

Comportement des cationiques bicaténaires

Alice Devinat

E.I.3 Option MiDiFAB, Sujet bibliographique proposé par Tanja Pott Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes Soumis le 7.2.2005; accepté le 21.2.2005

Résumé : Le comportement en solution des tensioactifs cationiques bicaténaires est intéressant à la fois d'un point de vue fondamental et pratique. Leur particularité réside dans leur préférence à la formation de structures en bicouches, contrairement à leurs homologues monocaténaires. Les microstructures ainsi obtenues ont des applications dans des domaines variés, allant de la cosmétique à la détergence, en passant par les systèmes biologiques, comme les cellules membranaires et les bio-réacteurs. Tandis que les propriétés d'équilibre des systèmes micellaires classiques ont été largement étudiées, celles des systèmes en bicouches sont moins bien caractérisées. Cet article propose de mieux comprendre les phénomènes d'agrégation des bicaténaires en les étudiant de plus près et en présentant, entre autres, l'influence de différents paramètres (ajout d'un co-TA, longueur de la chaîne alkyle...).

Les tensioactifs (TA) cationiques regroupent plusieurs familles d'amphiphiles, presque exclusivement des dérivés d'amines tels que les sels d'amines et les sels d'ammonium, mais aussi des sels de pyridinium et d'imidazolium. Ceux ayant deux chaînes carbonées plus ou moins longues sont dits bicaténaires. Les ammonium quaternaires de type $CH_3(CH_2)_mCH_3(CH_2)_mN^+(CH_3)_2X^-$ sont les cationiques bicaténaires les plus courants. Parmi eux, le didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) est sûrement le bicaténaire symétrique le plus étudié [1] (voir figure 1). Certains phospholipides entrent également dans la catégorie des bicaténaires cationiques.

La majorité des surfaces, métaux, plastiques, fibres, membranes cellulaires, etc. est chargée négativement. L'utilisation principale des cationiques est donc liée à leur adsorption sur ces surfaces. On retrouve les bicaténaires cationiques notamment en cosmétique et détergence pour des applications d'agents conditionnants, antistatiques, mais aussi pour des applications biologiques (modèles de biomembranes, bio-réacteurs par exemple).

Propriétés



Figure 1 : (A) Didodecyldimethylammonium bromide (DDAB), (B) Représentation schématique d'un cationique bicaténaire.

© 2005 Option MiDiFAB, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. All rights reserved.



Figure 2 : Phases obtenues avec un cationique bicaténaire. (A) vésicule multilamellaire, (B) vésicule unilamellaire, (C) phase lamellaire (cristal liquide).

Le comportement des TA en solution résulte d'un équilibre complexe entre plusieurs données (entropie, interactions hydrophobes, énergies de courbures...). L'auto-association des TA en solution conduit à une gamme très variée de structures : micelles sphériques directes ou inverses, micelles cylindriques, phases lamellaires, structures bicontinues, vésicules...[2] De manière générale, on distingue les systèmes dits homogènes (une seule phase) des systèmes hétérogènes. Les systèmes monophasiques sont divisés en trois types : les solides, les phases liquides cristallines et les solutions isotropes. Une des conséquences des interactions hydrophobes est l'apparition des premiers agrégats de TA à la *cmc* (concentration micellaire critique), afin d'éliminer le contact entre les chaînes alkyles et l'eau. La loi de Traube stipule que l'ajout d'un groupe méthyle à un TA fait diminuer sa *cmc* [3]. Ainsi, les TA bicaténaires (et les lipides) ont une *cmc* plus faible que leurs homologues monocaténaires, pouvant aller jusqu'à 10^{-10} mM. Pour comparaison, notons que Proverbio *et al.* ont obtenus des résultats cohérents avec la littérature sur ce sujet pour le DDAB et le DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide), avec comme valeurs respectives de *cmc* de 0,053 mM et 15,5 mM [14].

Modélisation géométrique

L'équation du "packing parameter" (*PP*) met en relation la structure du TA et la forme des agrégats qu'il adoptera en solution [4].

$$PP = \frac{V}{aL_c}$$

V est le volume de la partie hydrophobe, a la surface occupée par la tête polaire et L_c la longueur de la chaîne hydrophobe

La surface occupée par la tête polaire, notée *a*, inclut non seulement le groupe hydrophile, mais aussi l'espace résultant des répulsions électrostatiques. Le TA formera des micelles sphériques si $PP \le 1/3$, des micelles cylindriques si $1/3 \le PP \le 1/2$, ou des micelles dites "platelike" si $1/2 \le PP \le 1$. Pour les TA bicaténaires, la partie hydrophobe est importante, ce qui donne un PP élevé. Ils sont alors modélisés, soit par un cône tronqué $(1/2 \le PP < 1)$, soit par un cylindre (PP = 1). De par cette géométrie, ils sont incapables de s'organiser en micelles classiques, mais formeront préférentiellement des structures en bicouches avec une courbure proche de zéro : des vésicules, des cristaux liquides lamellaires (voir figure 2) et plus rarement des phases éponges. Ces structures peuvent gonfler pour contenir une grande quantité d'eau. Les vésicules (ou liposomes dans le cas de lipides), sont des

bicouches de TA (3-5 nm d'épaisseur) renfermées sur elles-mêmes et incluses les unes dans les autres, comme des pelures d'oignons. On parle de vésicules multilamellaires. Pour obtenir une vésicule unilamellaire, un apport extérieur d'énergie est nécessaire, comme par exemple la sonication. Notons que le diamètre d'une vésicule de DDAB est de l'ordre de 100 nm. Grâce à la *cmc* très faible des bicaténaires cationiques, cette structure en bicouche est stable, même en solution diluée, d'où son intérêt dans le cas de modèle de biomembranes.

Lorsque la concentration en TA augmente, une phase cristal liquide se forme [2], dont la structure est principalement gouvernée par la géométrie des TA. Dans le cas des cationiques bicaténaires, une phase lamellaire est ainsi obtenue. A plus forte concentration en eau, il y a coexistence de la phase lamellaire avec une solution aqueuse très diluée composée de vésicules.

Energie de courbure

Les agrégats de TA peuvent aussi être considérés comme des films de TA ayant une certaine énergie de courbure. Le film possède alors une énergie élastique par unité de surface notée f[4].

$$f = \frac{1}{2}k(c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + Kc_1c_2$$

Les propriétés élastiques de la membrane sont déterminées par les paramètres suivants : k (élasticité de courbure totale, positive par définition), K (élasticité de courbure gaussienne), c_0 (courbure spontanée, inverse du rayon de courbure spontané), c_1 et c_2 (courbures principales).

Le signe de K n'est a priori pas connu. Notons juste que K > 0 favorise les surfaces en "selle de cheval" (hyperboliques, $c_1c_2 < 0$), tandis que K < 0 favorise les surfaces en "parachute" (ellipsoïdales, $c_1c_2 > 0$). Par convention, la courbure spontanée est positive si le film est courbé autour des chaînes hydrophobes. Elle sera négative si ces dernières sont tournées vers l'extérieur de l'agrégat. La courbure spontanée diminue lorsqu'une seconde chaîne alkyle est ajoutée au tensioactif, et lorsque les répulsions électrostatiques diminuent, comme par exemple après ajout de sel à une solution de TA ionique. Dans le cas des structures en bicouches formées par les bicaténaires cationiques, le rayon de courbure est proche de zéro.

Autres paramètres

La température est aussi un paramètre important dans le comportement des TA en solution. Les dispersions diluées de DDAB (0,2-1 wt%) montrent une transition gel (phase lamellaire L_{β}) \rightarrow cristal liquide (phase lamellaire L_{α}) vers une température $T_m = 15 \cdot 16^{\circ}$ C [1]. Dans la phase gel (phase dite quasi-cristalline), les chaînes alkyles de la bicouche sont dans un état cristallin. A cause de la différence entre la surface de la tête polaire et la "cross section area" (aire) de la chaîne alkyle, une structure inclinée (phase lamellaire L_{β} ') peut apparaître. Le thermotropisme de la phase lamellaire est alors le suivant quand la température augmente : $L_{\beta} \rightarrow L_{\beta}' \rightarrow L_{\alpha}$. Dans la phase cristal liquide L_{α} , les molécules peuvent avoir des mouvements de rotation et de diffusion latérale dans le plan de la bicouche, les chaînes étant dans un état fluide. Il n'y a pas de mouvement de flip-flop pour un TA bicaténaire (s'il existe, il est trop lent pour être pris en compte).

La forme des agrégats joue aussi sur les propriétés viscoélastiques. Les vésicules sphériques ont un comportement rhéologique à seuil intéressant, donnant une réponse élastique aux déformations [3].

Techniques d'analyse

Les diagrammes de phases binaires et ternaires sont un moyen efficace d'analyser le comportement des TA. Ils sont généralement obtenus par combinaison de différentes techniques expérimentales. L'observation au microscope à contraste de phase ou à lumière polarisée est une méthode simple, rapide et souvent utilisée [1,5,6,7].

Dans la gamme de concentration en TA où ce sont des vésicules qui sont présentes (solutions diluées), la littérature montre qu'une combinaison de deux techniques complémentaires est aussi souvent utilisée par les chercheurs [1,8,9] : la Cryo-TEM (microscopie électronique à transmission avec une cryogénisation) couplée avec soit la DLS (diffusion dynamique de la lumière; angl. dynamic light scattering), soit une méthode spectroscopique (RMN par relaxation). L'observation de l'éclatement quadripolaire en ²H-RMN peut être très utile dans la caractérisation des phases présentes. Une observation visuelle de la turbidité des solutions peut être effectuée au préalable. En effet, les échantillons présentant des vésicules (ou à la fois des vésicules et une phase lamellaire) sont plus ou moins turbides, tandis que ceux comportant uniquement des monomères ou des micelles sont transparents [8]. La combinaison Cryo-TEM et DLS s'est cependant révélée inefficace lorsque Viseu et al. ont voulu étudier la transition vésicule-micelle (structures très proches) induite par l'ajout d'un monocaténaire cationique dans la région des très faibles concentrations en bicaténaire. Les limites d'existence des différentes phases ne pouvaient pas être clairement définies. En effet, la DLS est sensible à la taille des agrégats (liée au coefficient de diffusion), et non à la concentration. De plus, peu d'échantillons ont pu être analysés par Cryo-TEM dont la limite de résolution (50 Å), est supérieure à la taille des micelles pures de TA monocaténaires. A cause des artéfacts lors de l'échantillonnage (adsorption de TA, "sorting effect"), cette technique ne permet pas d'obtenir la composition exacte car celle du film aqueux peut différer de celle du "bulk". Les auteurs ont alors obtenu ces concentrations critiques de transition monomères-vésicules et vésicules-micelles par combinaison de la DLS, de mesures de conductivité et de tension de surface.

Dans la partie concentrée en TA des diagrammes binaires TA/eau, la combinaison de la SAXS et de la ²H-NMR permet d'observer la coexistence, sans séparation macroscopique des deux phases lamellaires $D_{\rm I}$ et $D_{\rm II}$ (l'une riche, l'autre pauvre en eau). Ces phases anisotropes, biréfringentes ne pouvaient pas être discriminées optiquement [1]. La distance de répétition de la phase lamellaire peut être aussi déterminée par diffraction des rayons X [7]. Marques a également utilisé une méthode calorimétrique, la DSC (*angl.* differential scanning calorimetry), afin d'observer la température et l'enthalpie de transition gel \rightarrow phase cristal liquide [1]. Afin d'identifier la structure des microémulsions obtenues lors de son étude, Binks a fait appel à la SANS [6].

D'un point de vue plus "applicatif", notons que l'AFM (Atomic Force Microscopy) a permis de prouver la formation de bicouche de DDAB sur du mica [10].

Diagrammes de phases binaires TA/eau

Les diagrammes de phase binaires des TA à double chaîne sont très différents de ceux obtenus pour les TA monocaténaires. Pour ces derniers, les changements de phase typiques quand la concentration en TA augmente sont les suivants : solution micellaire \rightarrow phase hexagonale directe \rightarrow phase lamellaire \rightarrow phases inverses (hexagonales et micellaires) [2]. Des phases cubiques ou intermédiaires comme les phases éponges peuvent également apparaître. Les bicaténaires se comportent





différemment, comme on peut le voir sur la figure 3 pour le DDAB. Ce dernier forme deux phases lamellaires distinctes : l'une gonflée d'eau (D_1) et une pauvre en eau (D_2) , dont la distance de répétition est plus faible.

La plus grande différence est liée à la très faible solubilité dans l'eau des bicaténaires (parfois même considérée comme nulle), synonyme d'une incapacité à former des micelles classiques. Ces tensioactifs forment préférentiellement une phase lamellaire stable et une large région biphasique : phase lamellaire et solution diluée. De plus, il est possible de trouver des phases cubiques bicontinues et des phases hexagonales inverses pour des concentrations en tensioactifs très élevées.

Influence de la longueur de la chaîne alkyle

Kunieda et Shinoda ont établi l'influence de la longueur de la chaîne alkyle en comparant les diagrammes de phase de plusieurs TA cationiques bicaténaires (($C_{18}H_{37}$)₂N(CH₃)₂Cl, ($C_{14}H_{29}$)₂N(CH₃)₂Cl, ($C_{12}H_{25}$)₂N(CH₃)₂Cl) en fonction de la température et en étudiant les courbes de la tension de surface [5]. A très faible concentration (inférieure respectivement à 3.7 wt %, 3 wt % et 18 wt % pour les chaînes en C₁₈, C₁₄, C₁₂), il existe une phase cristal liquide qui apparaît être une phase lamellaire au microscope à lumière polarisée. Les dispersions obtenues sont très stables dans le temps, particulièrement ($C_{18}H_{37}$)₂N(CH₃)₂Cl qui déphase seulement après 1 h de centrifugation (environ 19000 g). L'étude de l'absorbance en fonction de la concentration pour ($C_{18}H_{37}$)₂N(CH₃)₂Cl montre un maximum de la turbidité dans la zone biphasique, suivi d'un plateau dans la phase cristal liquide. A haute température (respectivement à partir de 212°C, 162°C et 105°C pour les chaînes en C₁₈, C₁₄, C₁₂), la phase lamellaire disparaît au profit d'une solution isotrope et transparente. L'évolution de la tension de surface permet de déterminer la concentration des aturation des molécules dispersées, déterminant ainsi une relation entre cette saturation et la longueur des chaînes grasses. Marques *et al.* ont étudié le cas du système DDAB-eau et obtiennent des résultats similaires[1] à ceux de Kunieda et Shinoda.

Influence du contre-ion

Marques *et al.* ont aussi étudié l'influence du contre-ion X⁻ en comparant les diagrammes binaires obtenus avec $X^- = Br^-$, Cl⁻, HO⁻, CH₃COO⁻ et SO₄²⁻. Dans tous ces systèmes, une phase lamellaire se



Figure 4 : Diagrammes de phase du didodecyldimethylammonium avec différents contre-ion, adaptés de la figure 4 de la référence [1]: (1) Cl⁻, (2) Br⁻, (3) SO₄²⁻, (4) CH₃COO⁻, (5) HO⁻. Notations : phase lamellaire (*D*), liquide isotrope (*L*), phase lamellaire gel (*G*). Pour DDAB : phase lamellaire riche (*D*₁) et pauvre (*D*₂) en eau. Pour (3), la partie délimitée par un carré correspond à une solution en équilibre avec la phase lamellaire *D*, grâce à l'existence de forces attractives entre les feuillets.

forme quand la concentration en TA est suffisante. Notons que le DDAB est le seul cas où deux phases lamellaires coexistent. Des différences remarquables apparaissent cependant (voir figure 4) et s'interprètent en termes d'hydratation du contre-ion, ce qui influence directement sa liaison avec la surface de l'agrégat. Par conséquent, changer le contre-ion revient à modifier les répulsions entre les têtes polaires ainsi que les interactions électrostatiques entre les agrégats.

Kang et Khan ont obtenu des résultats similaires par microscopie à lumière polarisée et ²H-RMN [11]. Ils insistent aussi sur le fait que le comportement de ces systèmes bicaténaires cationiques est interprété par des effets électrostatiques et des critères géométriques du *PP*.

Influence de la concentration en TA et en sel

L'influence de ces paramètres peut être expliquée à la fois par le modèle du "packing parameter" *PP* et le modèle de la surface flexible. Pour un TA ionique, le *PP* augmente avec la concentration en TA. Parallèlement, la courbure spontanée du film diminue, passant d'une valeur positive (structure directe) à des valeurs négatives (structure indirecte), en passant par une valeur proche de zéro (phase lamellaire plane). L'ajout de sel provoque une forte augmentation du *PP*, induisant une transition vers une phase lamellaire. Quant à la courbure spontanée, elle passe d'une valeur fortement positive à une valeur proche de zéro par "écrantage" des charges et donc diminution des répulsions électrostatiques [1].



Figure 5 : (A) Comparaison des diagrammes de phases obtenus pour le propan-2-ol (a), le propan-1-ol (b) et le butan-1-ol (c), adaptée de la figure 3 de la référence [6]. (B) Comparaison des diagrammes de phases obtenus pour le squalane (a), l'hexadecane (b) et le dodecane (c) pour des systèmes 2HT/propan-2-ol/huile, adaptée de la figure 4 de la référence [6].

Ajout d'un co-TA hydrophile et/ou lipophile

Kunieda et Shinoda ont également étudié les diagrammes ternaires eau/ $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl/1$ -decanol et eau/ $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl/C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$, ainsi que la solubilisation du cyclohexane [5]. Après comparaison avec d'autres systèmes de structure similaire (eau/lécithine, eau/1,2-bis(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethanesulfonate de sodium), ils sont arrivés à la conclusion que les propriétés en solution de composés ioniques ayant deux longues chaînes alkyles semblent être similaires.

Avec l'alcool, trois phases sont mises en évidence : une phase L_1 (solution micellaire aqueuse) contenant assez peu d'alcool, une phase cristal liquide D dans laquelle l'alcool et le TA sont dans des quantités comparables et forment des couches mixtes, et enfin une phase micellaire inverse (région L_2) dans la partie riche en alcool.

Concernant la solubilisation du cyclohexane, ils sont partis du constat que la solubilisation simultanée d'eau et d'huile est appréciable lorsque les propriétés hydrophiles-hydrophobes du TA sont équilibrées. Une solubilisation importante d'huile est donc attendue dans le cas du $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl$ qui forme une phase cristal liquide lamellaire. Ils ont ainsi travaillé sur cette solubilisation et sur l'influence de l'ajout du $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$ hydrophile et du decanol lipophile comme co-TA. Quand le système passe d'une HLB hydrophile (avec le co-TA hydrophile) à une HLB lipophile (avec le decanol), des changements de phases interviennent et la solubilisation du cyclohexane passe par un optimum [5]. Celui-ci est atteint quand le système forme une phase lamellaire et sa valeur est environ 6 à 7 plus importante que pour le système sans co-TA.



Figure 6 : Diagramme de phase DDAB/DTAC/eau à 25°C, adapté de la figure 5 de la référence [8]. Les agrégats présents dans la solution isotrope *L*₁ sont indiqués : des vésicules (*V*) et des micelles (*M*).

Diagramme ternaire TA /huile/eau

De nombreux chercheurs ont travaillé sur le comportement de microémulsions stabilisées par un TA cationique bicaténaire [6,7,12,13].

Pour le système dihydrogenated tallow di-methylammonium chloride (2HT)/squalane/eau en présence de NaCl 0.4 M, Binks et al. ont mis en évidence la séquence Winsor II-III-I provoquée par l'ajout du propan-2-ol (IPA) comme co-TA [6]. La composition des phases ainsi que l'influence de la structure du bicaténaire cationique, des longueurs de chaîne de l'alcool et de l'huile, de la concentration en électrolyte et de la température ont été déterminées. L'interprétation des diagrammes obtenus, faite en terme de courbure C du film de TA, permet d'obtenir plusieurs informations intéressantes. De manière générale, l'ajout d'un co-TA rend le film de TA plus flexible et fait augmenter la courbure de la surface. Le co-TA doit avoir une petite chaîne pour que l'augmentation de la courbure positive soit optimale (voir figure 5A). Une diminution de la masse moléculaire de l'huile augmente son affinité envers le TA qui voit donc son pouvoir amphiphile diminuer, d'où une augmentation de la cac (concentration d'agrégation critique) du TA (et de l'alcool). Il en résulte une diminution de C qui devient de plus en plus négatif, ce qui augmente la concentration nécessaire en co-TA pour obtenir C = 0 (voir figure 5B). Finalement, il y a une perte de la microstructure. Lorsque la concentration en sel diminue, la courbure C de la monocouche ionique devient plus positive. La part de co-TA nécessaire pour avoir C = 0 diminue donc. De plus, la concentration minimum en TA et co-TA nécessaire pour avoir une microémulsion monophasique avec masse(eau) = masse(huile) est diminuée, synonyme d'une meilleure efficacité du TA. Notons également qu'un raccourcissement de la chaîne hydrophobe du bicaténaire cationique fait diminuer la quantité de co-TA nécessaire pour avoir l'inversion des phases. La température n'a finalement pas d'influence significative car ses effets sur le TA cationique et l'alcool sont complémentaires.

Ajout d'un tensioactif monocaténaire cationique

Dans la littérature, plusieurs articles traitent de l'influence d'un monocaténaire cationique sur un bicaténaire cationique [5, 8, 9, 14-17]. Nous savons déjà que le DDAB forme spontanément des vésicules par simple solubilisation dans l'eau. L'addition d'un TA cationique monocaténaire, le

DTAB ou le DTAC, perturbe le système, pouvant même provoquer une transition vésicule (bicouche)micelle (monocouche) dans la phase L_1 (solution isotrope diluée), lorsqu'une concentration critique en monocaténaire cationique est atteinte (voir figure 6). Cette transition (observée par exemple par une diminution brutale de la turbidité) est générée par la différence de courbure spontanée (ou du *PP*) entre les deux cationiques présents.

Ouand un mélange DDAB+DTAB ou DDAB+DTAC est mis en solution, plusieurs agrégats sont obtenus, comme des micelles, des structures lamellaires et des vésicules. L'analyse des diagrammes DDAB/DTAC/eau par Crvo-TEM et DLS montre cependant que le système forme préférentiellement des vésicules sphériques unilamellaires caractérisées par une très grande polydispersité (leur diamètre est compris entre 30-40 nm et 500-600 nm dans le cas de DDAB + DTAC [9]). Viseu et al. suggèrent que la stabilité thermodynamique des vésicules formées à partir d'un mélange de TA induit une asymétrie dans la distribution de ces TA dans la bicouche : la partie interne contiendrait pratiquement exclusivement du DDAB, tandis qu'un mélange (mono) + (bi)caténaire occuperait la couche externe. Selon eux, contrairement aux TA de charge opposée (systèmes dits catanioniques), il n'y a pas de forte interaction entre les deux cationiques, comme l'ont montré des mesures de tensions de surface réalisées sur différents échantillons de DDAB + DTAC. Ainsi, aucune preuve atteste de la présence simultanée des deux TA sur les deux couches des vésicules. Afin de justifier cette hypothèse, ils mettent en avant la géométrie des TA. Pour les monocaténaires cationiques, le PP vaut environ 0,33. Celui du DDAB est bien supérieur (environ 0.8). Un mélange de DDAB + DTAC ou DDAB + DTAB aboutit donc à un PP < 1 et à une courbure spontanée positive, nécessaire pour la couche externe. De son côté, la monocouche interne de la vésicule peut donc atteindre une courbure négative seulement si elle est composée uniquement de DDAB (PP > 1 pour des chaînes compressées).

Proverbio *et al.* se sont également penchés sur cette question en réalisant une étude assez complète de l'agrégation du système eau/DDAB/DTAB (avec aussi l'influence du contre-ion) [14]. Ils ont utilisé la théorie des solutions régulières de micelles et le *PP*. Ils ont établi des résultats similaires à la littérature : le système DDAB/DTAB a un comportement idéal contrairement à DDAB/DTAC. Ils expliquent eux aussi ces résultats par une différence de composition des deux monocouches. Je souhaiterais mettre un bémol à ces affirmations, et ce pour deux raisons. D'une part, aucune preuve expérimentale irréfutable n'appuie ces hypothèses. D'autres part, les possibilités de mouvement flip-flop des TA monocaténaires entre les deux monocouches ne sont pas prises en compte.

Conclusion

En raison de leur préférence pour la formation de systèmes en bicouches, les bicaténaires cationiques forment une classe de TA à part. Cette particularité leur ouvre des domaines d'applications très variés. Contrairement aux TA possédant une seule chaîne alkyle, leur comportement en solution est cependant moins bien défini. Toutefois, de nombreux articles dans la littérature sont dédiés à ce sujet. Ils permettent d'établir quelques règles générales, de comprendre l'influence de différents facteurs et d'émettre quelques sérieuses hypothèses dans les cas les plus complexes. Ces études permettent ainsi, non seulement d'approfondir nos connaissances d'un point de vue théorique, mais aussi d'étendre les domaines d'application et l'utilisation des agrégats formés, dont voici une liste non exhaustive: en biochimie (modèle membranaire), en électrolytique (électrophorèse capillaire), en détergence

(propriétés assouplissantes et antistatiques) et en cosmétiques, où les vésicules et surtout les liposomes rencontrent un grand succès pour la vectorisation des actifs [18]...

Remerciement : Je tiens à remercier Tanja Pott pour le temps qu'elle m'a consacré et pour son aide.

Références

- Marques, E.F., Regev, O., Khan, A. and Lindman, B. (2003) Advances in Colloid and Interface Science. 100-102, 83-104.
- [2] Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. and Kronberg, B. (1998) in *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Signapore, Toronto.
- [3] Tsujii, K. (1998) in Surface Activity : Principles, phenomena and applications, Academic Press, San Diego.
- [4] Monneraye, J. (2004) La transparence dans les formulations à base de vésicules, *Le MidiFABs* 2, 17.
- [5] Kunieda, H. and Shinoda K. (1978) Journal of Physical Chemistry. Vol.82, No.15, 1710-1714.
- [6] Binks, B.P., Espert, A., Flechter, P.D.I. and Soubiran, L. (2003) Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 212, 135-145.
- [7] Skurtveit, R., Sjöblom, J., Bouwstra, J., Gooris, G. and Selle, M.H. (1992) J. Colloid and Inter. Sci. 152, 205-217.
- [8] Viseu, M.I., Velásquez, M.M., Campos, C.S., Garcia-Mateos, I. and Costa, S.M.B. (2000) Langmuir. 16, 4882-4889.
- [9] Viseu, M.I., Velásquez, M.M., Campos, C.S., Garcia-Mateos, I. and Costa, S.M.B. (2000) Langmuir. 16, 2105-2114.
- [10] Melanson, J.E., Baryla, N.E. and Lucy, C.A. (2000), Anal. Chem., 72, 4110-4114.
- [11] Kang, C. and Khan, A. (1993) J. Colloid and Inter. Sci. 156, 218.
- [12] Evans, D.F., Mitchell, D.J. and Ninham, B.W. (1986) J. Phys. Chem. 90, 2817-2825.
- [13] Eastoe, J., Hetherington, K.J, Dalton, J.S., Sharpe, D., Lu, J.R. and Heenan, R.K(1997), J. Coll. Int. Sci., 190, 449.
- [14] Proverbio, Z.E., Schulz, P.C. and Puig, J.E. (2002) Colloid Polym. Sci. 280, 1045-1052.
- [15] Fontana, A., De Maria, P., Siani, G. and Robinson, B.H. (2003) Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Volume 32, Issue 4, 1, 365-374.
- [16] Svenson, S. (2004) Current Opinion in Colloid & Inter. Sci., 9, 201-212.
- [17] Bucak, S., Robinson, B.H. and Fontana, A. (2002) Lagmuir. 18, 8288-8294.
- [18] Le Perchec, P. (1994) dans Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection, CNRS Editions, Nathan, Paris, p 49, 120-121.