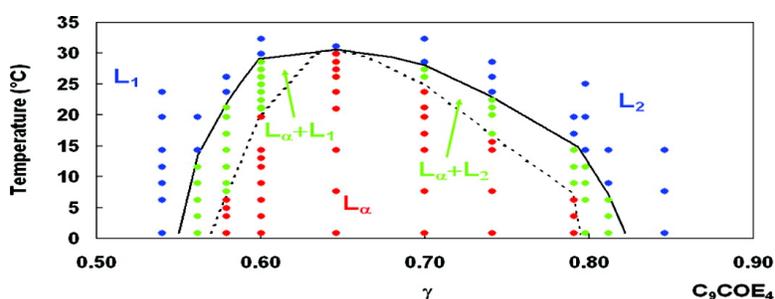
- [23] H. Pasch, W. Hiller, Analysis of a technical poly(ethylene oxide) by online HPLC/1H-NMR, *Macromolecules* 29 (1996) 6556–6559.
- [24] W. Hiller, A. Bruell, D. Argyropoulos, E. Hoffmann, H. Pasch, HPLC-NMR of fatty alcohol ethoxylates, *Magn. Reson. Chem.* 43 (2005) 729–735.
- [25] R. Sebastiano, A. Citterio, P.G. Righetti, E. Simo-Alfonso, G. Ramis-Ramos, Separation of fatty alcohol polyethoxylates by capillary electrophoresis through easy electroosmotic flow control with a quaternary diammonium salt, *J. Chromatogr.* 1053 (2004) 235–239, A.
- [26] R.A. Wallingford, Oligomeric separation of ionic and nonionic ethoxylated polymers by Capillary Gel Electrophoresis, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2541–2548.
- [27] A.I. Kulapin, R.K. Chernova, E.G. Kulapina, New modified electrodes for the separate determination of polyoxyethylated nonylphenols, *J. Anal. Chem.* 57 (2002) 638–643.
- [28] M. Sak-Bosnar, D. Madunic-Cacic, R. Matesic-Puac, Z. Grabaric, Nonionic surfactant-selective electrode and its application for determination in real solutions, *Anal. Chim. Acta* 581 (2007) 355–363.

Aqueous Phase Behavior of Tetraethylene Glycol Decanoyl Ester (CCOE) and Ether (CE) Investigated by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Techniques

Anne-Galle Fournial, Ying Zhu, Valrie Molinier, Gaston Vermeersch, Jean-Marie Aubry, and Nathalie Azaroual

Langmuir, 2007, 23 (23), 11443-11450 • DOI: 10.1021/la700993s

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on December 16, 2008



More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Links to the 1 articles that cite this article, as of the time of this article download
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

[View the Full Text HTML](#)

Aqueous Phase Behavior of Tetraethylene Glycol Decanoyl Ester (C_9COE_4) and Ether ($C_{10}E_4$) Investigated by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Techniques

Anne-Gaëlle Fournial,[†] Ying Zhu,[‡] Valérie Molinier,[‡] Gaston Vermeersch,[†]
Jean-Marie Aubry,[‡] and Nathalie Azaroual^{*,†}

LCOM, Equipe "RMN et Photochimie", UMR CNRS 8009, Faculté de Pharmacie, Université de Lille 2, BP 83, 59006 Lille Cedex, France, and LCOM, Equipe "Oxydation et Formulation", UMR CNRS 8009, ENSCL BP 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received April 11, 2007. In Final Form: June 18, 2007

The binary phase diagram of tetraethylene glycol decanoyl ester (C_9COE_4) was investigated in the micellar region by PGSE-NMR (pulse field gradient spin echo nuclear magnetic resonance) and in the lamellar liquid crystalline state by 2H NMR. Its behavior was compared to the ether counterpart, tetraethylene glycol decanoyl ether ($C_{10}E_4$), whose phase diagram is well-described. The determination of the self-diffusion coefficient as a function of concentration permitted not only a determination of the critical micellar concentration (cmc) values but also the determination of the size and shape of micelles formed by both compounds. The evolution of the self-diffusion coefficients in the vicinity of the cloud point was also studied, showing no micellar growth with increasing temperature. 2H NMR analyses at the border of and within the liquid crystalline region gave an insight into the lamellar phase structure. We investigated in detail the lamellar phase of both compounds by comparing the values of quadrupolar splittings ($\Delta\nu$) measured under the same conditions. Lower $\Delta\nu$ values were found for the ester compared to the ether: since the ester probably binds more water than the ether, these lower $\Delta\nu$ values would indicate a lower order parameter in the liquid crystal phase. NMR techniques, either PGSE-NMR or 2H NMR, were confirmed as useful tools to characterize aqueous phase behavior of surfactants, providing supplementary information to the classical techniques such as visual observations, polarized optical microscopy (POM), and surface tension measurements. They also provide a unique insight into the molecular organization in the different phases formed.

Introduction

The fatty acid esters of poly(ethylene glycol) are considered good candidates as surfactants of low environmental impact owing to the easy chemical or biological hydrolysis of the ester bond.^{1–3} Their synthesis, involving the addition of ethylene oxide to a fatty acid, has been known for several decades, but it remains difficult to obtain the products in their pure form. Mixtures of monoesters, diesters, and free polyethylene glycol are usually obtained, and this is part of the reason why data for the physicochemical properties of the pure monoesters (the "real" surface-active species) are scarce. Nevertheless, it is of the utmost importance to have reliable information on the aqueous phase behavior of surfactants since several properties implied in their applications, such as their solution viscosity or solubilizing power, depend on their aggregation state.

In a previous work,⁴ we investigated the aqueous phase behavior of new, cleavable fatty acid esters of poly(ethylene glycol)—the decanoyl ester of tri(ethylene glycol) (C_9COE_3) and of tetra(ethylene glycol) (C_9COE_4)—by "classical" analytical techniques, namely, polarized optical microscopy (POM), surface tension, and differential scanning calorimetry, which enabled the construction of binary phase diagrams for these compounds. In this paper we present supplementary information to these studies,

obtained by NMR techniques, on the micellar and lamellar regions of the decanoyl ester of tetra(ethylene glycol) (C_9COE_4) in comparison with its ether counterpart, tetraethylene glycol decanoyl ether ($C_{10}E_4$) of the well-studied C_iE_j series (see hatched parts in Figure 1, parts a and b).

Nonionic surfactants show rich phase behavior in aqueous systems. At low concentrations, the surfactant is present in the monomeric form: as the concentration increases, the temperature-dependent critical micellar concentration (cmc) is reached and the surfactant begins to form aggregates, which can be of various sizes and shapes depending on its structure (*i/j* ratio) and the prevailing temperature. Aggregates formed can lead to the formation of liquid crystals at high surfactant concentrations or under certain temperature conditions. Another common feature of the phase diagrams of these nonionic surfactants in water is the clouding curve. Above this curve, the solutions become turbid and then separate into two phases, a water-rich one and a surfactant-rich other, and once again, the position of the critical point depends on the structure of the surfactant. The binary phase diagram of $C_{10}E_4$ presented in Figure 1 was first reported in 1980.⁵ In the $C_{10}E_4$ system, two liquid crystalline forms are produced between 0 and 60 °C—a hexagonal phase and a lamellar phase. The existence of a diluted lamellar phase down to 1 wt % of surfactant, with a narrow isotropic cubic phase above it, has been reported more recently.^{6,7} Concerning C_9COE_4 , a lamellar phase extending from $\gamma = 0.55$ to $\gamma = 0.85$ was observed below 32 °C (γ represents the weight fraction of surfactant in the surfactant–H₂O system). In contrast to $C_{10}E_4$, no dilute

* Corresponding author: E-mail: nathalie.azaroual@univ-lille2.fr.

[†] Université de Lille 2.

[‡] ENSCL.

(1) Stjernedahl, M.; Holmberg, K. *J. Surfactants Deterg.* **2003**, *6*, 311.

(2) Stjernedahl, M.; Ginkel, C. G.; Holmberg, K. *J. Surfactants Deterg.* **2003**, *6*, 319.

(3) Stjernedahl, M.; Holmberg, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 570.

(4) Zhu, Y.; Molinier, V.; Queste, S.; Aubry J. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 397–404.

(5) Lang, J. C.; Morgan, R. D. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5849.

(6) Nibu, Y.; Inoue, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 231.

(7) Stubenrauch, C.; Burauer, S.; Strey, R.; Schmidt, C. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 39.

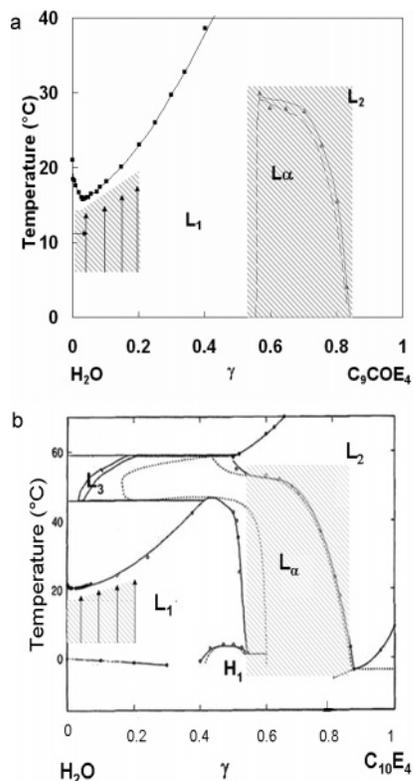


Figure 1. Phase diagram of the binary C_9COE_4 -water system (a) (reprinted from ref 4) and the $C_{10}E_4$ -water system (b) (reprinted from ref 8). In both diagrams, L_1 , L_2 , and L_3 denote isotropic liquid phases, L_α is a lamellar phase, and H_1 is a hexagonal phase. In the C_9COE_4 phase diagram, phase boundaries were determined by POM and visual observations, and the dashed line represents the zone where L_α phase and L_2 phase coexist. Arrows indicate the weight fractions and the temperature range at which diffusion coefficients were measured for the study in the vicinity of the cloud point.

lamellar phase, nor hexagonal, nor cubic phase was detected. C_9COE_4 also exhibited a lower clouding curve than $C_{10}E_4$, as the coordinates of its cloud point were found to be 15.7 °C for a critical γ around 0.03.

As already reported in the 1980s, the pulse field gradient spin echo nuclear magnetic resonance (PGSE-NMR) technique^{9–11} allows determination of the self-diffusion coefficients of the free and aggregated molecules and the characterization of micelles of nonionic surfactants of the C_iE_j series^{12–16} and, more recently, of sugar-based surfactants.^{17–19} The monitoring of the diffusion coefficient as a function of concentration allows the determination of the cmc, as well as the shape and size of micelles. In this paper, we describe the cmc and the micelle size and shape of both C_9COE_4 and $C_{10}E_4$ at 10.5 °C, a temperature chosen because of the low clouding point of C_9COE_4 . In addition, the evolution of the diffusion coefficients in the vicinity of the critical point is studied and discussed.

(8) Laughlin, R. G. *The aqueous phase behavior of surfactants*; Academic Press: San Diego, 1999; Chapter 4, p 90.

(9) Söderman, O.; Stilbs, P.; Price, W. S. *Concepts Magn. Reson., Part A* **2004**, *23*, 121.

(10) Cohen, Y.; Avram, L.; Frish, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 520.

(11) Nilsson, P. G.; Wennerström, H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1377.

(12) Brown, W.; Johnson, R.; Stilbs, P.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4548.

(13) Nilsson, P. G.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4764.

(14) Kato, T.; Seimiya, T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3159.

(15) Brown, W.; Rymdén, R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3565.

(16) Brown, W.; Pu, Z.; Rymdén, R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6086.

(17) Nilsson, F.; Söderman, O. *Langmuir* **1996**, *12*, 902.

(18) Nilsson, F.; Söderman, O.; Hansson, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 4050.

The second part of this work deals with the investigation of the liquid crystalline phases produced at higher concentrations. We focused on the lamellar region of C_9COE_4 and, in particular, on the transition between the L_1 phase and the L_α phase around the composition $\gamma = 0.56$. Indeed, the transition between the L_1 and L_α at $\gamma = 0.56$ between 0 and 32 °C described by classical techniques⁴ was not accurate in that the two-phase region, where L_1 and L_α coexist, was not observed. 2H NMR was therefore chosen to monitor the phase transitions and structural changes of the liquid crystals formed. This technique allowed us to analyze these transitions very accurately, as deuterium NMR spectra can be easily used to identify both single and multiphase samples. The quadrupole splitting measured is in fact a characteristic signature of each kind of phase and is also a function of composition and temperature.^{20,21} Stubenrauch et al.⁷ have already reported the use of this technique to characterize dilute lamellar phases of the $C_{10}E_4$ - D_2O system.

Finally, as the 2H splitting is a measurement of the amount of bound water and of the order parameter in the liquid crystal phase, the differences in the structure of the lamellar phases of both surfactants will be discussed.

Materials and Methods

Chemicals. C_9COE_4 and $C_{10}E_4$ were synthesized as previously described.^{4,5} The purity of the surfactants (>99%) was assessed by GC, HPLC, 1H and ^{13}C NMR spectroscopy, and by verification of the cloud point of the binary water-surfactant system.

Diffusion Studies. The self-diffusion coefficient of the nonionic surfactants were determined by the PGSE-NMR technique, by monitoring the 1H signal on a Bruker Avance 500 spectrometer equipped with a field gradient probe unit. This method was first introduced by Stejskal and Tanner,²² and in our experiments the BPP-STE-LED sequence,²³ combining constant time, bipolar pulse, stimulated echo, and the longitudinal eddy current delay method, was used.

All the NMR signals give rise to monoexponential decays following eq 1:

$$A = A_0 \exp[-\gamma_H^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta/3) D] \quad (1)$$

where A is the echo amplitude in the presence of the gradient pulse, A_0 is the echo amplitude in the absence of the gradient pulse, γ_H is the proton gyromagnetic ratio, δ is the gradient pulse length, G is the strength of the applied field gradient, Δ is the interval between two field gradient pulses, and D is the diffusion coefficient. The gradient strengths were varied from 1 to 35 $G \text{ cm}^{-1}$, and the parameters δ and Δ were adjusted for each sample to obtain a full decrease of the echo signal (from $\delta = 4$ and $\Delta = 100$ ms, respectively, for the more dilute solutions and from $\delta = 12$ and $\Delta = 300$ ms for the more concentrated ones). By varying the field gradient amplitude G , a series of experiments was collected, and the diffusion coefficient was extracted using a simple fit to eq 1 for well-separated resonances. The main methylene peak (γ -protons on Figure 2) was chosen to fit eq 1. The experimental uncertainty for the diffusion coefficients was estimated to be 1.5% at $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The temperature control of the probe was within ± 0.5 °C. The field gradient was calibrated with the diffusion of H_2O in H_2O/D_2O mixtures. Diffusion coefficient measurements used for the determination of cmc and to study the size and shape of micelles were performed at 10.5 °C because of the low clouding point of the C_9COE_4 (15 °C), with concentrations ranging from 0.1 to about $500 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for both C_9COE_4 and $C_{10}E_4$. Samples and dilutions were prepared by weight. The

(19) Molinier, V.; Fenet, B.; Fitremann, J.; Bouchu, A.; Queneau, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285*, 360.

(20) Boden, N.; Corne, S. A.; Jolley, K. W. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4092.

(21) Blackburn, J. C.; Kilpatrick, P. *Langmuir* **1992**, *8*, 1679.

(22) Stejskal, O. E.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.

(23) Wu, D.; Chen, A.; Johnson, C. S. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, *115*, 260.

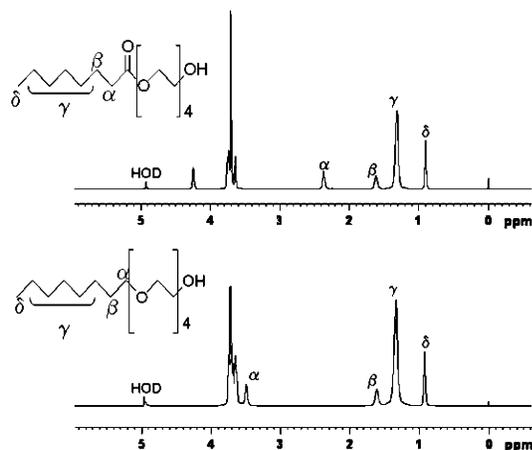


Figure 2. ^1H NMR spectra of pure C_9COE_4 and C_{10}E_4 in D_2O at 9.8×10^{-3} and $12.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectively, recorded at 10.5°C . TSPA- d_4 was used as reference for 0 ppm.

concentration of all solutions was confirmed using an external calibration. Two different NMR capillaries containing TSPA- d_4 ((3-trimethylsilyl)3,3,2,2-tetradeuteriopropionic acid sodium salt) at 1.63×10^{-3} and $100.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ were used to calibrate, respectively, samples at low and high concentrations. Other measurements of diffusion coefficients were performed in the vicinity of the critical point for both surfactant solutions with $\gamma = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ in D_2O . For the C_9COE_4 - D_2O system, it was confirmed that no hydrolysis occurred during experiments.

^2H NMR Experiments. Deuterium NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 500 spectrometer equipped with a 5 mm BBO probe. Each spectrum was recorded after the sample had equilibrated at the preset temperature and in the magnetic field for at least 15 min. The temperature control of the probe was approximately $\pm 0.5^\circ\text{C}$, the pulse 90° value was calibrated at $75 \mu\text{s}$, and the relaxation delay was equal to 3 s.

Experiments on a typical sample showed the use of a quadrupolar echo pulse sequence unnecessary, and spectra run with single pulse excitation of 30° and 16 scans were averaged before Fourier transformation. The ^2H NMR quadrupolar splittings, $\Delta\nu$, were taken by measuring the inner peaks, corresponding to a director orientation of 90° to the magnetic field. For a perfectly aligned L_α phase the NMR spectrum is a well-defined doublet, where $\Delta\nu$ is given by:

$$\Delta\nu = \frac{3}{4}\delta_Q(3\cos^2\theta - 1) \quad (2)$$

where θ is the angle between the magnetic field and the director (axis of symmetry) of the lamellar phase, and $\delta_Q = e^2qQ/h$ is the quadrupole coupling constant averaged over the molecular motions of the water molecules (with e the elementary charge, h Planck's constant, eq the anisotropy of averaged electric field gradient, and eQ the nuclear quadrupole moment).

Samples were prepared by weight directly in the NMR tubes. They were then heated in order to reach a homogeneous liquid phase and left to cool for at least 2 h.

Results and Discussion

Micellar Region. Critical Micellar Concentration. As illustrated in Figure 1, the decanoyl ester of tetra(ethylene glycol) (C_9COE_4) has a low clouding point at 15.7°C for γ_c around 0.03 in H_2O . This meant we had to work below this temperature in order to avoid perturbation of the NMR spectra caused by the two-phase separation encountered above the clouding point. In the literature different behaviors about the replacement of H_2O by D_2O are described. Glatter et al.²⁴ observed a lowering of

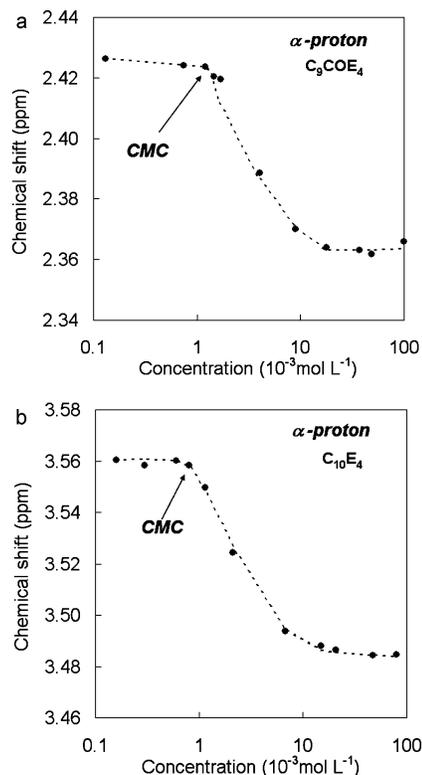


Figure 3. α -Proton chemical shift as a function of surfactant concentration in D_2O at 10.5°C : (a) C_9COE_4 ; (b) C_{10}E_4 .

critical temperatures of about 3 – 5°C when replacing H_2O with D_2O . Stubenrauch et al.⁷ indicated that the upper phase boundary of the L_α phase was only shifted by 1 – 2°C toward higher temperatures, this shift decreasing as surfactant concentrations increased until $\gamma = 0.70$, where the same phase transition temperature from L_2 to $L_2 + L_\alpha$ was observed in both solvents. It was decided to carry out the experiments at 10.5°C to avoid any confusion.

The measurement of suitable physical quantities as a function of concentration makes it possible to determine the cmc values. Among these, ^1H or ^{13}C chemical shifts may be examined and are probably the easiest values to determine. We have considered ^1H NMR in the present study, owing to its faster acquisition compared with ^{13}C NMR. The ^1H NMR spectra of C_9COE_4 and C_{10}E_4 with the assignments of the protons of the alkyl chain are reported in Figure 2. The variation of the chemical shift of the α -protons with concentration is illustrated in Figure 3. (Chemical shifts of the other protons of the alkyl chain as a function of the concentration are given in the Supporting Information.) In these graphs, by using a logarithmic scale for the concentration, the breakpoint corresponds to the beginning of the aggregation phenomenon, and the cmc values were found to be $1.30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for C_9COE_4 and $0.90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for C_{10}E_4 in D_2O .

The surfactant self-diffusion is another parameter which changes upon micellization and also affords information about the micelles formed. The variations of self-diffusion coefficients of C_9COE_4 and C_{10}E_4 at 10.5°C with concentration are reported in Figure 4. The curves presented are typical of the diffusion coefficients observed as a function of concentration in the case of micellar solutions of surfactant. The curve displays a plateau at concentration below the cmc, corresponding to the diffusion of free molecules of surfactant. With increasing concentrations, a breakpoint is observed where the diffusion coefficients start to decrease until a second lower plateau is reached. This decrease corresponds to the contribution of the diffusion coefficient of the

(24) Glatter, O.; Fritz, G.; Lindner, H.; Brunner-Popela, J.; Mittelbach, R.; Srey, R.; Egelhaaf, S. U. *Langmuir* **2000**, *16*, 8692.

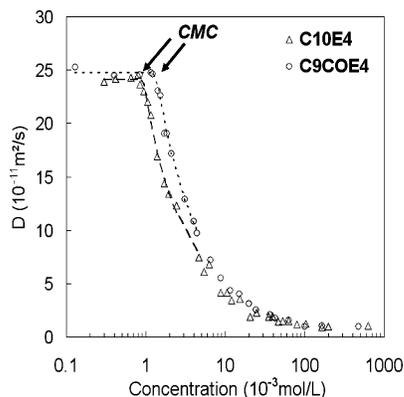


Figure 4. Self-diffusion coefficients of tetraethylene glycol decanoyl ester (C_9COE_4) and tetraethylene glycol decanoyl ether ($C_{10}E_4$) as a function of concentration at 10.5 °C. The dashed lines correspond to both fits used to extract cmc values.

micelles formed which are about 1 order of magnitude lower than those of the free molecules. This can be described using a phase separation model in which the observed self-diffusion coefficient, D_{obs} , is expressed as a population weighted average between “free” and “micellized” molecules (eq 3).²⁵

$$D_{obs} = \left(\frac{C - cmc}{C}\right)D_{mic} + \left(\frac{cmc}{C}\right)D_{free} \quad (3)$$

where C is the global concentration of surfactant, cmc is the critical micelle concentration, D_{obs} is the measured diffusion coefficient, D_{free} is the diffusion coefficient of free molecules, and D_{mic} is the diffusion coefficient of micelles.

According to the curves in Figure 4 and eq 3, cmc , D_{free} , and D_{mic} values can be derived. D_{mic} can further be used to determine the hydrodynamic radius of micelles, R_h , using the Stokes–Einstein equation (eq 4, below), in the case of spherical micelles (see the next section):

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (4)$$

where k_B is the Boltzmann’s constant, T is the temperature, η is the solvent viscosity, and D is the diffusion coefficient.

The cmc can be worked out by graphical means, but it is also possible to directly fit D_{obs} as a function of concentration, C , and work out the cmc values. It is thus convenient to rearrange eq 3:^{9,26}

$$D_{obs} = D_{free} + \left(1 - \frac{cmc}{C}\right)(D_{mic} - D_{free})H(x) \quad (5)$$

using H the Heaviside step function, with $x = C - cmc$, when:

$$H(x) = 1 \quad \text{if } x \geq 0$$

$$H(x) = 0 \quad \text{if } x < 0$$

Here, cmc , D_{free} , and D_{mic} are free fitting parameters. The result of the fit of D_{obs} is represented by the dashed lines in Figure 4. Fits were performed around the cmc and for concentrations where micelles were assumed to be spherical with a constant radius, i.e., up to concentrations around 4.5×10^{-3} mol L^{-1} for both surfactants. The concentration ranges where radii were constant have been verified by inserting the derived

Table 1. Micelle Diffusion Coefficient, D_{mic} , Free Monomer Diffusion, D_{free} , and cmc Values Obtained from the Fit of the NMR Diffusion Measurements Obtained at 10.5 °C, and Calculated Hydrodynamic Radii Values, R_h

	D_{mic} (10^{-11} m ² s ⁻¹)	D_{free} (10^{-11} m ² s ⁻¹)	cmc (10^{-3} mol L ⁻¹)	R_h (Å)
C_9COE_4	3.6	24.8	1.4	34.7
$C_{10}E_4$	3.9	24.2	0.9	32.2

Table 2. Critical Micellar Concentration (cmc) Values Obtained by Different Techniques at Various Temperatures

	10.5 °C ^a	10.0 °C ^b	10.5 °C ^c	25 °C ^b
$cmc_{C_9COE_4}$ ($\times 10^{-3}$ mol L ⁻¹)	1.4	1.9	1.3	0.9
$cmc_{C_{10}E_4}$ ($\times 10^{-3}$ mol L ⁻¹)	0.9		0.9	0.5

^a Data derived from the fit of the curve $D_{obs} = F(C)$ in D_2O . ^b Data from surface tension measurements (ref 4 and unpublished data) in H_2O . ^c Data derived by graphical means from chemical shift variation as a function of concentration in D_2O .

D_{free} and cmc values into eq 3. D_{mic} was extracted for each value of D_{obs} measured. Finally, D_{mic} was observed to remain constant until the concentration mentioned above. Above this concentration D_{mic} began to decrease sharply, indicating a deviation from a spherical model as the corresponding radii were too large. Fitting parameters obtained from eq 5 are given in Table 1, along with the hydrodynamic radii calculated using these parameters.

In Table 2, values of cmc obtained by different methods (graphical means from the $\delta = f(C)$ curves and extracted from the fit of the $D = f(C)$ curves) are summarized and compared with values from the literature (obtained by surface tension measurements). The cmc values obtained by graphical means from 1H spectra and from the fit of the diffusion curves are in good agreement, perhaps not surprising since 1H spectra and diffusion experiments were performed on the same samples. The values of cmc for both surfactants increased as temperature decreased. This is a specificity of nonionic surfactants, which are known to lose their hydrophilicity with rising temperature.²⁷ Moreover, the cmc of the ester is higher than its ether homologue, in agreement with the data published by Stjerdahl and Holmberg³ on the C_7COE_4 ($cmc = 10.0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) and the C_8E_4 ($cmc = 9.0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) components of the C_iE_j series. As proposed in a previous paper,⁴ the carbonyl function of the ester bond may contribute to the slightly hydrophilic behavior of C_9COE_4 and lead to a micellization occurring at higher concentration. An alternative explanation attributes this increase in cmc to the nonlinearity of the ester molecule structure imposed by the ester bond, which hinders the aggregation of surfactant molecules. Finally, a slight discrepancy was observed between the two methods of measuring the cmc at 10 °C, which can be explained by the different solvents used (H_2O vs D_2O ; note that the corresponding cmc in molar fraction are 3.04×10^{-5} in H_2O and 2.55×10^{-5} in D_2O).

Micelles Size and Shape. The relationship between D_{mic} and C can take various forms because of obstruction effects and/or frictional parameters that must be taken into account when concentration increases. In the same way, the aggregates can take various shapes and sizes. However, for low concentrations and at low temperatures, we can assume that obstruction effects remain low and apply the spherical model. Thus the hydrodynamic radius will be given by the Stokes–Einstein equation (eq 4).

In our study, the spherical model was found to be valid over a short concentration range. Thus, micelle sizes calculated using

(25) Kjellin, U. R. M.; Reimer, J.; Hansson, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *262*, 506.

(26) Stilbs, P. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 1.

(27) Cox, M. F. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; Wiley: Chichester, U.K., 2002; Vol. 1, Chapter 13, p 293.

the Stokes–Einstein equation were constant until around $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for both C_9COE_4 and C_{10}E_4 . The values of the hydrodynamic radii, extracted from eq 5 and using values of D_{mic} given in Table 1, were 34.7 and 32.2 Å for C_9COE_4 and C_{10}E_4 , respectively. To confirm the hypothesis of no obstruction effects in the concentration range described above, we attempted to introduce an additional correction to the self-diffusion coefficient of micelles by taking into account the interactions between the particles. Micelle–micelle obstructions imply a reduction of D_{mic} that, in a first approximation, is proportional to the volume fraction occupied by the micelles. This can be accomplished by means of the relation given in eq 6.²⁸

$$D_{\text{mic}} = D_{0\text{mic}}(1 - k\phi_{\text{micelles}}) \quad (6)$$

where k is the interaction constant, $D_{0\text{mic}}$ is the micelle diffusion coefficient of spherical micelles without obstruction effects, D_{mic} is the observed micelle diffusion coefficient, and ϕ_{micelles} is the volume fraction of the micelles with:

$$\phi_{\text{micelles}} = (C - \text{cmc}) \frac{M}{\rho} \quad (7)$$

where C is the concentration in mol L^{-1} , M is the surfactant molecular weight ($M_{\text{C}_9\text{COE}_4} = 348.7 \text{ g mol}^{-1}$ and $M_{\text{C}_{10}\text{E}_4} = 334.5 \text{ g mol}^{-1}$), and ρ is the surfactant volume weight ($\rho_{\text{C}_9\text{COE}_4} = 1007 \text{ g L}^{-1}$ and $\rho_{\text{C}_{10}\text{E}_4} = 959 \text{ g L}^{-1}$).

The value of k has been suggested to be 2.0 for hard sphere in a medium without hydrodynamic interactions and 1.7 in the presence of such interactions.^{17,29} In this work, we chose to use $k = 1.7$. However the value of k does not appear to be critical as substituting a value of 2 in our calculations did not lead to major changes in the results: neither did we observe an outstanding difference on calculated micelle radii as a result of applying this extra correction, except when concentrations were quite high (only 1% difference between both values at concentration of $15.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), when the spherical model is no longer consistent. That is why in the concentration range from which we had extracted the micelle sizes, we assumed that $D_{\text{mic}} \approx D_{0\text{mic}}$.

A graphical comparison between the observed self-diffusion coefficients measured, D_{obs} , and the theoretical self-diffusion coefficient, D_{theo} , calculated with eq 3 (assuming that the micelles' radii remained constant over the whole concentration range) is given in Figure 5. As expected, D_{obs} and D_{theo} are very close until $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; however, as concentration increases, D_{obs} decreases more sharply than D_{theo} for both surfactants, indicating micellar growth.

The apparent hydrodynamic radii, calculated assuming a spherical shape for concentrations just above the cmc, are in good agreement with the values obtained in the literature by different techniques for various C_iE_j members (see the Supporting Information). C_iE_j forming prolate¹³ or rod disc shapes^{11,16} exhibit larger radii ($>50 \text{ Å}$), whereas C_iE_j that form spherical micelles^{11,12,14,27,29} exhibit radii around 30 Å. Thus, for C_9COE_4 and C_{10}E_4 , the assumption of a spherical shape for the micelles formed just after the cmc seems to be valid, even if the existence of slightly distorted structures, like rods or discs with small degrees of anisotropy, cannot be excluded. The existence of small spherical aggregates at low concentrations has been discussed in the literature³¹ and proven to be favored by molecules having a high

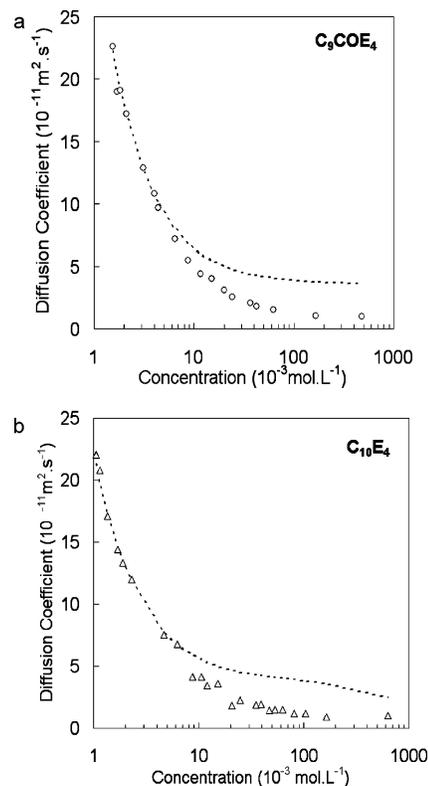


Figure 5. Comparison of self-diffusion coefficients (observed, D_{obs} , and theoretical, D_{theo}) at 10.5 °C. D_{theo} is calculated using eq 3 by taking $R_h = 34.7$ and 32.2 Å for C_9COE_4 (a) and C_{10}E_4 (b), respectively.

i/j ratio, i.e., for compounds with a relatively bulky ethylene oxide moiety compared to the alkyl chain. We can therefore assume that, just like C_8E_4 ,²⁷ C_8E_5 ,¹⁴ C_{12}E_6 ,^{12,14} C_{12}E_7 ,²⁹ and C_{12}E_8 ,¹¹ the balance between the hydrophilic and lipophilic parts in C_9COE_4 and C_{10}E_4 would suggest such a spherical aggregation, at least at low concentrations. When concentrations increase, the micelles grow in size and probably undergo a sphere-to-rod or sphere-to-disc transition, responsible for the decrease in the measured diffusion coefficient. As discussed above, the difference obtained in the hydrodynamic radii of the ester and the ether is not considered to be relevant.

Vicinity of the Cloud Point. The measurements of self-diffusion coefficients as a function of temperature were performed for both C_9COE_4 and C_{10}E_4 starting at 7.5 °C and increasing the temperature up to maximal 19 and 22 °C, respectively, depending on the concentration and the surfactant. Solutions with $\gamma = 0.05$, 0.10, 0.15, and 0.20 of surfactant in D_2O were studied, and the results are presented in Figure 6. In the following discussion we make the assumption that the measured self-diffusion coefficients, D_{obs} , is approximately equal to the micelles self-diffusion coefficient, D_{mic} , since at $\gamma = 0.05$ we are already far above the cmc (<0.005 for both surfactants) and the contribution of D_{free} to the measured self-diffusion coefficient, D_{obs} , can therefore be neglected. As shown in Figure 6a, D_{mic} increases slightly with increasing temperature for C_9COE_4 and the values of D_{mic} obtained were very close across the range of concentrations evaluated. For C_{10}E_4 the same trends were observed. Under the same conditions, the resonance line widths measured on the main methylene peak were found to decrease slightly with increasing temperature for both surfactants at each concentration studied (see the Supporting Information).

A primary examination of these data do not show any micellar growth on approaching the cloud point neither for the ester nor

(28) Wang, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4755.

(29) Stubenrauch, C.; Nydén, M.; Findenegg, G. H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17028.

(30) Jeong, J. B.; Yang, S. R.; Kim, J. D. *Langmuir* **2002**, *18*, 8749.

(31) Nishikido, N. *Langmuir* **1990**, *6*, 1225.

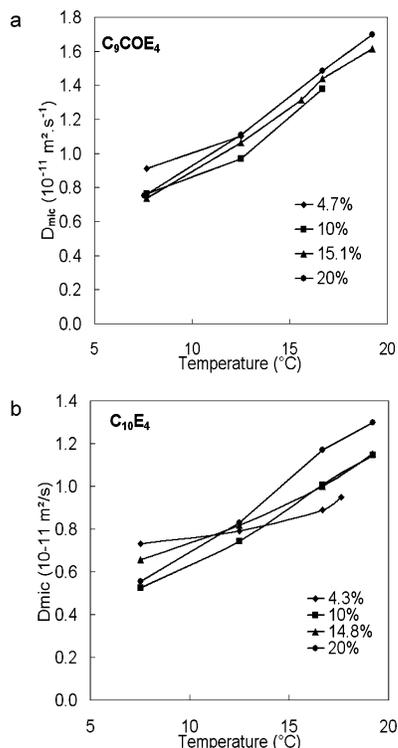


Figure 6. Self-diffusion coefficients of C_9COE_4 (a) and $C_{10}E_4$ (b) measured as a function of temperature in the vicinity of the cloud point.

for the ether derivative. The question of whether the clouding phenomenon occurring in ethoxylated surfactants is due to a growth of the micelles has been the subject of many papers, and the conclusions vary from a compound to another (see the Supporting Information). As pointed out by Nishikido,³¹ two hypotheses are usually proposed to explain the clouding phenomenon: either a micellar growth as a function of temperature is supported,^{11,12,14–16,32,33} or this hypothesis is contradicted and a loose aggregation of small micelles is defended.^{34–37} More recently, Glatter et al.²⁴ studied C_8E_3 , C_8E_4 , C_8E_5 , $C_{10}E_4$, $C_{12}E_5$, and $C_{12}E_6$ by small-angle neutron scattering (SANS) and concluded that, for all compounds, both a micellar growth and an increasing attractive interaction are observed in the vicinity of the cloud point. However Stubenrauch et al.,²⁹ who also studied C_8E_4 , reported no significant temperature dependence of D at high concentration (above $\gamma = 0.06$ in their study). They hypothesized that the increasing temperature enhanced both micelle clustering and intermicellar exchange of amphiphile molecules and that these two phenomena have opposite effects on D and may compensate each other. Conroy et al.³⁸ depicted two different processes for nonionic surfactant clouding: critical dewetting of the ethylene oxide chain and micelle shape change on approaching the cloud point. They distinguished those surfactants forming a ($L_\alpha + w$) region above the cloud point (type 2, like $C_{12}E_8$) from the others (type 1, like $C_{12}E_4$). For type-1 surfactants, they concluded that the clouding phenomenon was due primarily to the ethylene oxide chain

dehydration on heating, the micelles thus remaining small. For type-2 surfactants, they proposed that micelles undergo progressive growth and shape change.

In our case, the self-diffusion and resonance line width measurements suggest that there is no micellar growth on approaching the cloud point for both C_9COE_4 and $C_{10}E_4$. An alternative interpretation of the data could be that, on approaching the cloud point, the micelles fusion is facilitated, and the increase in diffusion coefficient would reflect the higher diffusion rate of the surfactant along these fused micelles. This would explain why diffusion is faster for 20% solutions in both cases. However, this latter interpretation would involve micelle growth at first, which is not corroborated by the evolution of the line width. For both systems, we can thus assume that the clouding phenomenon is more likely to be due to a progressive dehydration of the ethylene oxide units and an increase of the intermicellar interactions, the micelles remaining small up to the critical temperature.

Liquid Crystal Domain. ²H NMR. Quadrupole nuclear magnetic resonance spectroscopy is well-suited for the study of liquid crystalline phase behavior and has already been widely used to identify single and multiple-phase samples.^{39–43} ²H NMR makes it possible to analyze very accurately the phase transitions and structural changes of lyotropic liquid crystal along a concentration or temperature path. This is because the quadrupole splitting is like a fingerprint of each phase type and varies with concentration and temperature. Therefore, a single anisotropic liquid crystalline phase will exhibit a specific NMR line shape which depends on the anisotropy, the geometry, and the domain size of the liquid crystalline aggregates, as well as upon the motion of the D_2O molecules. Thus, a splitting of the signal indicates anisotropic mesophases (lamellar, hexagonal, etc.), whereas a single resonance is in most cases characteristic of isotropic phases. With this technique, not only the determination of liquid crystal phases or their coexistence with an isotropic phase is possible, but the splitting of the ²H NMR signals also gives information about the degree of order in the crystalline phase. In a D_2O –surfactant system, the exchange between hydration water and free water is rapid in comparison to the NMR time scale, and an averaged motion is thus detected. The observation of a splitting shows that the averaged motion of water molecules is anisotropic. The splitting is therefore a measurement of the amount of hydration water bound to an anisotropic phase. For poly(ethylene oxide) surfactants, Rendall and co-workers^{44,45} proposed a model for the composition dependence of the quadrupolar splitting where water is bound collectively to the head group. They showed that the alkyl chain makes no direct contribution to $\Delta\nu$. The ²H NMR splitting for the heavy water molecules mainly represents the contribution of molecules bound to the first one or two EO (ethoxy) groups linked to the alkyl chains.

As shown in Figure 1, C_9COE_4 produced a lamellar phase between $\gamma = 0.55$ and $\gamma = 0.85$ that we investigated by means of ²H NMR. We were interested in the phase transitions and the coexistence of different phases; that is why the whole lamellar

(32) Hedin, N.; Yu, T. Y.; Furo, I. *Langmuir* **2000**, *16*, 7548.
 (33) Lindman, B.; Wennerström, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6053.
 (34) Staples, E. J.; Tiddy, G. J. T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 2530.
 (35) Cebula, D. J.; Ottewill, R. H. *Colloid Polym. Sci.* **1982**, *260*, 1118.
 (36) Zulauf, M.; Rosenbusch, J. P. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 856.
 (37) Zulauf, M.; Weckstrom, K.; Heyter, J. B.; Degiorgio, V.; Corti, M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3411.
 (38) Conroy, J. P.; Hall, C.; Leng, C. A.; Rendall, K.; Tiddy, G. J. T.; Walsh, J.; Lindblom, G. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1990**, *262*, 253.

(39) Funari, S. S.; Holmes, M. C.; Tiddy, G. J. T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 11029.

(40) Funari, S. S.; Holmes, M. C.; Tiddy, G. J. T. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3015.

(41) Dimitrova, G. T.; Tadros, T. F.; Luckham, P. F.; Kipps, M. R. *Langmuir* **1996**, *12*, 315.

(42) Stubenrauch, C.; Frank, C.; Strey, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 5027.

(43) Kilpatrick, P. K.; Blackburn, J. C.; Walter, T. A. *Langmuir* **1992**, *8*, 2192.

(44) Rendall, K.; Tiddy, G. J. T.; Trevethan, M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 637.

(45) Rendall, K.; Tiddy, G. J. T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 3339.

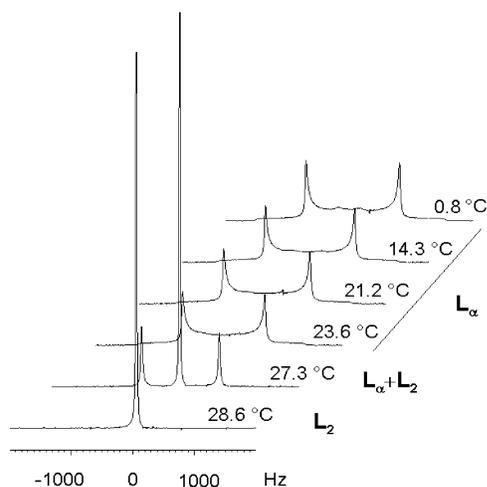


Figure 7. ^2H NMR spectra of the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-D}_2\text{O}$ system at $\gamma = 0.70$ as a function of temperature.

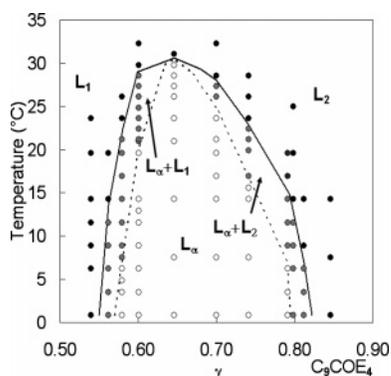


Figure 8. Phase diagram of C_9COE_4 obtained by means of ^2H NMR in the region $\gamma = 0.50\text{--}0.90$. Black, gray, and white circles represent each experimental data (black, isotropic phase; gray, two-phase region; white, lamellar phase).

region was screened ($\gamma = 0.54, 0.56, 0.58, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.79, 0.81, 0.85$) according to temperature. We also studied the $\text{C}_{10}\text{E}_4\text{-D}_2\text{O}$ system in the lamellar region in order to estimate the effect of the replacement of an ether linkage by an ester one. As the C_{10}E_4 system is relatively well-studied, we examined fewer concentrations than for the ester ($\gamma = 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80$).

^2H Spectra. Some ^2H NMR spectra obtained are illustrated in Figure 7 in which the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-D}_2\text{O}$ system ($\gamma = 0.70$) is shown as a function of temperature. The transitions $\text{L}_\alpha \rightarrow \text{L}_\alpha + \text{isotropic} \rightarrow \text{isotropic}$ are easily observed, and the phase boundaries can be determined. It should be pointed out that the coexistence of a sharp central line with a split signal does not always mean that an isotropic phase coexists with a liquid crystal phase. In some cases, if the lamellar phase contains regions where the lamellar domains are smaller than a few micrometers, it might be possible for water to diffuse across several lamellar domains, giving a single line as a result of averaging. That is why the intensities of the sharp central signal and the split signal were checked on heating and cooling. When the intensities of both signals were found to be equivalent after heating or cooling, the coexistence of the sharp central line with a doublet was attributed to a two-phase region. When intensities of both signals were found to differ on cooling and heating, this coexistence was attributed to a single lamellar phase.

Figure 8 summarizes all experimental data obtained with ^2H NMR relating to C_9COE_4 , the main features being that:

At $\gamma = 0.54$ only an isotropic phase was observed.

At $\gamma = 0.56$ no single lamellar phase was detected, only the transition from $\text{L}_\alpha + \text{isotropic} \rightarrow \text{isotropic}$ was seen.

At $\gamma = 0.58, 0.60, 0.70, 0.75, 0.79$ the three regions ($\text{L}_\alpha, \text{L}_\alpha + \text{isotropic}$, and isotropic) were detected.

At $\gamma = 0.65$, only the lamellar and isotropic regions were found.

At $\gamma = 0.80$ and 0.81 the single lamellar phase was no longer observed.

At $\gamma = 0.85$ only the liquid phase was detected.

These observations show the complementarities between ^2H NMR and microscopy for the construction of a phase diagram, as the two-phase regions can be more accurately detected with ^2H NMR than with microscopy. Thus, in this study, the two-phase regions “ $\text{L}_\alpha + \text{isotropic}$ ” can be evaluated in detail for C_9COE_4 and ^2H NMR allowed us to enrich previously published data acquired using microscopy techniques.⁴ In particular, the transition from the isotropic region to the lamellar region at $\gamma = 0.6$ between 0 and 30°C could not be observed by microscopy. As shown in Figure 8, the lamellar phase region is surrounded by a two-phase region, where the lamellar phase coexists with an isotropic phase.

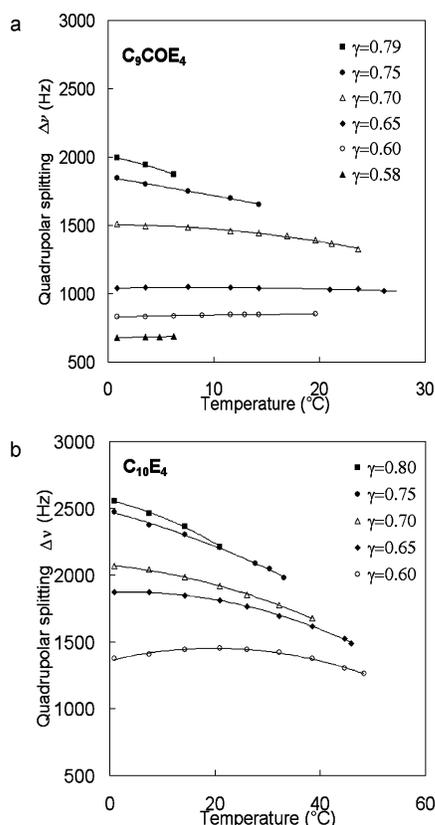
In Table 3, phase boundaries for three different samples are shown for the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-D}_2\text{O}$ system studied by ^2H NMR and the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-H}_2\text{O}$ system studied by POM. For γ around 0.60 and 0.70, the phase transition temperatures are higher in the case of the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-D}_2\text{O}$ system. The increase is about 1.7°C at $\gamma = 0.60$ and about 0.9°C at $\gamma = 0.70$. However, at $\gamma = 0.80$, the discrepancy is more pronounced (3.6°C). The shift of the lamellar phase toward slightly higher temperatures in D_2O at $\gamma = 0.60$ and $\gamma = 0.70$ is in accordance with the observations made by Stubenrauch et al.⁷ At $\gamma = 0.80$, the greater discrepancy could be attributed to a more difficult visible inspections of the two-phase regions. Moreover, it should be pointed out that the phase boundaries were evaluated for the same mass fraction and were not corrected according to the molar mass difference between H_2O and D_2O . This means that the temperature limits are given at slightly different molar fractions for the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-D}_2\text{O}$ systems. (As an example, at $\gamma = 0.60$, the molar fraction in D_2O is 0.083 instead of 0.076 in H_2O , and at $\gamma = 0.80$, the molar fraction in D_2O is 0.187, whereas the value is 0.171 in H_2O .) Note that at $\gamma = 0.80$, the slight differences observed in molar fraction values in both solvents have a more pronounced effect on the transition temperature, as in this region of the lamellar phase a small increment in composition leads to a high difference in the transition temperature because of the curve's slope. We can thus conclude from these results that the two analytical methods (microscopy and NMR) are in accordance as regards to the determination of phase boundaries.

Splitting. The quadrupolar splittings, $\Delta\nu$, measured for $\text{C}_9\text{COE}_4\text{-D}_2\text{O}$ system and $\text{C}_{10}\text{E}_4\text{-D}_2\text{O}$ system are presented in Figure 9, parts a and b, respectively. Only the spectra where a single lamellar phase is observed are considered for the comparison of splitting values, as neither the composition nor the amount of coexisting L_α phase is known precisely in the case of two-phase regions. In Figure 9, results relating to different samples of various compositions are given. The values of $\Delta\nu$ observed clearly show a well-defined concentration effect for both surfactants, $\Delta\nu$ decreasing with decreasing surfactant concentration. As already mentioned, $\Delta\nu$ is a measurement of the fraction of water bound to the lamellar phase and its order; thus, $\Delta\nu$ decreased with a decreasing lamellar concentration. In addition a slight temperature effect was observed. A decreasing quadrupolar splitting with increasing temperature would be expected for nonionic surfactant, as the hydration degree is lower

Table 3. Comparison of Phase Boundaries Obtained for C₉COE₄ by Means of ²H NMR, POM, and Visual Observation Techniques

phase transition	γ	phase transition boundaries (°C)	
		² H NMR (D ₂ O)	POM + visual observation (H ₂ O)
L _{α} → L _{α} + liq	$\gamma = 0.60$	21.0	28.1
L _{α} + liq → liq		29.8	
L _{α} → L _{α} + liq	$\gamma = 0.70$	23.6	27.6
L _{α} + liq → liq		28.5	
L _{α} → L _{α} + liq	$\gamma = 0.80$	12.0	15.6
L _{α} + liq → liq			

with higher temperature. This expected effect was observed in the more concentrated samples ($\gamma = 0.79, 0.75$ for C₉COE₄ and $\gamma = 0.80, 0.75, 0.70, 0.65$ for C₁₀E₄). However from $\gamma = 0.70$ for C₉COE₄ and from $\gamma = 0.60$ for C₁₀E₄, a different temperature effect was seen: either a plateau was detected or a maximum reached. Stubenrauch et al.⁷ made the same observations and discussed them in terms of defects in the lamellar phases, the maximum in the $\Delta\nu(T)$ curves representing the phase of the highest order. By comparing both surfactants (Figure 9), we can clearly see that the $\Delta\nu$ values, for similar compositions and at identical temperatures, were much lower for the C₉COE₄-D₂O system. The temperature range was also restricted to some extent, as the C₉COE₄-D₂O system forms a lamellar phase under 30 °C, whereas the C₁₀E₄-D₂O system forms one up to 50 °C, presenting in addition a dilute lamellar phase. Rendall and Tiddy⁴⁵ reported in the case of C_{*i*}E_{*j*} that the splittings decrease as EO number increases, but they also showed that only the first one or two EO groups linked to the alkyl chain may influence the $\Delta\nu$ values. The decreasing splittings observed as EO number increases are not due to a decreased total amount of bound water, therefore, but to a decreased amount of water bound to EO₁ and EO₂.

**Figure 9.** Quadrupolar splitting ($\Delta\nu$, Hz) as a function of temperature for different compositions: (a) C₉COE₄; (b) C₁₀E₄. (Lines are used to aid visual comparisons.)

In our case, we can assume from simple structural considerations that the ester group probably binds more water than the ether. Thus, the lower $\Delta\nu$ values observed for the ester are not the result of a lower amount of total bound water but are an expression of the lower order parameter in relation to the ether.

Conclusion

We have presented new results on the aqueous phase behavior of the decanoyl ester of tetra(ethylene glycol) (C₉COE₄) in comparison with its ether counterparts (C₁₀E₄), investigated by NMR spectroscopy.

The PGSE-NMR technique allowed the determination of cmc at 10.5 °C and the characterization of the size and shape of micelles above the cmc for both surfactants. The cmc values were found to be 1.3×10^{-3} and 0.9×10^{-3} mol L⁻¹, and micelles' radii were evaluated at 34.7 and 32.2 Å, for C₉COE₄ and C₁₀E₄, respectively. Micelles formed, if assumed to be spherical just above the cmc, showed a rapid growth with increasing concentration for both surfactants. Experiments in the vicinity of the cloud point did not show any micellar growth for samples with γ between 0.05 and 0.20.

The ²H NMR technique gave insights into the C₉COE₄ lamellar phase and made it possible to characterize phase transitions and the presence of two phase regions where the lamellar and the isotropic phase coexist. Moreover, the quadrupolar splitting gave information about the organization of the lamellar regions. By comparing both surfactants, it was clear that the ester linkage led to lower values of quadrupolar splitting in comparison with the ether, since the ester probably binds more water than the ether; this means that the lamellar phase of the ester must have a lower degree of order.

NMR techniques, either the PGSE-NMR or the ²H NMR, are therefore of real practical interest for the characterization of the aqueous phase behavior of surfactants, both in the micellar and the crystalline regions. We have demonstrated that coupling these techniques to classical investigations, such as surface tension measurements and POM, makes it possible to accurately study the aqueous phase behavior of surfactants. These techniques also offer a unique insight into the molecular organization in the different phases formed.

Acknowledgment. The 500 MHz NMR facilities were funded by the Région Nord-Pas de Calais (France), the Ministère de la Jeunesse de l'Education Nationale et de la Recherche (MJENR), the Centre National pour la Recherche Scientifique (CNRS), and the Fonds Européens de Développement Régional (FEDER).

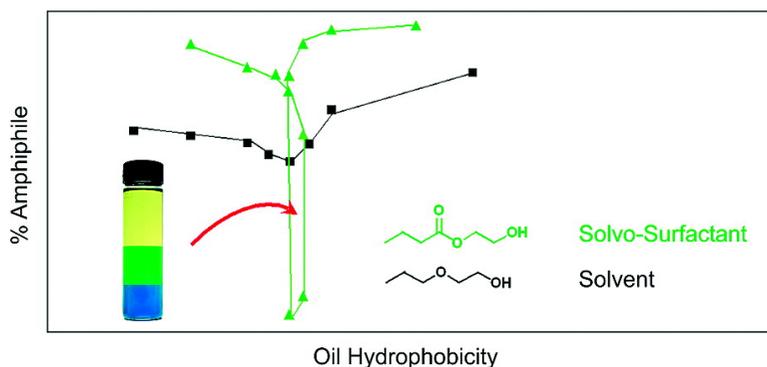
Supporting Information Available: Chemical shift of the protons of the alkyl chain as a function of concentration, resonance line widths measured on the main methylene peak as a function of temperature at various concentrations, and comparison of micelle shape and size for different surfactants given in the literature. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Self-Association of Short-Chain Nonionic Amphiphiles in Binary and Ternary Systems: Comparison between the Cleavable Ethylene Glycol Monobutyrate and Its Ether Counterparts

Ying Zhu, Anne-Gaëlle Fournial, Valérie Molinier, Nathalie Azaroual, Gaston Vermeersch, and Jean-Marie Aubry

Langmuir, Article ASAP

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on December 15, 2008



More About This Article

Additional resources and features associated with this article are available within the HTML version:

- Supporting Information
- Access to high resolution figures
- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article

[View the Full Text HTML](#)

Self-Association of Short-Chain Nonionic Amphiphiles in Binary and Ternary Systems: Comparison between the Cleavable Ethylene Glycol Monobutyrate and Its Ether Counterparts

Ying Zhu,[†] Anne-Gaëlle Fournial,[‡] Valérie Molinier,[†] Nathalie Azaroual,[‡]
Gaston Vermeersch,[‡] and Jean-Marie Aubry^{*,†}

LCOM, Equipe "Oxydation et Formulation", UMR CNRS 8009, ENSCL BP 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, and LCOM, Equipe "RMN et Photochimie", UMR CNRS 8009, Faculté de Pharmacie, Université de Lille 2, BP 83, 59006 Lille Cedex, France

Received September 9, 2008. Revised Manuscript Received October 30, 2008

In the context of environmental concerns for the production of surface active species, the introduction of a carbonyl function into the skeleton of ethyleneglycol-derived solvo-surfactants is a way to access cleavable compounds with presumed enhanced biodegradability. Ethylene glycol monobutyrate (C_3COE_1) was synthesized and compared to its ether counterparts, ethylene glycol monopropyl (C_3E_1) and monobutyl ethers (C_4E_1), to assess the effect of the insertion of a carbonyl function in the skeleton of short-chain ethoxylated amphiphilic compounds. In aqueous solutions, the ester has intermediate behavior between that of the two ethers with regard to surface tension, solubilization of Me-naphtalene in water, and self-diffusion by PGSE NMR. In ternary systems, C_3COE_1 and C_3E_1 have the same optimal oil (EACN = 2.8), which is much more polar than that of C_4E_1 (EACN = 8.5). With regard to the ability to form structured systems, the behavior in water does not differ significantly for the three compounds, and the transition between nonassociating solvents and amphiphilic solvents, sometimes called solvo-surfactants, is gradual. In ternary systems, however, only C_4E_1 and C_3COE_1 form a third phase near the optimal formulation, which tends to show that C_3COE_1 possesses the minimum amphiphilicity to get a structuration. Self-diffusion NMR studies of the one-phase domains do not, however, allow us to distinguish between different degrees of organization in the three systems.

1. Introduction

The search for environmentally safer surface-active species is a key issue in research programs related to formulation in both the academic and industrial communities. In this context, esters of polyethylene glycol are cleavable compounds that may represent more environmentally friendly alternatives to the widely used ethers. Tehrani-Bagha and Holmberg have shown that the octyl, 1-methylhexyl, and 1-ethylhexyl esters of tetraethylene glycol reach 60% biodegradation after 28 days in a closed-bottle test and that the central scission between the lipophilic and the hydrophilic parts is the rate-determining step.¹ In a recent publication, the well-defined decanoyl esters of tri- and tetraethylene glycol (C_9COE_j , $j = 3, 4$) were synthesized and their physicochemical properties in aqueous solutions investigated in comparison with their ether counterparts ($C_{10}E_j$).² The precise phase boundaries of the liquid-crystal phases, especially the liquid-crystal–isotropic-liquid coexisting regions, were determined by NMR spectroscopy.³ In aqueous solutions, it was found that the ester surfactants exhibit similar, although somewhat more polar, behaviors compared to the ether counterparts. The ester surfactants form only a lamellar liquid-crystal phase, the domain of which is smaller than that of the ether with regard to both temperature and concentration. ²H NMR studies of the liquid-crystal phases show a reduced order parameter compared to that of the ether homologues. With regard to the stability of such compounds over time, it has been shown that the hydrolysis rate is higher

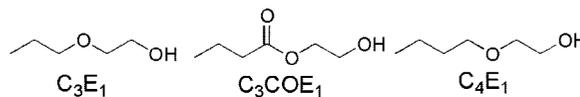


Figure 1. Compounds under study: monobutyrate of ethylene glycol (C_3COE_1) and its ether counterparts, ethylene glycol butylether (C_4E_1), and ethylene glycol propylether (C_3E_1).

for concentrations below the critical micellar concentration and that it is highly pH-dependent.^{1,2,4} The monodecanoyl ester of tetraethylene glycol C_9COE_4 has a half-life of 906 min at pH 11.0 and 90 min at pH 12.1,² whereas ester-containing surfactants are known to be stable for more than 1 month at neutral or slightly alkaline pH.^{1,4}

In the present work, the same substitution of an ether bond by an ester linkage was performed on a shorter homologue, with the aim of finding substitutes for the short-chain ethylene glycol ethers because several members of this family of compounds are blamed for reprotoxicity.^{5,6} It is expected that the insertion of a cleavable function will also increase the biodegradability in the case of short-chain amphiphiles. The pure monobutyrate of ethylene glycol (C_3COE_1) was synthesized and compared to its ether counterparts, the butylether of ethylene glycol (C_4E_1) and the propylether of ethylene glycol (C_3E_1) (Figure 1). The influence of the insertion of an ester bond on the physicochemical properties is expected to be greater in this case than for the already-studied longer homologues.

With a low molecular weight and an amphiphilic structure, C_3E_1 , C_4E_1 , and C_3COE_1 belong to a family of nonionic short-

* Corresponding author. E-mail: jean-marie.aubry@univ-lille1.fr.

[†] ENSCL.

[‡] Université de Lille 2.

(1) Tehrani-Bagha, A.; Holmberg, K. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 81–91.

(2) Zhu, Y.; Molinier, V.; Queste, S.; Aubry, J. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 397–404.

(3) Fournial, A. G.; Zhu, Y.; Molinier, V.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M.; Azaroual, N. *Langmuir* **2007**, *23*, 11443–11450.

(4) Nardello, V.; Chailloux, N.; Joly, G.; Aubry, J. M. *Colloids Surf., A* **2006**, *288*, 86–95.

(5) *The Toxicology of Glycol Ethers and Its Relevance to Man*; Technical Report No. 64; European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals: Brussels, 1995.

(6) Laudet-Hesbert, A. *Toxicol. Lett.* **2005**, *156*, 51–58.

chain amphiphilic compounds that are sometimes called solvo-surfactants. These compounds are of great interest both in academic research and industrial applications because they accumulate some typical properties of solvents (volatility, solubilization*) and of surfactants (surface activity, self-aggregation).⁷ The short-chain (poly)ethylene glycol ethers, sometimes simply called glycol ethers (C_iE_j , $j < 3$), are the most commonly used solvo-surfactants in industry. The behavior of solvo-surfactants in binary and ternary systems, which is significantly different from that of “true” surfactants, can be studied in a similar manner. In an aqueous environment, surfactant molecules, because of their distinct and bulky hydrophilic and hydrophobic groups, have the ability to self-associate and exhibit complex phase behavior at high concentrations with the formation of various liquid-crystal structures. The autoassociation is a cooperative phenomenon, the onset taking place at a precise concentration that is the critical micellar concentration (cmc). Solvo-surfactants, which also possess distinct but smaller hydrophilic and lipophilic regions, also adsorb at the interface and are believed to undergo some kind of aggregation. The exact nature of this aggregation phenomenon, in particular, whether it takes place in a cooperative manner, is still a matter of debate. The aggregation behavior of short-chain amphiphilic species belonging to short-chain ethylene glycols^{8–19} or alcohols^{20–23} has been extensively studied by various techniques. In our work, the aggregation behavior of C_3COE_1 and its ether counterparts in water was investigated by surface tension and PGSE NMR experiments.

In equilibrium ternary water/oil/surfactant systems, the type of system formed (Winsor I, II, or III) depends on many formulation variables, such as the chemical structures of oil and surfactant, the temperature, and the salinity.²⁴ Near the optimal formulation, where the surfactant has a balanced affinity for oil and water, a triphasic system with a bicontinuous microemulsion in equilibrium with excess water and oil (Winsor III system) can be formed. Solvo-surfactants show phase behavior similar to that of “true” surfactants except that a much higher concentration of amphiphile is required to obtain a Winsor III-type system. Moreover, the minimal interfacial tension between the excess oil and water phases attained at the optimal formulation is much higher ($\sim 0.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) for solvo-surfactants than in the case of real surfactants ($\sim 10^{-3}–10^{-4} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). The organization of microemulsions formed by short-chain amphiphiles appears to

be very different from the well-structured ones of the true surfactants. Amphiphiles are usually classified as strong and weak according to their amphiphilicity factor,¹³ with the short-chain polyglycol ethers being part of the latter group.^{25,26} Weak amphiphiles lead to weakly structured mixtures in opposition to the strongly structured microemulsions formed by real amphiphiles. In this work, the phase behavior of ethylene glycol monobutylate and its ether counterparts in the one-phase domain of their optimal ternary systems was examined by PGSE NMR in order to put forward differences in the organizational state in each case.

2. Experimental Section

2.1. Chemicals. Butyric acid (99%), 2-chloroethanol (99%), sodium hydroxide (97+%), ethylene glycol monopropyl ether (99.4%), and ethylene glycol butyl ether (99.5%) were purchased from Sigma-Aldrich. The alkanes and alkylbenzenes used for the construction of “fish” diagrams were obtained from Sigma-Aldrich or Fluka with the highest available grades. Toluene (99%) used for extractions was from Acros. All chemicals were used as received.

2.2. General Methods. Analytical NMR spectra were recorded on Bruker AC spectrometers at 300.13 MHz for ^1H and 75.47 MHz for ^{13}C . Gas chromatography analyses were performed on an Agilent 6890N apparatus, equipped with a HP-1 cross-linked methyl silicone gum column ($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$), with N_2 as the gas vector and an FID detector.

2.3. Synthesis. Butyric acid (44 g, 0.5 mol) was dissolved in 40% sodium hydroxide solution (50 g, 0.5 mol, 1 equiv) at 95 °C with stirring. 2-Chloroethanol (48 g, 0.6 mol, 1.2 equiv) was slowly added over 45 min at the same temperature. The reaction was maintained at 95 °C for 8 h under reflux and agitation. After cooling to room temperature, the medium was filtered and extracted with toluene ($3 \times 100 \text{ mL}$). The organic phase was washed with a saturated solution of sodium hydrogenocarbonate until reaching neutral pH and was then dried over magnesium sulfate. After solvent evaporation under reduced pressure, a colorless liquid (28.5 g, 0.22 mol, 43% yield) was obtained. The crude product is a mixture of monoester, diester, and residual butyric acid. The pure monoester was obtained by distillation under reduced pressure ($T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5 \text{ Pa}$). The purity of the compound was ascertained by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and GC. The product was kept in the refrigerator under an argon atmosphere and was used within 15 days to avoid slow hydrolysis taking place in moist air. Monobutylate of ethylene glycol (C_3COE_1): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 -1% TMS): δ 0.96 (3H, t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, CH_3), 1.67 (2H, sx, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\beta$), 2.34 (2H, t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\alpha$), 2.70 (1H, t, $J = 5.8 \text{ Hz}$, -OH), 3.81–3.86 (2H, m, $\text{CH}_2\alpha\text{O}$), 4.20–4.23 (2H, m, $\text{CH}_2\beta\text{O}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 -1%TMS): δ 13.7 (CH_3), 18.4–36.1 (2 CH_2), 61.3–65.9 (2 CH_2O), 174.1 (COO).

2.4. Surface and Interfacial Tension Measurements. Isothermal surface and interfacial tensions were measured with an ITConcept tensiometer in rising drop mode. The temperature was maintained at $25.0 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ by using a thermostated cell. The data reported are equilibration values typically obtained after a time interval of 5 to 60 min for surface tension and 5 min for interfacial tension. Six measurements were taken for each point. The data reported are the mean values.

2.5. Solubilization of 1-Methylnaphthalene. Solutions (2 g each) of the hydrotrope in water were prepared at different concentrations, and 1-methylnaphthalene was added carefully until reaching saturation (cloudy solution). The solutions were stirred at room temperature for 24 h. After this period, the solutions were centrifuged to accelerate the phase separation, and the aqueous phase was removed after complete decantation (clear solution). The amount of 1-methylnaphthalene solubilized in the aqueous phase was determined by UV absorption of the solutions at 282 nm. Prior to the measurement,

(7) Lunkenheimer, K.; Schroedle, S.; Kunz, W. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2004**, *126*, 14–20.

(8) Ambrosone, L.; Costantino, L.; D’Errico, G.; Vitagliano, V. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190*, 286–293.

(9) D’Arrigo, G.; Mallamace, F.; Micali, N.; Paparelli, A.; Vasi, C. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 2578–2587.

(10) D’Arrigo, G.; Teixeira, J.; Giordano, R.; Mallamace, F. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2732–2737.

(11) Kato, T. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5750–5755.

(12) Kilpatrick, P. K.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; Miller, W. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 270–285.

(13) Koehler, R. D.; Schubert, K. V.; Strey, R.; Kaler, E. W. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10843–10849.

(14) Mallamace, F.; Micali, N.; D’Arrigo, G. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 6652–6658.

(15) Nishikawa, S.; Tanaka; Mashima, M. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 686–689.

(16) Onori, G.; Santucci, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4662–4666.

(17) Ortona, O.; Vitagliano, V.; Paduano, L.; Costantino, L. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *203*, 477–484.

(18) Quirion, F.; Magid, L. J.; Drifford, M. *Langmuir* **1990**, *6*, 244–249.

(19) Elizalde, F.; Gracia, J.; Costas, M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3565–3568.

(20) D’Arrigo, G.; Giordano, R.; Teixeira, J. *Langmuir* **2000**, *16*, 1553–1556.

(21) D’Arrigo, G.; Giordano, R.; Teixeira, J. *Eur. Phys. J. E* **2003**, *10*, 135–142.

(22) Frindi, M.; Michels, B.; Zana, R. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4832–4837.

(23) Hajji, S. M.; Errahmani, M. B.; Coudert, R.; Durand, R. R.; Cao, A.; Taillandier, E. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4819–4824.

(24) Salager, J. L.; Rantón, R.; And; erez, J. M.; Aubry, J. M. *Tech. Ing., Génie Procédés* **2001**, J2157/1–J2157/20.

(25) Gradzielski, M.; Langevin, D.; Sottmann, T.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8232–8238.

(26) Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G. *Phys. Rev. E* **1993**, *47*, 4197–4209.

a calibration curve was constructed at this wavelength. The solutions were diluted in ethanol before measurement.

2.6. Diffusion Coefficients by PGSE NMR. The self-diffusion coefficients were determined by the PGSE-NMR technique by monitoring the ^1H signal on a Bruker Avance 500 spectrometer equipped with a field gradient probe unit. This method was first introduced by Stejskal and Tanner,²⁷ and in our experiments, the BPP-STE-LED sequence²⁸ combining constant time, stimulated echo, bipolar pulse, and the longitudinal eddy current delay method was used. The 2D DOSY treatment was performed with NMRnotebook software by NMRtec.

All of the NMR signals give rise to monoexponential decays following eq 1

$$A = A_0 \exp\left[-\gamma_H^2 \delta^2 G^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right] \quad (1)$$

where A is the echo amplitude in the presence of the gradient pulse, A_0 is the echo amplitude in the absence of the gradient pulse, γ_H is the proton gyromagnetic ratio, δ is the gradient pulse length, G is the strength of the applied field gradient, Δ is the interval between two field gradient pulses, and D is the diffusion coefficient. The gradient strengths were varied from 1 to 35 G cm^{-1} , and parameters δ and Δ were adjusted for each sample to obtain the full decrease in the echo signal. By varying the field gradient amplitude G , a series of experiments were collected and the diffusion coefficient was extracted using a simple fit to eq 1 for well-separated resonances. The main methylene peak was chosen to fit eq 1. The temperature control of the probe was within ± 0.5 K. The field gradient was calibrated with the diffusion of H_2O in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixtures. In binary systems, measurements were performed at 10 °C to be far below the cloud temperature of C_4E_1 (43 °C) and for comparison with the data previously obtained with the longest homologues.³ In ternary systems, measurements were performed at 17 °C to be in the optimal temperature range of the systems.

2.7. Fish Diagrams. Ternary S/O/W systems were prepared in test tubes with the studied solvo-surfactant and chosen oil. Equal weights of oil and water were first introduced, and increasing amounts of solvo-surfactant were added. After each addition, the test tubes were shaken vigorously and placed in a thermostatted bath at 25.0 ± 0.1 °C until the attainment of equilibrium. The type of Winsor system (I, II, III, and IV) was determined by visual observation and in some cases by using a laser pointer to locate the microemulsion phase.

3. Results and Discussion

3.1. Autoassociation in Water. **3.1.1. Onset of Aggregation by Surface Tension Data and Solubilization Experiments.** The evolution of surface tension with the solvo-surfactant molar fraction was measured for C_3E_1 , C_3COE_1 , and C_4E_1 at 25.0 °C and compared to the evolutions obtained for ethylene glycol (E_1), ethylene glycol methyl ether (C_1E_1), and ethylene glycol ethyl ether (C_2E_1). The data are presented in Figure 2 on a semilogarithmic scale. The curves obtained in the case of an ideal mixture between water and a solvent having surface tensions of 47.8 and 22.4 mN/m are also presented for comparison. A slight change in the slope starts to be observed with C_1E_1 and becomes more pronounced when the amphiphilic character is increased (C_2E_1 , C_3E_1 , C_3COE_1 , and C_4E_1). For ethylene glycol (E_1) that does not possess any amphiphilic character, no breakpoint is observed even if the behavior is significantly different from that of an ideal mixture. A clear breakpoint can be set only in the case of C_4E_1 , with the evolution becoming smoother for C_3COE_1 and even more so for C_3E_1 , C_2E_1 , and C_1E_1 . In these

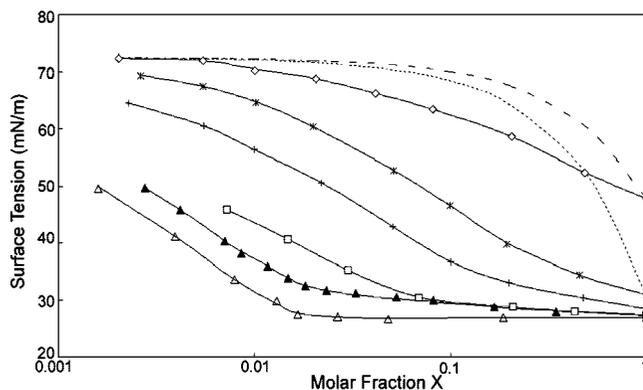


Figure 2. Surface tension as a function of the molar fraction of E_1 (\diamond), C_1E_1 ($*$), C_2E_1 ($+$), C_3E_1 (\square), C_3COE_1 (\blacktriangle), and C_4E_1 (\triangle) at 25.0 °C. Comparison with the curves obtained in the case of an ideal mixture between water and a solvent having surface tensions of 47.8 mN/m (---) and 31.0 mN/m (...).

latter cases, it should also be pointed out that the surface tension does not reach a plateau at high concentrations as for C_4E_1 .

A change in the surface tension versus concentration curve slope is usually observed for short-chain amphiphiles¹⁹ and coincides with the concentration at which other physicochemical properties, such as the density, molar volume, and heat capacity, are modified.¹² This point is thus generally taken as the onset of aggregation and is called the minimum aggregation concentration (mac). In our case, if we try to work out a breakpoint in the case of the three compounds of interest, the mac's are found at $x_c = 0.017$ for C_4E_1 , $x_c = 0.020$ for C_3COE_1 , and $x_c = 0.080$ for C_3E_1 . The critical aggregation concentration found for C_4E_1 is in accordance with the data already published that were obtained by different techniques (cf. Table 1).

C_4E_1 and C_3COE_1 are found to start aggregating almost at the same concentration, which is much lower than for C_3E_1 . As with their longer homologues, the association phenomenon in the case of short-chain amphiphiles is believed to be driven by hydrophobic effects. This indicates that both compounds have similar hydrophobic parts. Consequently, to assess the hydrophilic/lipophilic balance of the compounds, the carbonyl function should be considered to belong to the hydrophobic chain and not be included in the hydrophilic head. This was also observed for the longest homologues because the behavior of C_9COE_4 compared well with that of its ether counterpart, C_{10}E_4 .^{2,3}

Short-chain amphiphilic molecules such as the ones under study can be classified as hydrotropes, a term first introduced to define water-soluble organic molecules having an amphiphilic structure and able to increase the water solubility of hydrophobic compounds greatly.²⁹ Historically referring to anionic short-chain aromatic salts, this term was later extended to cationic and nonionic aromatic compounds and also to short-chain aliphatic compounds exhibiting hydrotropic behavior. In the latter case, the term solvo-surfactant may be preferred for nonionic short-chain amphiphilic molecules.⁷

The ability of hydrotropes to increase the solubility of organics in water significantly is believed to be linked to their ability to self-associate at high concentrations, above the so-called minimum hydrotropic concentration (mhc).³⁰ Above this concentration, some kinds of aggregates, the structures of which are not yet fully understood, are formed, thus creating concentrated

(27) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.

(28) Wu, D.; Chen, A.; Johnson, C. S., Jr. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1995**, *115*, 260–264.

(29) Matero, A. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; Holmberg, K., Shah, D. O., Schwuger, M. J., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2002; Vol. 1, Chapter 18.

(30) Hodgdon, T. K.; Kaler, E. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 121–128.

Table 1. Literature Data Concerning the Aggregation Behavior of Ethyleneglycol Monobutyl Ether (C₄E₁) in Water at 25.0 °C

ref	technique	X _C	type of aggregate	radius (Å)
9	ultrasonic and brillouin light-scattering experiments		micelle-like structures	
10	SANS	0.015–0.02	micelle-like structures	
11	PGSE NMR		short-lived micelles	4
12	densitometry, refractometry, tensiometry, ¹³ C NMR	0.018	weakly cooperative aggregates with a short lifetime (<1 μs)	
16	microcalorimetry, tensiometry	0.02	micelles	
18	SANS, light scattering	0.018	spherical micelles	9
19	tensiometry, foam stability	0.017		
21	SANS	0.018	spherical micelles	7.9–9.2

hydrophobic regions that aid the solubilization of organics in water, as do micelles in surfactant solutions. In fact, the point at which a compound stops being a hydrotrope and becomes a real surfactant is a matter of debate. Srinivas et al.³¹ studied the behavior of a series of alkyl benzene sulfonates of increasing chain length and concluded that a clear distinction between hydrotropic and a micellar behavior is not possible because the transition is gradual.

Bauduin et al.³² based their work on the shapes of the solubilizing curves of hydrophobic dyes by hydrotropes to determine the mhc. They suggested the use of “co-surfactant”, “solvo-surfactant”, and “hydrotrope” as synonyms, with only the mhc values providing data reliable enough to distinguish the species.

Hydrotropic solubilizations of 1-methylnaphthalene by the three compounds under study have been performed and are presented in Figure 3. 1-Methylnaphthalene was chosen because it can be considered to be a good mimic of organic soil and has the advantage of absorbing in the UV region, which makes quantification easier.

The concentrations of hydrotrope from which the solubilization of 1-methylnaphthalene starts to be effective, the so-called minimum hydrotropic concentrations, are in good agreement with the minimum aggregation concentrations obtained from surface tension measurements for C₄E₁ and C₃COE₁ (ca. 0.9 mol/L/0.016 molar fraction for the former and 1.2 mol/L/0.021 molar fraction for the latter). However, for C₃E₁, the onset of solubilization increase is not clear, and if we try to work out an mhc, then it is not in agreement with the surface tension data because it seems to occur at lower concentrations. This tends to hint at aggregation taking place at a given concentration for C₃COE₁ and C₄E₁, whereas the behavior of C₃E₁ seems to deviate more from truly associative behavior.

3.1.2. NMR Self-Diffusion. Compared to real surfactants, hydrotropes start aggregating at higher concentrations, and the onset is not as well-defined, which calls into question the exact nature of the aggregates formed. Srinivas et al.³³ studied the X-ray crystal structure of conventional hydrotropes (sodium benzenesulfonate derivatives) and concluded that open-layer small assemblies with a small aggregation number of hydrotropes were formed. This layered structure would explain the solubilizing action of hydrotropes that are able to include hydrophobic guest molecules within the layers.

Numerous studies on the types of aggregates have been performed in the ethyleneglycol butyl ether (C₄E₁)–water system using various physicochemical techniques. All results tend to prove that C₄E₁ aggregates from a critical molar fraction of $x = 0.018$ in the form of spherical aggregates of the micelle type (Table 1).

To gain insight into the organization of the three compounds in water, their diffusion coefficients have been measured over the whole concentration range by PGSE NMR. The data are displayed in Figure 4. For the three compounds, the diffusion is first rapid (4.0×10^{-10} m²/s) and does not vary significantly with concentration. It then starts to decrease to a minimum value of about 1.0×10^{-10} m²/s. At higher concentrations, the diffusion coefficient increases again to the value of the neat species.

In the case of real surfactants, a clear break point is observed at the critical micellar concentration, and a plateau is reached for the diffusion of micellar aggregates that is an order of magnitude lower than for the diffusion of the free molecules.³ For the molecules under study here, the lower value of the self-diffusion coefficients is only about one-fourth of the diffusion in the free state.

The self-diffusion values can be used to assess the size of the aggregates formed by assuming a spherical shape and applying the Stokes–Einstein equation to determine a hydrodynamic radius R_h (eq 2)

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2)$$

where k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, η is the solution viscosity, and D is the diffusion coefficient.

Hydrodynamic radii R_h were worked out for the three compounds just at the end of the plateau, where the molecules are supposed to be aggregated and for which the solution viscosity can be approximated to D₂O viscosity at the same temperature. It should be noted here that the measurements were performed at 10 °C and in a different solvent (D₂O instead of H₂O), which is why no direct comparison can be made with surface tension data regarding the critical aggregation concentrations.

The hydrodynamic radii worked out for the three compounds are of the same order of magnitude (4 Å), approximately corresponding to the molecular length of the compounds, and agree with what was obtained by Kato¹¹ in the case of C₄E₁, who concluded the existence of short-lifetime clusters.

Finally, in aqueous solutions, the behaviors of C₃E₁, C₄E₁, and C₃COE₁ do not seem to be fundamentally different. Surface tension, solubilization, and PGSE NMR experiments tend to prove some kind of aggregation taking place at high hydrotrope concentrations, with this trend being clearer in the case of C₄E₁ and C₃COE₁. The case of C₃E₁ seems to be a more borderline one.

It was pointed out by D’Arrigo et al.⁹ that the short C_iE_j members display similar trends to their longer homologues in the series. However, the members up to C₃E₁ are miscible in water in all proportions and temperatures, whereas C₄E₁ has an LCST (42.9 °C, $x = 0.052$), which could make it the first member having a long enough alkyl chain length to form aggregates. In the case of short-chain 1,2-alkanediols and 1,2,3-octanetriol aqueous solutions, several studies^{20–23} confirm that aggregation occurs in aqueous solutions of short-chain diols and triols, with

(31) Srinivas, V.; Balasubramanian, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 6658–6661.

(32) Bauduin, P.; Renoncourt, A.; Kopf, A.; Touraud, D.; Kunz, W. *Langmuir* **2005**, *21*, 6769–6775.

(33) Srinivas, V.; Rodley, G. A.; Ravikumar, K.; Robinson, W. T.; Turnbull, M. M.; Balasubramanian, D. *Langmuir* **1997**, *13*, 3235–3239.

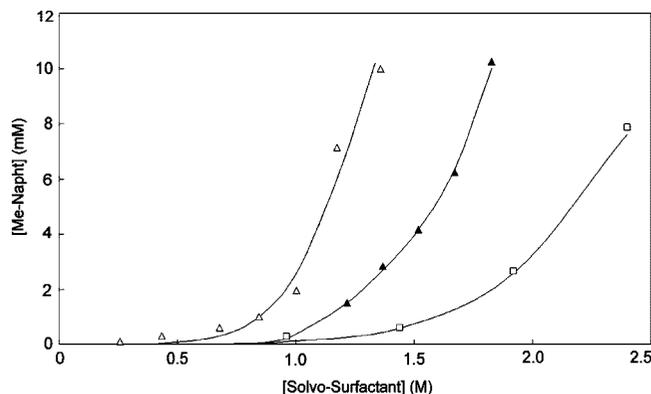


Figure 3. Solubilization of 1-methylnaphthalene by aqueous solutions of increasing concentrations of C_3E_1 (\square), C_3COE_1 (\blacktriangle), and C_4E_1 (\triangle) at 25.0 °C.

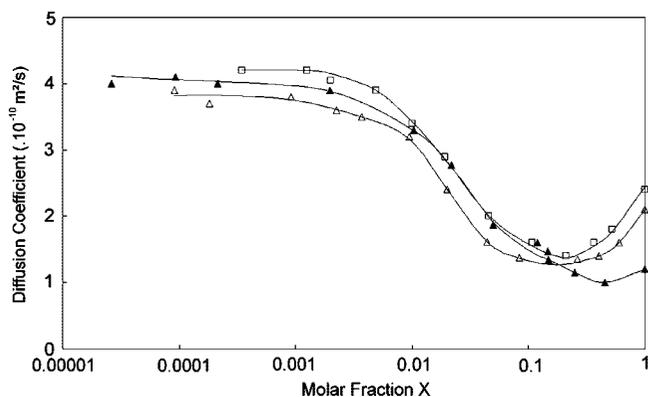


Figure 4. Diffusion coefficient as a function of the molar fraction of C_3E_1 (\square), C_3COE_1 (\blacktriangle), and C_4E_1 (\triangle) at 10 °C.

the aggregation properties mainly being related to the length of the hydrophobic chain.

The experiments performed in this work do not tend to distinguish clearly between nonaggregating C_3E_1 and aggregating C_3COE_1 and C_4E_1 with regard to the behavior in water. The evolution appears to be more gradual.

D'Arrigo et al. also underlined that in the C_iE_j series, C_4E_1 has the minimum alkyl chain length to form *ordered* aggregates, with the previous members forming only short-lived fluctuating associations.⁹ In this distinction may lie the difference in the autoassociation behaviors of C_4E_1 , C_3COE_1 , and C_3E_1 . Kilpatrick et al.¹² also distinguished, in the ethoxylated alcohols series, the behavior of simply associating, non-ideal solutions of the short-chain members from the structured liquids formed by the longer homologues (micelles and then liquid crystals).

Ultrasonic absorption and velocity¹⁵ have been measured in aqueous solution of a series of ethylene glycol ethers (C_iE_1 , $i = 2-4$) at 25 °C. Different behaviors have been found between the compounds. C_2E_1 did not show any excess absorption. However, one relaxation process for C_3E_1 and two for C_4E_1 have been found. The same series of compounds has been studied by Roux et al.³⁴ by analyzing the excess apparent molar heat capacity (Φc) of an aqueous solution of C_iE_1 ($i = 1-4$). The curves of short members ($i = 1-2$) decrease smoothly from diluted to concentrated solutions, similar to those for solutes such as DMSO, dioxane, and acetone. However, with C_3E_1 , the decrease in Φc is sharper and a shoulder appears, and with C_4E_1 , a minimum

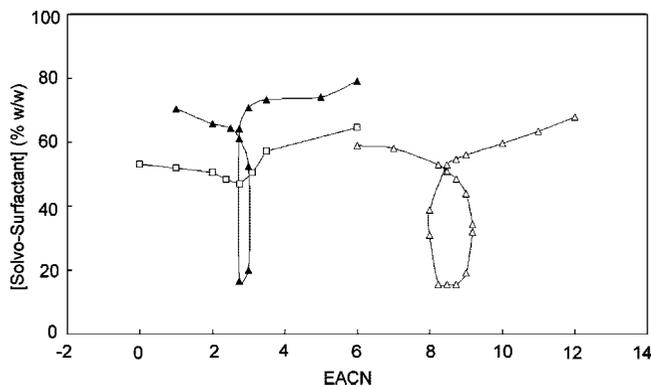


Figure 5. Fish diagrams built at 25.0 °C for C_4E_1 (\triangle), C_3COE_1 (\blacktriangle), and C_3E_1 (\square). The scanning variable is the nature of the oil represented by its EACN. EACN values from 0 to 6 were obtained by properly mixing the oils presented in Table 2. The ratio of oil to water is 50/50 (w/w).

followed by a maximum in Φc is observed. This phenomenon indicates that there are different aggregation behaviors depending on the hydrophobic chain length, which can be detected by suitable techniques.

D'Arrigo et al.²¹ performed SANS measurements of binary aqueous solutions of short-chain amphiphiles including C_4E_1 and 1,2-hexanediol and classified the amphiphiles according to a parameter f_a representing the degree of order in the system. For real amphiphiles, $f_a = -1$. When f_a approaches 0, the amphiphilicity decreases but the system is still structured until $f_a = 0$, the Lifshitz line. When f_a is positive but still < 1 , the system is partially ordered, whereas it is completely disordered for $f_a > 1$.

In our case, regarding the behavior in water, we can say that C_3COE_1 undergoes some kind of aggregation, just as its ether homologue C_4E_1 , but the nature of the aggregates cannot be undoubtedly assigned by the experiments performed in this work. The comparable onsets of aggregation tend to show that the hydrophilic/lipophilic balance of C_3COE_1 is closer to that of C_4E_1 . C_3E_1 seems to have a more borderline character with regard to the surface tension data and solubilization experiments, but no clear distinction can be made between aggregating and nonaggregating systems by the analytical techniques used in this work. In the next section, the behaviors of the three compounds have been compared in ternary water/oil/solvo-surfactant systems.

3.2. Behavior in Ternary Solvo-Surfactant/Oil/Water Systems. Depending on the formulation and composition variables, the equilibrium behavior of the three-component water/oil/amphiphile mixtures can show the presence of a particular state named microemulsion, which is the thermodynamically stable and organized dispersion of oil and water stabilized by an amphiphilic film.²⁴ Microemulsions are found either in the form of water droplets dispersed in an oily continuous phase at a low oil/water ratio or vice versa at high water/oil ratios. Spongelike bicontinuous structures are encountered when the oil/water ratio is close to 1.³⁵

Numerous studies deal with the equilibrium phase behavior of oil/water/ C_iE_j , because this homogeneous family of amphiphiles can show the whole range of equilibrium behaviors without the need for the addition of a fourth component, such as a cosurfactant. These systems are particularly sensitive to temperature, and the amphiphilicity of the surfactant can be easily tuned from weak to strong, thanks to the wide variety of i and j available.

(34) Roux, G.; Perron, G.; Desnoyers, J. E. *J. Solution Chem.* **1978**, *7*, 639-654.

(35) Olsson, U. In *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; Holmberg, K., Shah, D. O., Schwuger, M. J., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., 2002; Vol. 2, Chapter 17.

Table 2. Optimal Oils and Efficiency of the Solvo-Surfactants under Study, Determined from the Fish Diagrams at 25.0 °C^a

	C ₃ E ₁	C ₃ COE ₁	C ₄ E ₁
optimal oil (mass ratio)	cyclohexane/ <i>p</i> -xylene (1/1)	cyclohexane/ <i>p</i> -xylene (1/1)	octane/ nonane (1/1)
EACN	2.8	2.8	8.5
S*% (a)	47	61	53
S* (mol/kg) (b)	4.51	4.61	4.48

^aS* indicates the minimum amount of solvo-surfactant to attain the Winsor IV-type region expressed in weight percent (a) or mol/kg (b).

Compared to true surfactants, solvo-surfactants (low *i* and *j*) are much more soluble in water and oil, and they do not form liquid crystals at high concentrations. They are, however, able to form Winsor III systems, where a pseudomicroemulsion is in equilibrium with both excess water and oil. The shortest hydrophobic chain length that is able to form this type of system appears to be four carbons.^{26,36–38} Upon increasing both the hydrophobic and hydrophilic chain lengths, the amphiphiles become more and more efficient and the microemulsion more and more structured, even if no clear break can be determined.²⁶

The behavior of C₃COE₁ in ternary systems has been studied in comparison with that of C₃E₁ and C₄E₁. First, the hydrophilicities of the three studied solvo-surfactants have been assessed by determining their optimal oil. Then, the structure of the one-phase domain formed by C₃COE₁ and C₄E₁ was investigated by PGSE NMR.

3.2.1. Optimal Oil for C₃E₁, C₄E₁, and C₃COE₁. The optimal oil of a given amphiphile is defined as the oil, or the mixture of oils, that gives a third phase at 25.0 °C in the presence of the amphiphile and electrolyte-free water. The optimal oil of an amphiphile can be determined by different methods, such as the construction of a so-called fish diagram (or gamma plot) or the determination of the minimum water–oil interfacial tension.²⁴

The optimal oil of the compounds was determined by constructing the fish diagrams at 25.0 °C. They were obtained by determining the type of Winsor system (I, II, III, or IV) formed with a given oil, in ternary systems with equal oil and water, containing increasing amounts of solvo-surfactant. The optimal oils for the three compounds were determined first in aliphatic and aromatic alkane series and then in a homogeneous alkyl-benzenes series.

When the nature of the oil is chosen to be the formulation variable, the fish diagram is a 2D graph where the concentration of surfactant is plotted against the equivalent alkane carbon number (EACN) of the oil. The EACN is equal to the number of carbons in the chain if the oil is a linear alkane or the number of carbons in the linear alkane having the same polarity if the oil is more complex. EACN values can be obtained experimentally or by the calculation of oil structures. Earlier studies also showed that for oils of comparable polarities the EACN of an oil mixture can be obtained by a volume fraction average of the EACN of the separate oils.²⁴

The fish diagrams of the solvo-surfactants under study were drawn from a scan of oils at 25.0 °C and are presented in Figure 5. With increasing oil chain length, the ternary S/O/W system changes from a Winsor II-type system (surfactant and oil-rich phase equilibrating with excess water) to a Winsor I-type system (surfactant and water-rich phase equilibrating with excess oil). Under appropriate formulation conditions, a triphasic Winsor III system (surfactant-rich middle phase equilibrating with excess oil and water) is formed in the case of C₃COE₁ and C₄E₁.

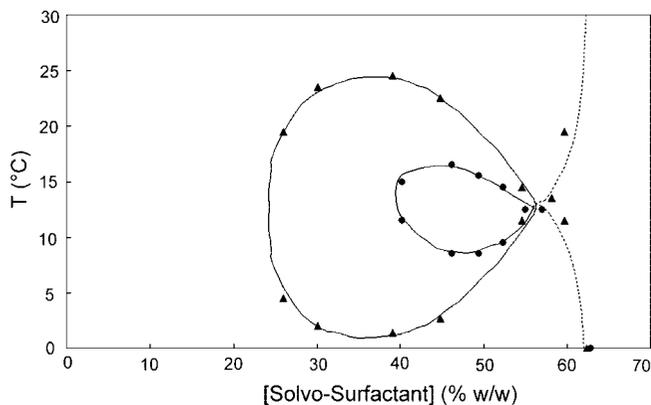


Figure 6. Fish diagrams of *T* vs the solvo-surfactant fraction for C₃COE₁ (▲) and C₃COE₁/C₃E₁ 90/10 (w/w) (●) in solvo-surfactant/propylbenzene/water systems. The scanning variable here is temperature. The ratio of oil and water is 50/50 (w/w).

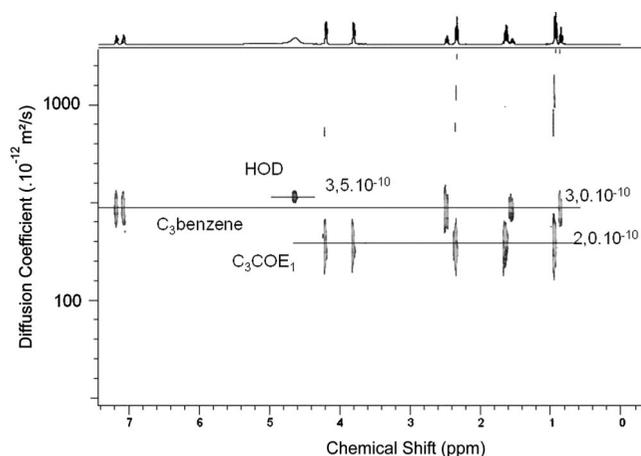


Figure 7. DOSY map recorded at 17 °C for the C₃COE₁/propylbenzene/(H₂O/D₂O)_{80/20} system. The oil/water ratio is 50/50 (w/w), and the amount of C₃COE₁ is 60% w/w.

C₃E₁ and C₃COE₁ both appear to be fairly polar molecules because they form only Winsor I-type systems with linear alkanes. To switch to Winsor II-type systems and thus locate the optimal formulation, lower EACNs have to be attained by using mixtures of more polar oils such as cyclohexane, *p*-xylene, toluene, and benzene, the EACN values of which are equal to 3.5, 2, 1, and 0, respectively.²⁴

As shown in Figure 5, the optimal formulation of C₄E₁ is identified by the top apex point of the three-phase body. A required EACN value of 8.5 can be attributed to C₄E₁. Because C₃COE₁ is more polar than C₄E₁, its optimal formulation cannot be obtained with linear alkanes. However, it is still able to form a third phase with polar oils, albeit more restricted, and its optimal oil appears to be a 1/1 mixture of cyclohexane and *p*-xylene equivalent to 2.8 EACN. The behavior of C₃E₁ is much different. Upon increasing the oil EACN, the system switches from a Winsor II- to a Winsor I-type system without crossing a Winsor III-type region. However, its optimal oil, here defined as the oil corresponding to the switch from a Winsor II- to a Winsor I-type system, is the same as for C₃COE₁. Table 2 gives the optimal oils and the efficiencies of the three solvo-surfactants. The efficiency is defined as the minimum amount of surfactant necessary to attain a homogeneous single-phase domain. The main features are that (i) C₃COE₁ and C₃E₁ possess the same optimal oil and are much more polar than C₄E₁ and (ii) C₃E₁ is

(36) Aratono, M.; Kahlweit, M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8578–8583.

(37) Gradzielski, M.; Langevin, D.; Sottmann, T.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 3782–3787.

(38) Kahlweit, M.; Busse, G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4939–4943.

Table 3. Observed (D) and Reduced (D/D_0) Diffusion Coefficients of the Species in the Winsor IV-Type Region^a

	C ₃ E ₁ system			C ₃ COE ₁ system			C ₄ E ₁ system		
	C ₃ E ₁	C ₃ benz	HOD	C ₃ COE ₁	C ₃ benz	HOD	C ₄ E ₁	<i>n</i> -octane	HOD
D (0.10 ⁻¹⁰ m ² /s)	2.8	4.0	3.7	2.0	3.0	3.5	2.6	5.5	3.2
D_0 (0.10 ⁻¹⁰ m ² /s)	6.0	12.3	11.0	5.5	12.3	11.0	5.6	17.0	11.0
D/D_0	0.46	0.34	0.35	0.36	0.24	0.31	0.46	0.32	0.29

^a The diffusion coefficients of the species in their nonassociated state D_0 are also given.

not able to form a three-phase system, contrary to C₃COE₁ and C₄E₁.

The fact that C₃COE₁ and C₃E₁ possess the same optimal oil tends to indicate that they have similar hydrophilicity, which is higher than that of C₄E₁, as corroborated by the fact that the former compounds do not show a cloud temperature in water whereas the latter does have a cloud temperature of 42.9 °C.³⁹ However, C₃COE₁ and C₄E₁ are both able to form a three-phase system, whereas C₃E₁ is not. In that sense, C₃COE₁ seems to play an intermediate role between the microemulsion-forming C₄E₁ and the more solventlike C₃E₁. The range of oils where a third phase can be formed is reduced compared to that for C₄E₁, but it still exists. The minimum water/oil interfacial tensions at the optimal formulation were measured for C₃COE₁ and C₄E₁. The minimum value was found to be close to 1 mN/m for C₃COE₁ but much higher than for C₄E₁, which was found to be 0.33 mN/m. All of these facts tend to indicate that the one-phase system formed by C₃COE₁ is less structured than that of C₄E₁, which was considered until now to be the lower limit for the microemulsion forming short-chain amphiphiles.

Finally, the fact that C₃COE₁ appears to be the least efficient should be related only to the difference in the molar weight of the compounds. If the S^* values are reported in reference to the respective molar masses, then the three solvo-surfactants appear to have the same efficiencies (Table 2).

3.2.2. Optimal Oil for C₃E₁ and C₃COE₁ in a Homogeneous Alkylbenzene Series. In the previous part, the optimal formulation of C₃COE₁ and C₃E₁ was obtained with a mixture of cyclohexane and *p*-xylene at 25.0 °C. Some problems may arise from the use of oil mixtures because it was shown that the more polar oils tend to segregate preferentially at the interface, acting as lipophilic linkers.⁴⁰ We thus turned to the alkylbenzene series to have a homogeneous polar oil family with which to determine the optimal oil for C₃E₁ and C₃COE₁.

Similar trends were observed in this case as when mixtures of oils were chosen. C₃COE₁ forms a three-phase domain with mixtures of propylbenzene and butylbenzene at 25.0 °C, with the range of this domain still being narrow, not wider than 0.3 carbon. C₃E₁ still has the same optimal oil as C₃COE₁, but without forming a three-phase domain.

The temperature range of existence of the three-phase domain was determined for the C₃COE₁/propylbenzene/water and C₃COE₁/C₃E₁ 90/10 (w/w)/propylbenzene/water systems. The corresponding fish diagrams of T versus the solvo-surfactant concentration are presented in Figure 6.

The replacement of 10% of the weight of C₃COE₁ by C₃E₁ has a significant effect on the extent of the three-phase domain. If the amount of C₃E₁ is increased to 30%, then the Winsor III domain completely disappears. This tends to show that C₃COE₁ really possess borderline character with respect to its ability to form a structured three-phase system. If part of the weak C₃COE₁

amphiphile is replaced by the even weaker C₃E₁ amphiphile, then this ability is lost, and no Winsor III domain is formed.

3.2.3. NMR Self-Diffusion in the One-Phase Domains. To go deeper in the comparison of the behaviors of C₃COE₁ and C₃E₁, which possess the same optimal oil but show different Winsor behaviors, an NMR self-diffusion study of the one-phase domain was performed. It was compared with the data obtained for C₄E₁.

The NMR self-diffusion studies were performed on mixtures of amphiphile/optimal oil/(H₂O/D₂O)_{80/20} at 17 °C. At this temperature, pure propylbenzene is the optimal oil of the C₃COE₁ and C₃E₁ systems, and *n*-octane is the optimal oil of the C₄E₁ system. The ratio of oil and water was kept at 50/50 (w/w), and the surfactant weight fraction was chosen to be just above the critical concentration (ca. 60% for C₃COE₁ and 50% for C₃E₁ and C₄E₁).

Figure 7 shows the DOSY map of the C₃COE₁ system. It is representative of what happens in all systems: all compounds diffuse rapidly, which means that they are all in the same state of aggregation. Value of D/D_0 , where D_0 is the diffusion coefficient of the compounds in the free state, are presented in Table 3. D_0 values were measured for the amphiphiles in a dilute D₂O solution where the compounds are supposed to be in a nonassociated state and for the oil and water in their pure states at the same temperature.

The reduced self-diffusion coefficients D/D_0 are very similar for all systems and do not allow us to distinguish between different degrees of organization.

Bodet et al.⁴¹ also attempted to use PGSE NMR to locate the transition between nonideal, simply associating molecular solutions from the behavior of surfactant solutions forming fluid microstructures such as micelles in binary systems and swollen micelles or bicontinuous microemulsions in ternary systems. They pointed out that even if such microstructures can be observed in weak amphiphiles systems by techniques such as light scattering they may not have a long enough lifetime or be present in sufficient proportions to be observed by other techniques such as PGSE NMR. The Winsor IV domains of C₄E₁/NaCl brine/decane and C₆E₂/NaCl brine/dodecane systems were studied by these authors. They found that for such systems microstructuration can be deduced from QLS and conductivity measurements whereas PGSE NMR studies result in molecular diffusion of the species, with diffusion coefficient values of the same order of magnitude as the ones presented here.

In our case, PGSE NMR cannot give additional information on the microstructuration of the systems. The only characteristic feature of the ternary behavior of these compounds is that C₃COE₁ and C₄E₁ are able to form a third phase whereas C₃E₁ is not.

3. Conclusions

The pure monobutyrate of ethylene glycol (C₃COE₁) was synthesized in order to access a cleavable ethylene oxide-derived

(39) Micali, N.; Trusso, S.; Vasi, C. *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 2349–2355.

(40) Graciaa, A.; Lachaise, J.; Cucuphat, C.; Bourrel, M.; Salager, J. L. *Langmuir* **1993**, *9*, 1473–1478.

(41) Bodet, J. F.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; Miller, W. G. *Langmuir* **1988**, *4*, 455–458.

short-chain amphiphile. The effect of the insertion of a carbonyl function in the skeleton of such compounds was assessed by comparing the behavior in binary and ternary systems to that of ether counterparts ethylene glycol propylether (C_3E_1) and ethylene glycol butylether (C_4E_1).

It appears that, as for the longer homologues, the ester linkage should rather be considered to belong to the hydrophobic part of the amphiphilic molecule because the behavior of C_3COE_1 compares better with that of C_4E_1 in aqueous solution. However, the replacement of the ether bond by an ester linkage leads to an increase in the hydrophilicity of the molecule, represented by a higher mac value in binary systems and a more polar optimal oil in ternary systems.

The question of how the aggregation of such compounds, in binary and/or ternary systems, takes place is still unclear. In water, the three compounds under study show similar behavior with respect to surface tension, solubilization, and NMR self-

diffusion, indicating some kind of aggregation taking place. No frontier between weak and strong aggregations can be set, even if it is clear that the behavior of such compounds deviates from that of real surfactants. The transition from surfactant to solvo-surfactant to solvent behavior seems to be continuous. In ternary systems, only C_3COE_1 and C_4E_1 are able to form a third phase near the optimal formulation, which is the clearest evidence of a distinction between weak amphiphiles C_3COE_1 and C_4E_1 and very weak C_3E_1 , which should be considered a solvent rather than a solvo-surfactant.

Acknowledgment. The 500 MHz NMR facilities were funded by the Région Nord-Pas de Calais (France), the Ministère de la Jeunesse de l'Éducation Nationale et de la Recherche (MJENR), and the Fonds Européens de Développement Régional (FEDER).

LA802963J