

*ÉCOLE DOCTORALE des Sciences Chimiques*  
Institut Charles Sadron UPR22

**THÈSE** présentée par :  
**Artem KOVALENKO**

soutenue le : **06 Novembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Stabilisation de microbulles de gaz  
par des tensioactifs semi-fluorés  
et des nanoparticules d'oxyde de fer**

**THÈSE dirigée par :**

**Madame KRAFFT Marie-Pierre**

Directeur de recherche, ICS, CNRS, université de Strasbourg

**CO-DIRECTEUR de thèse:**

**Madame POURROY Geneviève**

Directeur de recherche, IPCMS, CNRS, université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Monsieur SAINT-JALMES Arnaud**

Directeur de recherche, CNRS, université de Rennes

**Monsieur VINCENT Jean-Marc**

Directeur de recherche, CNRS, université de Bordeaux

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**Madame DELVILLE Marie-Hélène**

Directeur de recherche, CNRS, université de Bordeaux

**Monsieur CHARITAT Thierry**

Professeur, ICS, CNRS, université de Strasbourg

---

**MEMBRE INVITE :**

**Monsieur WATON Gilles**

Chargé de recherche, ICS, CNRS, université de Strasbourg



*Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg. Je remercie les directeurs successifs MM. Jean-François Legrand et Jean-Michel Guenet, pour leur accueil.*

*Je voudrais remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet dans le cadre duquel j'ai travaillé pendant ces trois ans.*

*Je remercie chaleureusement M. Arnaud Saint-Jalmes, Directeur de recherche à l'université de Rennes, et M. Jean-Marc Vincent, Directeur de recherche à l'université de Bordeaux, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs dans mon jury de thèse. Je voudrais également remercier Mme Marie-Hélène Delville, Directeur de recherche à l'université de Bordeaux, et M. Thierry Charitat, Professeur à l'université de Strasbourg, pour avoir accepté de noter ce travail.*

*Je tiens à remercier Mme Marie-Pierre Krafft, Directeur de recherche à l'ICS, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour sa disponibilité. Je la remercie de m'avoir donné toute liberté pour effectuer mes travaux de thèse. Merci également de m'avoir donné l'opportunité de présenter nos résultats lors de deux congrès internationaux.*

*J'exprime ma gratitude à Mme Geneviève Pourroy, Directeur de recherche à l'IPCMS, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et qui m'a soutenu pendant ces trois années avec ténacité et bienveillance. C'est elle qui m'a guidée dans l'organisation des tâches au laboratoire et qui m'a appris à apprécier la juste valeur des résultats obtenus, en se tenant à égale distance du tout pessimisme stérile et de tout optimisme béat. Elle a également participé à toutes les discussions de manière approfondie en ce qui concerne les concepts, les idées et les pistes nouvelles de travail. Elle m'a soutenu moralement pendant les périodes difficiles de doute que traverse tout thésard. Finalement, je suis reconnaissant de tout le temps qu'elle m'a accordé pour la rédaction du manuscrit, bien au delà des horaires de travail conventionnels.*

*Je voudrais remercier également M. Gilles Waton pour avoir partagé son savoir et son expérience qui m'ont aidé à faire avancer mes travaux. J'ai beaucoup apprécié son attitude positive quant à l'évolution de mes expérimentations. Merci également pour tout le temps passé dans les discussions et dans les corrections de mon manuscrit.*

*Un grand merci à Mme Nicole Benoît pour son aide dans les expérimentations et dans l'amélioration de mon français.*

*Je tiens à remercier également Prasad Polavarapu et Julien Jouhannaud, qui ont participé au projet dans lequel s'inscrit cette thèse pour leur collaboration très efficace.*

*Mes remerciements vont également à tous mes collègues, qui ont participé à ce travail de thèse ; et particulièrement à Marc Schmutz, Christian Blanck, Christophe Contal, Cathy Saettel, Cédric Leuvrey, Dris Ihiawakrim, Didier Burger, Benoît Heinrich, Alain Derory, Anne Boos et Pascale Ronot. Je remercie également Pierre Muller, Jacques Druz et Julie Quillé pour l'initiation aux techniques de caractérisation.*

*Merci à MM. François Schosseler, André Schröder, Jean-Louis Gallani, Patrick Masson et Jean-Marc Greneche pour les expériences et pour les discussions qui ont enrichi mes connaissances scientifiques.*

*Je voudrais remercier également le personnel de l'ICS et l'IPCMS, qui ont rendu ce travail plus agréable grâce à leur aide et leur sympathie au quotidien. En particulier, je voudrais remercier les personnes avec qui j'ai travaillé pendant mon séjour à Strasbourg : Nghia Phuc Nguyen, Jun Ma, Tam Thi Hoang Nguyen, Blaise Akilimali et Hiraku Tabata.*

*Je remercie également tous les doctorants et les post-doctorants avec qui j'ai partagé des moments agréables pendant ces trois ans. Je suis reconnaissant également à mes amis de l'Université d'Etat de Moscou pour leur soutien.*

*Pour finir, je remercie de tout mon cœur ma famille pour leurs encouragements pendant les moments de joie et de doute inhérents à ce travail de thèse.*

*A mes parents...*



# Table des matières

<b>Abréviations .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I. Microbulles contenant des nanoparticules à la paroi.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1. Type I.....</b>	<b>20</b>
<b>I.2. Type II .....</b>	<b>20</b>
<b>I.3. Type III.....</b>	<b>22</b>
<b>I.4. Type IV .....</b>	<b>22</b>
<b>I.5. Conclusion .....</b>	<b>24</b>
<b>Chapitre II. Propriétés physicochimiques des phosphates perfluoroalkylés <i>F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos</i> .....</b>	<b>25</b>
<b>II.1. Propriétés générales des tensioactifs fluorés.....</b>	<b>25</b>
II.1.1. Les chaînes fluorées .....	25
II.1.2. Propriétés des surfactants fluorés solubles .....	26
II.1.3. La ségrégation entre chaînes fluorées et hydrogénées .....	30
<b>II.2. Les différentes formes des <i>F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos</i>.....</b>	<b>30</b>
II.2.1. Formes en solution .....	30
II.2.2. Formes à l'état solide.....	32
II.2.3. Conclusion .....	36
<b>II.3. Comportement des <i>F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos</i> en dispersion dans l'eau.....</b>	<b>36</b>
II.3.1. Comportement thermique en solution .....	36
II.3.2. Agrégation étudiée par diffusion dynamique de la lumière.....	38
II.3.3. Agrégation étudiée par microscopie électronique en transmission à froid...39	
II.3.4. Conclusion .....	42
<b>II.4. Comportement des <i>F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos</i> à l'interface air-eau .....</b>	<b>42</b>
II.4.1. Films de Gibbs .....	43
II.4.2. Films de Langmuir .....	56
<b>II.5. Comportement des films mixtes <i>F<sub>10</sub>H<sub>2</sub>Phos/Span 40</i>.....</b>	<b>59</b>
II.5.1. Isothermes de compression.....	59
II.5.2. Observation par microscopie à l'angle de Brewster.....	61
II.5.3. Observation par microscopie à force atomique des films transférés sur substrats solides .....	61

II.5.4. Conclusion .....	63
<b>Chapitre III. Microbulles de <i>FnHmPhos</i> .....</b>	<b>64</b>
<b>III.1. Aspects physico-chimiques de stabilisation de microbulles dans l'eau .....</b>	<b>64</b>
III.1.1. Mécanisme de dissolution des microbulles .....	64
III.1.2. Collapse de microbulles à paroi insoluble .....	65
III.1.3. Microbulles dans un champ ultrasonore.....	66
<b>III.2. Flottaison des bulles .....</b>	<b>68</b>
III.2.1. Influence de la hauteur du prélèvement .....	70
III.2.2. Influence du temps de flottaison .....	70
<b>III.3. Influence du tensioactif sur la morphologie, la taille et la stabilité des bulles..</b>	<b>71</b>
III.3.1. <i>F8H2Phos</i> .....	71
III.3.2. <i>F10H2Phos</i> .....	74
<b>III.4. Visualisation des propriétés mécaniques des microbulles par compression homogène (variation de la température).....</b>	<b>80</b>
III.4.1. <i>F8H2Phos</i> .....	81
III.4.2. <i>F10H2Phos</i> .....	82
III.4.3. <i>F8H11Phos</i> .....	83
III.4.4. <i>F10H2Phos</i> – Span40.....	84
<b>III.5. Discussion : stabilisation des bulles par les phosphates semi-fluorés .....</b>	<b>85</b>
<b>III.6. Conclusion .....</b>	<b>88</b>
<b>Chapitre IV. Microbulles de <i>FnHmPhos</i> décorées de nanoparticules magnétiques .....</b>	<b>89</b>
<b>IV.1. Eléments bibliographiques sur la stabilité de nanoparticules en suspension et l'adsorption de nanoparticules aux interfaces.....</b>	<b>89</b>
IV.1.1. Stabilité de nanoparticules en suspension .....	89
IV.1.2. Stabilité des nanoparticules à l'interface.....	96
IV.1.3. Conclusion.....	98
<b>IV.2. Interaction de nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt avec des tensioactifs <i>FnHmPhos</i> .....</b>	<b>98</b>
IV.2.1. Stabilité de suspensions de nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt en présence de <i>FnHmPhos</i> .....	100
IV.2.2. Isotherme d'adsorption du <i>F8H2Phos2Na</i> sur les nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	106
IV.2.3. Caractérisation du greffage de <i>F8H2Phos</i> sur les nanoparticules de ferrite de cobalt par spectroscopie infrarouge .....	110



IV.2.4. Conclusion.....	113
<b>IV.3. Stabilisation de microbulles par des nanoparticules .....</b>	<b>113</b>
IV.3.1. Microbulles de <i>F8H2Phos</i> et de nanoparticules de ferrite de cobalt .....	114
IV.3.2. Microbulles de <i>F10H2Phos</i> et de nanoparticules d'oxyde de fer.....	121
<b>IV.4. Discussion : similarités et différences au sujet de la stabilisation de microbulles par <i>FnHmPhos</i> seul ou avec des nanoparticules .....</b>	<b>125</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>129</b>
<b>Annexe 1. Méthodes expérimentales .....</b>	<b>132</b>
<b>A1.1. Propriétés de tensioactifs à l'interface air-eau .....</b>	<b>132</b>
A1.1.1. Tensiométrie à bulle .....	132
A1.1.2. Cuve de Langmuir-Blodgett (LB).....	132
<b>A1.2. Propriétés thermiques .....</b>	<b>133</b>
A1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	133
A1.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	133
A1.2.3. Microcalorimétrie en solution ( $\mu$ DSC).....	133
<b>A1.3. Méthodes microscopiques .....</b>	<b>133</b>
A1.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET).....	133
A1.3.2. Microscopie électronique à froid (cryo-MET).....	134
A1.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	134
A1.3.4. Microscopie à force atomique (AFM).....	134
A1.3.5. Microscopie en angle de Brewster (BAM).....	134
A1.3.6. Microscopie optique .....	134
<b>A1.4. Diffusion de la lumière .....</b>	<b>135</b>
A1.4.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	135
A.1.4.2 Potentiel zêta.....	135
A1.4.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	135
<b>A1.5. Méthodes spectroscopiques .....</b>	<b>135</b>
A1.5.1. Spectroscopie acoustique de bulles .....	135
A1.5.2. Mesures des susceptibilités dynamiques des suspensions magnétiques ..	137
A1.5.3. Spectroscopie infrarouge .....	137
<b>Annexe 2. Synthèses des tensioactifs <i>FnHmPhos</i> et des nanoparticules... 138</b>	
<b>Annexe 3. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer et de <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>..... 140</b>	

<b>Annexe 4. Détermination de la concentration de molécules libres à partir de l'isotherme d'adsorption.....</b>	<b>142</b>
<b>Annexe 5. Structure et propriétés magnétiques de <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> et <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math>.....</b>	<b>143</b>
<b>Liste des références .....</b>	<b>146</b>

# Abréviations

## *Grandeurs physiques*

$\Gamma$	adsorption du tensioactif à l'interface
$\Gamma_{\max}$	adsorption maximale du tensioactif à l'interface
$\gamma$	tension superficielle
$\gamma_{\text{cmc}}$	valeur de la tension superficielle à la concentration du tensioactif égale à CMC
$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	tension superficielle de l'eau pure à température ambiante (= 72 mN/m)
$\delta$	air moléculaire (surface occupée par une molécule à l'interface)
$\pi$	pression de surface (égale à la différence $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma$ )
$J$	force ionique
$E$	module d'élasticité
CMC	concentration critique micellaire
CC	concentration critique
$T$	température absolue
$T_{\text{Krafft}}$	point de Krafft
$E_{\text{courbure}}$	énergie de courbure
$G$	module de cisaillement
$\tau$	temps de corrélation dans la diffusion dynamique de la lumière
$\tau_B$	temps de relaxation brownienne mesuré par la susceptibilité magnétique
$d_H$	diamètre hydrodynamique
$P_L$	pression de Laplace
$P_{\text{int}}$	pression totale dans une bulle
$P_{\text{atm}}$	pression atmosphérique
$P_{\text{ext}}$	pression hydrostatique du liquide
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	pression de la vapeur d'eau
$r$	rayon de la bulle
$t$	temps
$D_w$	coefficient de diffusion
$R_p$	résistance de la paroi à la diffusion gazeuse
$F$	rapport entre la concentration en gaz dissout dans l'eau et sa concentration quand celle-ci est à l'équilibre avec l'air à la pression atmosphérique
$L$	coefficient d'Ostwald
$V_t$	vitesse terminale de la bulle pendant la flottaison
$g$	constante gravitationnelle
$D$	diamètre de la bulle
$\rho_a$	masse volumique de l'air
$\rho_o$	masse volumique de l'eau
$\eta_o$	viscosité
$M$	aimantation

$M_s$	aimantation de saturation
$H$	champs magnétique
$H_c$	force coercitive
$\chi$	susceptibilité magnétique
$\omega$	fréquence angulaire du champ magnétique
$\theta$	angle de contact
$k_B$	constante de Boltzmann
$tx$	taux de couverture de surface
$\alpha$	coefficient d'atténuation
$f_o$	fréquence de résonance des bulles

### *Abréviations chimiques*

$F_nH_mPhos$	$CF_3(CF_2)_{n-1}(CH_2)_mOP(O)(OH)_2$
$F_nH_mPhos1Na$	$CF_3(CF_2)_{n-1}(CH_2)_mOP(O)(OH)(O^-Na^+)$
$F_nH_mPhos2Na$	$CF_3(CF_2)_{n-1}(CH_2)_mOP(O)(O^-Na^+)_2$
$F8H2Phos$	$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OP(O)(OH)_2$
$F8H2Phos1Na$	$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OP(O)(OH)(O^-Na^+)$
$F8H2Phos2Na$	$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OP(O)(O^-Na^+)_2$
$F10H2Phos$	$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OP(O)(OH)_2$
$F10H2Phos1Na$	$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OP(O)(OH)(O^-Na^+)$
$F10H2Phos2Na$	$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2OP(O)(O^-Na^+)_2$
$F8H11Phos$	$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{11}OP(O)(OH)_2$
$Fe_3O_4$	magnétite
$\gamma-Fe_2O_3$	maghémite
$CoFe_2O_4$	ferrite de cobalt
PFP	perfluoropropane
PFB	perfluorobutane
PFH	perfluorohexane
BA	acide butanoïque
OA	acide oléique
PLA	poly-lactique acide
PVA	polyvinyle alcool
PAA	acide polyacrylique
PAH	poly-(allylamine hydrochloride)
PLGA	poly-(lactide-co-glycolic acide)
DPPC	1,2-dipalmitoyl-phosphatidylcholine
DSPC	1,2-distearoyl-phosphatidylcholine
DSPG	1,2-distearoyl-phosphatidylglycerol
DSPE	1,2-distearoyl-phosphatidylethanolamine
DOPE	1,2-dioleoyl-phosphatidylethanolamine
DSPE-PEG2000-B	DSPE-PEG2000 greffé avec biotine
PEG	polyéthylène glycol
PE	polymérisation d'émulsion

Pluronic F68 copolymère à block de poly-oxy-éthylène et poly-oxy-propylène  
Span 40 tensioactif composé essentiellement de monopalmitate de sodium

*Méthodes expérimentales*

AFM	microscopie à force atomique
ATG	analyse thermogravimétrique
BAM	microscopie en angle de Brewster
DLS	diffusion dynamique de la lumière
DRX	diffraction des rayons X
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
$\mu$ DSC	micro-calorimétrie différentielle à balayage (des solutions)
ICP-AES	spectroscopie d'émission atomique avec une atomisation par torche à plasma
IR	spectroscopie infrarouge
LB	Langmuir-Blodgett
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique en transmission
cryo-MET	microscopie électronique en transmission à froid
RMN	résonance magnétique nucléaire
SM	mesures de susceptibilité magnétique



# Introduction générale

Les bulles sont des objets que nous côtoyons tous les jours et qui font quelquefois le bonheur des enfants. Parfois, nous espérons les conserver, et nous sommes déçus par la rapidité avec laquelle elles disparaissent. Difficile d'imaginer que des bulles apparemment aussi éphémères puissent susciter des études approfondies. Cependant, les chercheurs, toujours imaginatifs et curieux, en ont fait un objet d'étude et sont parvenus, dans certaines conditions, à maîtriser leur taille et/ou à les stabiliser pendant plusieurs minutes, et même plusieurs heures. Dès lors, des applications sont envisageables, en particulier en pharmacologie et en médecine. L'utilisation de bulles a permis d'augmenter le contraste en échographie [1-3], et plus récemment d'envisager le transport de médicaments [4, 5].

Les propriétés des microbulles viennent de la différence de compressibilité du gaz et du liquide dans lequel elles sont immergées, conduisant à une impédance acoustique très différente de celle des tissus [6]. Ceci provoque une grande adsorption et diffusion d'ondes acoustiques par les bulles, surtout à la fréquence de la résonance. Ainsi, les microbulles peuvent être facilement localisées pour faire une image ou détruites, en utilisant les sondes à ultrasons médicales.

Pour améliorer la qualité du diagnostic, il est souvent intéressant de pouvoir visualiser une même partie du corps avec deux techniques complémentaires. Par exemple, lors du diagnostic de tumeurs cancéreuses, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), qui est sensible à la composition chimique des tissus mous, est souvent associée à l'échographie ultrasonore qui permet une meilleure localisation ainsi qu'une meilleure estimation de la taille de tumeurs. Il a été proposé de recouvrir les bulles avec des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer qui peuvent localement augmenter le contraste de l'IRM, et ainsi pouvoir simultanément réaliser les deux images [7].

De nombreuses études ont été menées pour stabiliser des microbulles, avec une paroi fine constituée d'une monocouche de phospholipides [8-10] ou de tensioactifs biocompatibles [11]). Par ailleurs, des microcapsules avec une paroi épaisse de polymères réticulés [12] ou de protéines cristallisées à l'interface air-eau [13] ont suscité beaucoup d'intérêt. De même, l'étude de microbulles ou de microcapsules comportant des nanoparticules magnétiques a porté essentiellement sur des objets dont la paroi est formée de polymères réticulés [14, 15]. A l'exception de quelques études utilisant des phospholipides [16], peu de travaux ont été menés pour l'élaboration et la compréhension des mécanismes de stabilisation de bulles, dont la paroi est formée de courtes molécules de tensioactifs, et recouverte par des nanoparticules magnétiques.

Nous nous intéressons dans ce travail, à des bulles dont l'interface est constituée d'une monocouche de tensioactif. En général des phospholipides sont utilisés, mais nous avons préféré utiliser des molécules plus courtes, dont la chaîne alkyle est partiellement fluorée. Cette approche originale a déjà été proposée par l'équipe SOFFT-ICS et permet d'obtenir une interface qui ne modifie pas les propriétés acoustiques des microbulles [17].

L'objectif général de cette thèse est l'étude de l'impact des propriétés des tensioactifs et des nanoparticules magnétiques sélectionnés sur la stabilité et la structure de la paroi de microbulles de gaz formées en solution. Nous avons choisi les phosphates perfluoroalkylés

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n-1}(\text{CH}_2)_m\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$  (*F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*) comme agents de surface et des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer ou de ferrite de cobalt.

Dans le premier chapitre, nous présentons un état de l'art sur les microbulles comportant des nanoparticules à la paroi.

Les molécules utilisées *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* ne sont pas décrites dans la littérature. Nous débutons notre étude par la caractérisation de ces composés à l'état solide et en solution dans l'eau. Ensuite, nous présentons les propriétés de monocouches de *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* adsorbées à l'interface air-eau sur une bulle millimétrique par tensiométrie et dans la cuve de Langmuir. Dans le but d'obtenir des microbulles avec une paroi composée de plusieurs tensioactifs ségrégués, nous nous sommes intéressés à des monocouches mixtes faites de *F10H2Phos* et d'un tensioactif hydrocarboné, le Span 40.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des propriétés de bulles d'air stabilisées par des tensioactifs *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*. Nous avons montré le lien entre la stabilité des bulles et les propriétés élastiques de la paroi. En utilisant l'effet de la température sur la pression de vapeur dans la bulle, nous avons développé une technique permettant de visualiser le comportement élastique de la monocouche à la surface de la bulle qui résiste au dégonflement et au collapse. Nous montrons que, dans ce cas, il est possible de stabiliser des bulles de petite taille (moins de 2  $\mu\text{m}$ ), ainsi que des bulles de forme non-sphérique.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous décrivons l'élaboration des bulles stabilisées par des nanoparticules magnétiques et des phosphates perfluoroalkylés *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*. Nous avons choisi dans cette thèse des nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt de taille moyenne de 10 nm et 23 nm respectivement, synthétisées à l'IPCMS [18]. Dans la première partie du chapitre, nous étudions l'interaction entre les tensioactifs *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* et les nanoparticules en suspension. Ensuite, nous présentons les conditions d'adsorption des nanoparticules à la surface de la bulle et caractérisons la couche qui assure la stabilité de ces bulles.



# Chapitre I. Microbulles contenant des nanoparticules à la paroi

La physico-chimie des bulles est étudiée depuis une vingtaine d'années. La sensibilité des bulles aux ultrasons est à la base de leur utilisation à la fois comme agent de contraste pour le diagnostic, et comme vecteur de médicaments ou de gènes pour la thérapeutique. La théranostique associant à la fois le diagnostic et la thérapeutique est un domaine en pleine expansion : l'objectif à long terme est un soin individualisé et adapté à chaque patient. Dans ce contexte, il apparaît nécessaire d'élaborer des marqueurs multifonctionnels. Ainsi, l'association de microbulles avec des nanoparticules se développent actuellement. En effet, les nanoxydes magnétiques adoptent un comportement superparamagnétique à température ambiante, ce qui offre la possibilité de modifier le temps de relaxation T2 du proton de l'eau et d'augmenter le contraste négatif en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Les résonances plasmon des nanoparticules d'or ou la fluorescence des nanoparticules de semiconducteurs (quantum dots) peuvent être utilisées en imagerie optique. De plus, les nanoparticules peuvent aussi porter des fonctions pour la reconnaissance moléculaire.

Dans le but de combiner les propriétés acoustiques de microbulles et les propriétés magnétiques ou optiques des nanoparticules, plusieurs types de structure ont été proposés. Tous ces objets, bien que différents, sont considérés comme des bulles décorées de nanoparticules, même dans le cas des capsules solides.

On peut classer ces objets en quatre catégories selon la position des nanoparticules à la paroi (Figure I. 1) :

- Les nanoparticules sont incorporées dans la paroi en polymère qui stabilise les bulles ;
- Les nanoparticules sont adsorbées à la surface du polymère qui stabilise les bulles ;
- Les nanoparticules sont dispersées dans une couche d'huile à la paroi des bulles ;
- Les nanoparticules sont adsorbées à l'interface air-eau.

Les facteurs physico-chimiques mis en œuvre dans l'élaboration de ces quatre types d'objets sont très différents et sont liés aux problèmes de la stabilisation des bulles, au contrôle de la répartition des nanoparticules dans la paroi et à la préservation des propriétés acoustiques.

La stabilisation de bulles de type I et II se fait grâce à la paroi rigide de polymère. Cette rigidité facilite l'étude de la structure en particulier par les méthodes de microscopie électronique sous vide [7, 19]. Les bulles de type III et IV sont moins stables à cause de la paroi fine et sont sensibles à l'environnement. La structure de ces bulles est souvent caractérisée par des méthodes indirectes [16, 17, 20].

Suite à un défaut de méthodes expérimentales, l'étude directe des interactions entre les molécules présentes à la paroi et les nanoparticules est limitée. Pour les bulles de type I et III, les nanoparticules sont fixées à la paroi de façon mécanique par dispersion dans un milieu solide ou liquide. Pour les bulles de type II, le greffage de nanoparticules se fait par les interactions chimiques, le plus souvent électrostatiques, entre les nanoparticules et la couche

de polymère. Pour les bulles de type IV, l'adsorption de nanoparticules est déterminée par leurs propriétés hydrophobes de leur surface, qu'elles soient intrinsèques aux nanoparticules ou créées par un greffage de molécules.

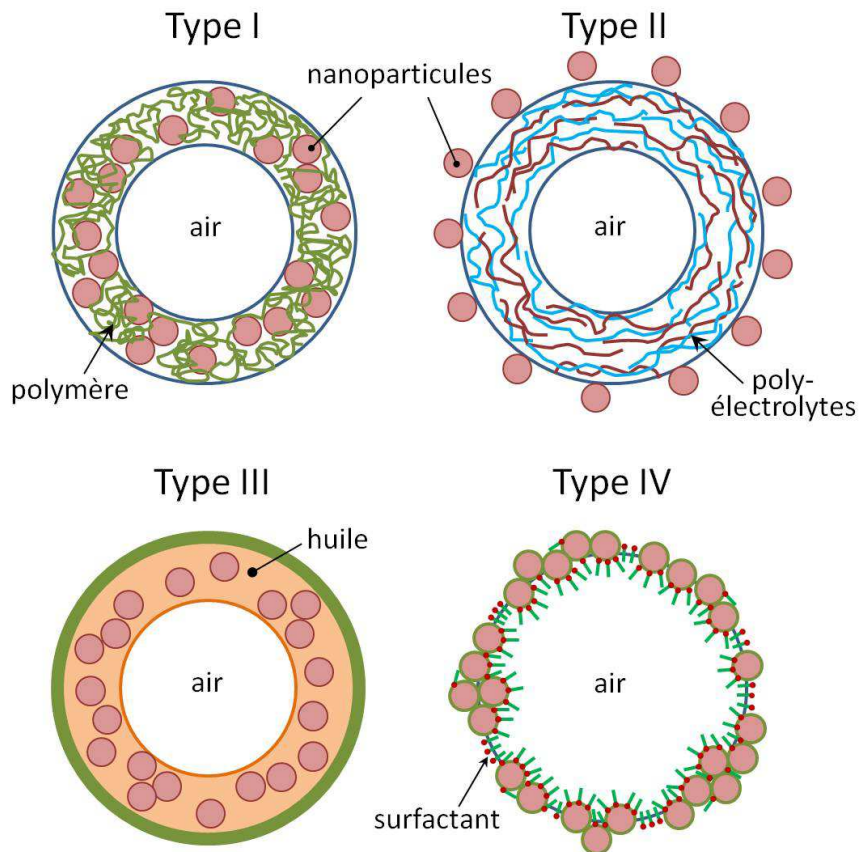


Figure I. 1. Types de bulles avec des nanoparticules publiées dans la littérature.

Malgré les problèmes de caractérisation, les bulles de type III et IV sont prometteuses pour les applications grâce à la préservation de la compressibilité et à leurs propriétés acoustiques proches de celles des bulles sans paroi, contrairement aux bulles de type I et II dont la stabilité et le comportement acoustique sont déterminés en grande partie par la paroi de polymère. La question de l'influence des nanoparticules sur les propriétés des bulles de type III et IV reste un important défi à relever.

Nous détaillons dans les paragraphes suivants les éléments bibliographiques en notre possession pour chaque catégorie de bulles. Ils sont rassemblés dans le Tableau I. 1.

Tableau I. 1. Données de la littérature sur des bulles contenant des nanoparticules à la paroi.

Type	Composition de la paroi	NPs	Technique de préparation	Taille des bulles, $\mu\text{m}$	Réf.
I	Air/eau(Tween80,Span80)/huile(PLA,NPs)/PVA	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (hphb)	PE	10	[15, 21, 22]
	Air/TritonX-100,BCA,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	PE	2-3	[14]
	Air/PLGA,NPs/PVA	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @dextran	US	1-25	[23]
	Air/PVA,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (hphb)	T	4	[19]
	Air/PLA,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @OA	PE	5-8	[24]
II	Air/Tween80,Span60/PAH/NPs	CdTe	US	0.5-10	[25]
	PFB/DPPC,MPEG-5000-DPPE,lysozyme,alginate/NPs	CdS/ZnS@SiO <sub>2</sub> Au@SiO <sub>2</sub> $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> :Gd	MF	4-9	[26]
	CO <sub>2</sub> /lysozyme,alginate/NPs	Au@citrate $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PAA CdSe/ZnS@SiO <sub>2</sub>	MF	4-20	[7]
	Air/PVA/NPs,chitosane	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	T	4	[19]
III	Air/huile(NPs)/PVA	SiO <sub>2</sub> (hphb)	MF	25-50	[27]
	PFP/huile(NPs)/DOPE,metafectene	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PEI@ @Zonyl FSA	AM	2-10	[28]
	PFP/huile(NPs)/phospholipide	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (hphb)	US	1-2	[20, 29]
IV	PFP/DPPC,DSPE-PEG-biotin,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PEI	US	1-2	[30]
	PFP/DPPC,DOPE-B,DSPE-PEG2000-B,NPs	CdTe/CdS/ZnS@ @streptavidine	MF	1-5	[31]
	PFP/DPPC,DPPE,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PEI@ @Zonyl FSA	AM	4-5	[32]
	PFP/DSPC,DSPG,DSPE-PEG2000,doxorubicin,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ @BA	US	1-2	[33]
	PFB/DSPC,DSPE-PEG2000,DSPE-PEG2000-B,NPs	Au@avidine	US	4-5	[16]
	Air+PFH/F8H11Phos,PluronicF68,NPs	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	US	2-3	[17]
	N <sub>2</sub> /DSPC,PEG40S,NPs	Au@citrate	T-J	100	[34]
	Air/NPs	SiO <sub>2</sub> (hphb)	AM	100	[35]
	Air/NPs,SDS	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	AM	100	[36]
	Air/eau+EtOH(NPs)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (hphb)	AM	100	[37]

Abbréviations : PFP – perfluoropropane ; PFB – perfluorobutane ; PFH – perfluorohexane ; hphb – hydrophobes (greffées avec des silanes), BA – acide butanoïque, OA – acide oléique, PLA – poly-lactique acide ; PVA – polyvinyle alcool ; PAA – acide polyacrylique ; PAH – poly-(allylamine hydrochloride) ; PLGA – poly-(lactide-co-glycolic acide) ; DPPC – 1,2-dipalmitoyl-phosphatidylcholine ; DSPC – 1,2-distearoyl-phosphatidylcholine ; DSPG – 1,2-distearoyl-phosphatidylglycerol ; DSPE – 1,2-distearoyl-phosphatidylethanolamine ; DOPE – 1,2-dioleoyl-phosphatidylethanolamine ; DSPE-PEG2000-B – DSPE-PEG2000 greffé avec biotine ; PEG – polyéthylène glycol, PE – polymérisation d'émulsion ; T – turbine UltraTurrax ; US – ultrasonication ; AM – agitation manuelle, MF – microfluidique ; T-J – T-jonction.

## I.1. Type I

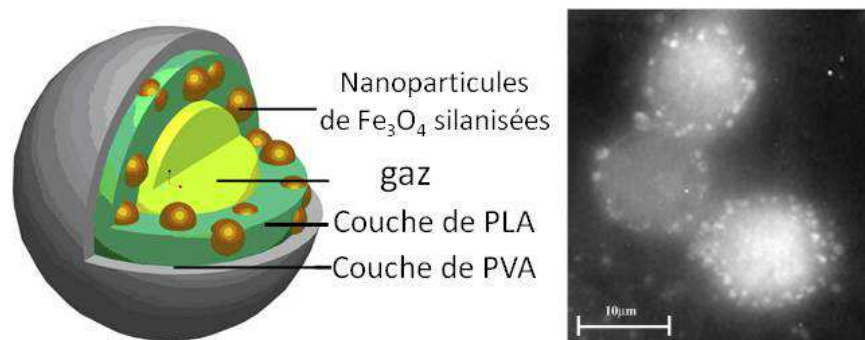


Figure I. 2. (à gauche) Schéma de structure de microcapsules incorporant des nanoparticules dans leur paroi obtenues par polymérisation en émulsion multiple. (à droite) Image de microscopie électronique en transmission (MET) des capsules obtenues [15, 22].

Les premiers travaux sur les microbulles avec des nanoparticules ont été publiés par Yang et al. [15, 21]. Des nanoparticules de magnétite de diamètre 12 nm, greffées avec des silanes ont été dispersées dans de l'huile (chlorure de méthylène) contenant de l'acide polylactique (PLA). En ajoutant une solution de surfactant (Tween 80) dans l'eau et en soumettant l'ensemble à une agitation intense par ultrasonication, une émulsion d'eau (contenant les bulles de gaz) dans l'huile (contenant les nanoparticules et le polymère) a été formée. L'émulsion obtenue a été mélangée avec une solution d'alcool polyvinylique (PVA). Le séchage de cette émulsion multiple a conduit à des capsules de la taille de 10 μm environ formées d'une paroi épaisse de polymères incorporant les nanoparticules (Figure I. 2). L'épaisseur et la rigidité de la paroi permettent d'étudier facilement ces bulles par microscopie électronique en transmission et de voir la répartition des nanoparticules de magnétite dans la paroi.

Ce type de bulles a été largement étudié *in vivo* comme agents de contraste bimodal [21]. Elles ont l'avantage d'être stables. Mais à cause de l'atténuation des oscillations par la couche de polymère, les propriétés acoustiques ne sont pas optimales. Malgré les efforts déployés au cours de la synthèse, et l'utilisation de différents protocoles d'élaboration de bulles [14, 19] et de différents types de nanoparticules [23, 24], la répartition des nanoparticules dans la paroi et la taille des microbulles obtenues avec cette approche sont difficiles à contrôler.

## I.2. Type II

Séparer les étapes de synthèse des bulles stabilisées par les polymères et le greffage de nanoparticules sur ces bulles est l'objectif de la deuxième approche dans la classification. Pour adsorber les nanoparticules en suspension, il a été proposé de couvrir les bulles avec des polyélectrolytes, qui portent une charge opposée à celle de la surface des nanoparticules.

Par exemple, le greffage de nanoparticules de CdTe (quantum dots) sur les bulles préformées a été publié par Heng et al. [25]. Les microbulles ont été préparées par

ultrasonication d'un mélange des tensioactifs Tween 80 et Span 60, puis couvertes de poly-(allylamine hydrochlorure) (PAH). Les nanoparticules ont été adsorbées grâce aux interactions de charges opposées entre le polymère et les molécules d'acide mercaptopropionique qui enrobaient les nanoparticules. Les microbulles obtenues avaient une distribution de taille de 0.5 à 10  $\mu\text{m}$  et une paroi luminescente confirmant l'incorporation de nanoparticules dans la couche de polymère. Cependant, tout le processus de la préparation et de la purification de ces bulles est long et la distribution de taille est large.

Pour mieux contrôler la taille des bulles de type II, les groupes de Seo et al. [26] et Park et al. [7] en 2010 ont combiné la microfluidique avec l'assemblage électrostatique de nanoparticules (Figure I. 3A). Un mélange lysozyme/alginate permet de stabiliser la paroi des microbulles. Généralement, les approches « lab-on-chip » sont utilisées pour la fabrication des objets de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , mais les auteurs ont réussi à synthétiser des bulles de taille plus petite en utilisant deux systèmes différents.

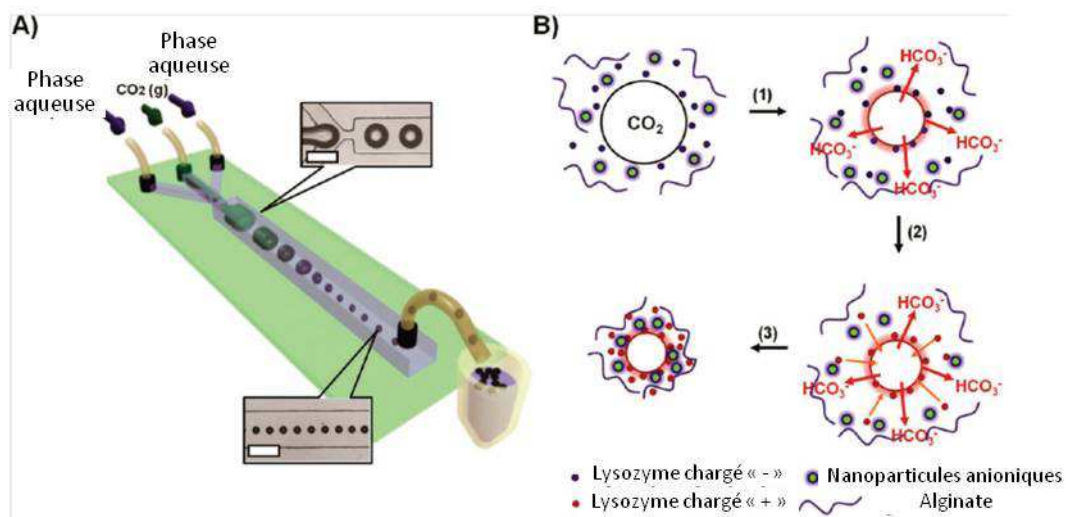


Figure I. 3. Schéma d'élaboration des bulles de  $\text{CO}_2$  en système microfluidique [7]. Les bulles produites dans un système de canaux (A) décroissent en taille de 200 à 30  $\mu\text{m}$  à cause de la dissolution du gaz. L'adsorption de nanoparticules se fait grâce à l'inversion de charge du lysozyme suite à l'acidification locale de la solution par le  $\text{CO}_2$  (B).

Seo et al. [26] ont élaboré des microbulles monodisperses de perfluorobutane (PFB) de taille 3-9  $\mu\text{m}$  en utilisant des canaux avec un orifice étroit ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) pour injecter le PFB dans une solution de lysozyme contenant des phospholipides. Après diminution du pH en-dessous du point isoélectrique ( $\text{pI} = 11.5$ ), le lysozyme se charge positivement, et les nanoparticules inorganiques (CdSe/ZnS, Au et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) enrobées de silice chargée négativement sont adsorbées à la surface des bulles. La rigidité de la paroi a permis de détecter les nanoparticules sur les bulles séchées par microscopie électronique.

Dans le travail de Park et al. [7], la taille initiale des bulles est de 200  $\mu\text{m}$ , mais au lieu d'utiliser un gaz insoluble, les chercheurs ont rempli les bulles de  $\text{CO}_2$  soluble dans l'eau. Dans la première étape (Figure I. 3B), le  $\text{CO}_2$  se dissout dans l'eau et réagit avec la solution basique de bulles. La réaction change le pH local de la solution et la charge du lysozyme, ce

qui dirige l'adsorption des nanoparticules. Suite à la dissolution du gaz, la taille des bulles décroît jusqu'à 5-15  $\mu\text{m}$ , taille compatible avec une administration intravasculaire.

Dans les deux publications citées, les auteurs ont montré *in vitro* que ces bulles augmentent significativement le contraste échographique. Pour des raisons de coût et de complexité de la préparation de microbulles par cette méthode, il est difficile d'envisager l'utilisation de cette approche en imagerie médicale.

Dans les applications en imagerie, la stabilisation des bulles à long terme n'est pas toujours nécessaire. Souvent, on préfère utiliser des bulles avec une échogénéité similaire à celle des bulles sans paroi [1]. Pour intégrer les nanoparticules dans ce type de bulles, les chercheurs ont utilisé les approches III et IV de notre classification.

### **I.3. Type III**

Dans l'approche III, les nanoparticules sont introduites dans les bulles sous forme d'une dispersion dans un liquide non-miscible avec l'eau. On peut utiliser ces bulles directement (ces objets portent le nom de « liposphères » [20]) ou évaporer ce liquide s'il est volatile [27].

Lee et al. [27] ont élaboré des bulles couvertes de nanoparticules de silice hydrophobe : les nanoparticules ont été dispersées dans l'huile et injectées entre l'air et l'eau dans un circuit de microfluidique. Après évaporation de l'huile, la paroi des bulles est composée uniquement de nanoparticules. Des bulles sphériques et monodisperses ( $d = 30 \mu\text{m}$ ) sont stables pendant au moins un an. Les auteurs expliquent la stabilité des bulles par les propriétés mécaniques de la couche de nanoparticules dont l'épaisseur n'est pas précisée dans l'article mais peut être estimée d'après les images, à des valeurs de l'ordre de 0.5-1  $\mu\text{m}$ . Cependant, la méthode proposée est très sensible aux tensions à chaque interface, air-huile et huile-eau. Les mêmes problèmes de paroi épaisse rencontrés pour les bulles de polymères de type I et II se posent.

La synthèse de liposphères à paroi fine contenant des nanoparticules de magnétite a été publiée par Stride et al. [20, 29]. Les liposphères sont relativement petites (1-20  $\mu\text{m}$ ) et polydisperses en taille. Les auteurs ont été obligés d'utiliser la flottaison pour extraire les objets de taille homogène. La structure des objets dans la solution est mal définie. Les auteurs présentent l'étude expérimentale et théorique de la réponse acoustique de ces liposphères sans et avec nanoparticules et concluent que les propriétés acoustiques des bulles sont préservées.

### **I.4. Type IV**

La particularité des bulles de type IV est l'adsorption des nanoparticules à l'interface air-eau, et non à la surface de la couche de polymère comme dans le type II. Pour ce type de bulle, plusieurs cas doivent être considérés : les nanoparticules sont nues ou greffées avec des molécules organiques, la surface de la bulle peut être nue ou contenir les molécules de tensioactifs adsorbées. Pour pouvoir négliger les effets mécaniques de la couche de molécules sur l'adsorption de nanoparticules à la paroi, l'épaisseur de cette couche organique (~2-10 nm) doit être suffisamment petite par rapport à la taille des nanoparticules ou de leurs agrégats (~5-100 nm).

Dans un article récent, Garbin et al. [38] ont constaté que l'adsorption de nanoparticules à l'interface de deux fluides est loin d'être comprise. Plusieurs facteurs comme l'état de surface des nanoparticules, les interactions électrostatiques avec l'interface, le réarrangement des chaînes greffées, jouent un rôle déterminant dans ce processus. Dans le cas d'un système dynamique comme les bulles de gaz dans l'eau, contrôler tous ces facteurs est très compliqué. C'est pourquoi les publications sur ce type de bulles se focalisent soit sur l'obtention de bulles de petite taille, stables avec de bonnes propriétés acoustiques [16, 17, 30-33], soit sur la structure de la paroi et la corrélation avec les paramètres physico-chimiques des composants [34-37].

Pour stabiliser les petites bulles de type IV, la plupart des auteurs [16, 30-33] utilisent des combinaisons de phospholipides à chaînes longues, connus pour stabiliser les bulles en absence de nanoparticules. Les nanoparticules sont initialement greffées soit avec des chaînes hydrophobes [32, 33], soit avec des macromolécules qui peuvent complexer les phospholipides à la paroi des bulles [16, 30, 31].

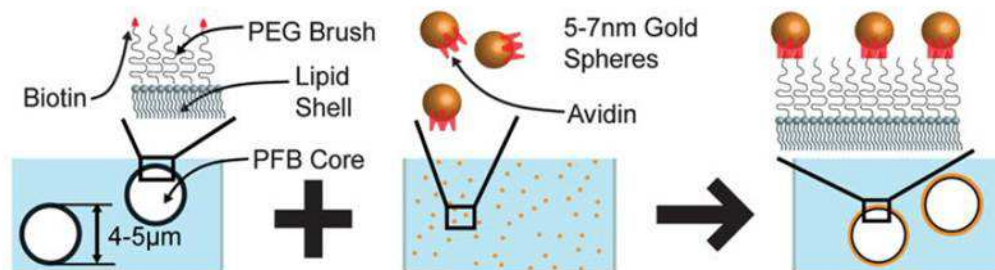


Figure I. 4. Schéma de l'élaboration de microbulles de phospholipides avec les nanoparticules d'or utilisant l'interaction de la biotine greffée sur les phospholipides et de l'avidine greffée sur les nanoparticules [16].

Par exemple, Dove et al. [16] ont utilisé l'interaction entre les peptides avidine et biotine pour greffer des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre sur des bulles de DSPC/DSPE-PEG2000. Le schéma de l'expérience est présenté sur la Figure I. 4 : les nanoparticules enrobées d'avidine ont été adsorbées sur les bulles contenant DSPE-PEG2000 couplé avec la biotine. L'absorption caractéristique de la lumière par les nanoparticules a prouvé la présence de nanoparticules dans les bulles. De plus, le signal photo-acoustique a été augmenté par rapport à la réponse des nanoparticules sans bulles. Malgré les bonnes caractéristiques de ces microbulles, l'inconvénient de la synthèse est l'utilisation de molécules chères et sensibles à l'environnement. Il est donc important de chercher de nouvelles voies pour éviter l'utilisation de ces molécules.

Dans l'équipe SOFFT à l'ICS et en collaboration avec le DCMi à l'IPCMS, Nguyen et al. [17] ont élaboré des microbulles magnétiques avec des nanoparticules d'oxyde de fer stabilisées par la molécule semi-fluorée *F8H11Phos*. Les bulles obtenues avaient deux populations de taille (avec un diamètre moyen de  $\sim 6 \mu\text{m}$  et  $0.8 \mu\text{m}$ ) et étaient stables pendant plus d'une heure.

## **I.5. Conclusion**

Les recherches visant à élaborer des microbulles de gaz avec des nanoparticules à la paroi ont abouti à quatre structures différentes qui ont été décrites dans ce chapitre. L'élaboration des bulles à paroi fine et élastique contenant des nanoparticules présente un grand intérêt parce que les propriétés acoustiques de bulles sont préservées. Cependant, les conditions de la stabilisation de bulles et d'adsorption des nanoparticules ne sont pas encore bien comprises. En essayant de répondre à ces questions, nous présentons une étude de stabilisation de microbulles d'air par des molécules de tensioactifs fluorés *FnHmPhos* et par des nanoparticules d'oxyde de fer (Chapitre IV).



# Chapitre II. Propriétés physicochimiques des phosphates perfluoroalkylés $F_nH_mPhos$

Dans ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés physico-chimiques des molécules semi-fluorées  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$ . Celles-ci seront utilisées pour la stabilisation de bulles dans les Chapitres III et IV.

Nous commençons par une introduction bibliographique sur les propriétés générales des tensioactifs fluorés. Puis, nous décrivons les propriétés des tensioactifs  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$  à l'état solide et en solution. Nous consacrerons la dernière partie à l'étude des propriétés des tensioactifs fluorés et de leur mélange avec un tensioactif hydrogéné (Span 40) à l'interface air-eau.

La synthèse des molécules  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$ , qui a été effectuée par Prasad Polavarapu et Nicole Benoit de l'équipe SOFFT de l'ICS, est décrite dans l'annexe 2 de cette thèse, ainsi que le principe des méthodes de caractérisation utilisées.

## II.1. Propriétés générales des tensioactifs fluorés

Dans cette introduction bibliographique, nous allons décrire les propriétés générales d'une classe assez particulière de tensioactifs : les tensioactifs dont une partie de la chaîne hydrophobe est fluorée.

### II.1.1. Les chaînes fluorées

L'atome de fluor possède la plus grande électronégativité parmi tous les éléments et joue un rôle particulier dans la chimie organique et inorganique [39]. La liaison C-F est la plus stable de la chimie organique ce qui explique la stabilité chimique des composés perfluorés. Grâce à leur faible polarisabilité, les chaînes perfluorées génèrent des interactions de van der Waals plus faibles que les chaînes hydrogénées [40]. Cet effet est plus prononcé pour les segments fluoroalkylés de longueur supérieure à quatre atomes. La faiblesse des interactions intermoléculaires est à l'origine de la forte compressibilité et volatilité, de la faible valeur de la tension superficielle et de la constante diélectrique des fluorocarbures [41, 42]. Les faibles interactions de van der Waals ainsi que la géométrie de la chaîne fluorée (plus volumineuse et plus rigide) contribuent à la ségrégation des chaînes fluorées en solution dans des milieux aqueux ou organiques. Ces interactions sont connues comme les interactions « fluor-fluor » et sont utilisées dans la synthèse organique pour adsorber et désorber les molécules « taggées » par les chaînes fluorées sur les différents substrats fluorés [43, 44]. Enfin, les chaînes fluorées présentent aussi un caractère lipophile prononcé qui induit des séparations de phase avec les chaînes hydrocarbonées dans les systèmes moléculaires.

L'introduction de la chaîne fluorée dans les molécules amphiphiles permet d'agir sur l'agrégation de ces molécules dans le volume et aux interfaces [42, 45, 46]. Par exemple, les molécules diblocs  $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m+1}$  (abréviation  $F_nH_m$ ,  $n = 8-12$ ,  $m = 6-20$ ) forment des

monocouches stables à l'interface air-eau dans lesquelles les segments fluorés et hydrogénés s'agrègent pour minimiser les contacts entre eux.

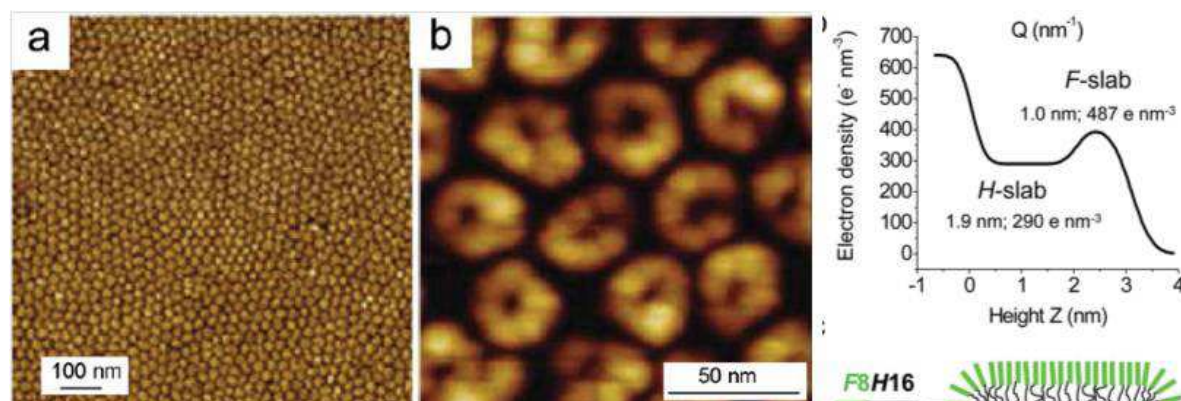


Figure II. 1. Structures formées par les molécules F8H16 à l'interface air-eau et transférées sur un substrat. Images en microscopie à force atomique (AFM) à faible (a) et fort (b) grandissement et profil de densité électronique confirmant la structure des micelles de surface [46].

Ces monocouches présentent un caractère colloïdal inattendu avec formation d'hémimicelles de surface dans lesquelles les chaînes fluorées sont exposées vers l'air et les chaînes hydrogénées sont en contact avec l'eau ou les substrats solides, comme le montre la Figure II. 1 [47]. Le profil de densité électronique calculé à partir des données de la réflectivité des rayons X confirme la structure des micelles de surface. Beaucoup de travaux sur ce type d'amphiphiles ont été effectués dans l'équipe SOFFT pour relier l'organisation à l'interface avec la structure de ces molécules [46].

### II.1.2. Propriétés des surfactants fluorés solubles

Les propriétés de surfactants fluorés solubles possédant un groupe hydrophile, ionique ou non-ionique, ont été résumées dans les articles de Kunieda et al. [48] et Shinoda et al. [49] ainsi que dans l'ouvrage de E. Kissa [50]. La première propriété importante est le point de Krafft, la température en dessous de laquelle la concentration critique micellaire (CMC) est supérieure à la limite de solubilité. En-dessous de cette température, les micelles précipitent sous forme de cristaux du tensioactif [50]. Quelques exemples de point de Krafft des tensioactifs fluorés sont présentés dans le Tableau II. 1.

Les tensioactifs fluorés ont plus tendance à précipiter que les hydrogénés de même longueur de chaîne. Ceci est un résultat de l'hydrophobie et de la rigidité de la chaîne fluorée. Pour les carboxylates perfluorés et pour le même contre-ion, la température de Krafft est proportionnelle à la longueur de la chaîne (Figure II. 2). Pour les molécules de même longueur de chaîne, le point de Krafft augmente dans la série des contre-ions  $\text{Li}^+ \ll \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ \approx \text{K}^+ < \text{H}^+ < \text{Rb}^+$ .

Tableau II. 1. Températures de Krafft des tensioactifs fluorés [49] et hydrogénés [51].

Tensioactifs	Température de Krafft, °C	Tensioactifs	Température de Krafft, °C
<b>Fluorés</b>			
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	48.3		
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOLi	<0	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COOLi	<0
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COONH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	<0	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COONH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	18
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COONH <sub>4</sub>	10.6	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COONH <sub>4</sub>	33
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COONa	24.6	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COONa	58.3
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOK	35.3	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COOK	56
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	75		
<b>Hydrogénés</b>			
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>3</sub> Na	38	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>3</sub> Na	57
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>3</sub> Na	48	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> SO <sub>3</sub> Na	70

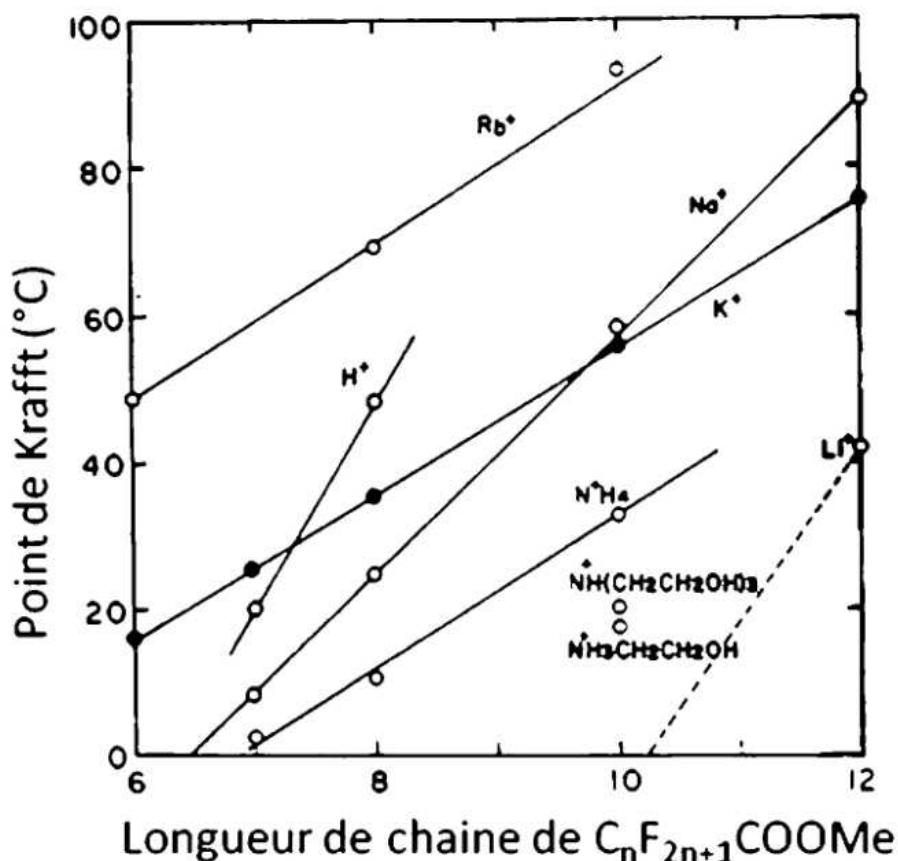


Figure II. 2. Point de Krafft des carboxylates perfluorés en fonction de la longueur de la chaîne et de la nature des contre-ions [48].

La deuxième propriété importante est la CMC. Cette concentration montre la solubilité du tensioactif sous forme de molécules séparées (monomères). Au-dessus de cette concentration, les monomères s'agrègent sous forme de micelles (si la température est en

dessus du point de Krafft). La comparaison des valeurs de la CMC de tensioactifs fluorés et hydrogénés est donnée dans le Tableau II. 2. On constate que les valeurs de la CMC des tensioactifs fluorés sont de l'ordre de celles des tensioactifs hydrogénés avec une chaîne plus longue d'un facteur d'environ un et demi. Ceci est lié à la plus grande énergie partielle de transfert des groupes  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  de l'eau dans une micelle par rapport à l'énergie de transfert des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  [52].

Tableau II. 2. Valeurs des CMC des tensioactifs fluorés et hydrogénés [49].

Tensioactifs fluorés	CMC, mM	Tensioactifs hydrogénés	CMC, mM
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$	8.5 (75°C)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	8.1 (25°C)
$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$	8 (80°C)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	8.1 (25°C)
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$	36 (8°C)	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	26 (25°C)
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOK}$	27 (75°C)	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$	25 (25°C)

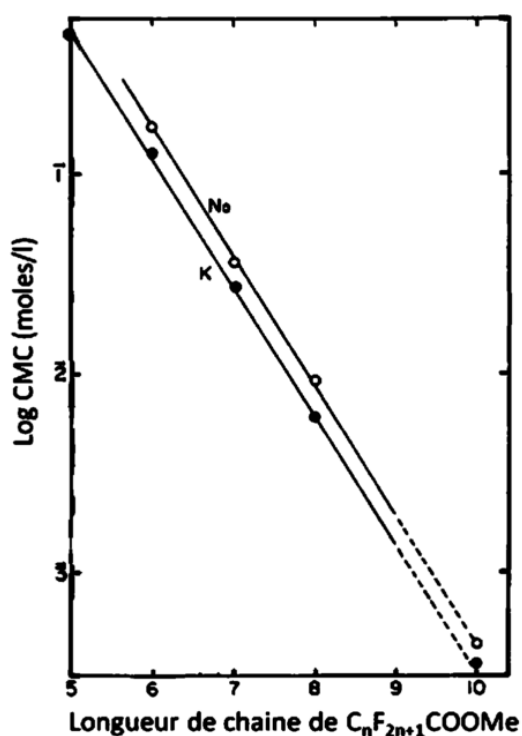


Figure II. 3. Concentration critique micellaire (CMC) de carboxylates perfluorés en fonction de la longueur de la chaîne et de la nature des contre-ions [48].

La CMC est moins sensible au choix des contre-ions, mais dépend fortement de la longueur de la chaîne : pour les carboxylates perfluorés avec le même contre-ion (Figure II. 3), le logarithme de la CMC est inversement proportionnel à la longueur de la chaîne.

Les tensioactifs fluorés sont connus pour leur efficacité à réduire la tension à l'interface air-eau : la valeur de la tension superficielle minimale qu'on peut obtenir avec un tensioactif est généralement proche de la valeur atteinte à la CMC. Dans le tableau II.3, on peut comparer la tension à la CMC, notée  $\gamma_{\text{cmc}}$ , et l'adsorption maximale de molécules, c'est à dire la densité maximale de molécules à l'interface, notée  $\Gamma_{\text{max}}$ , pour les tensioactifs fluorés et hydrogénés.

Tableau II. 3. Valeurs des tensions superficielles à la CMC et adsorption maximale de tensioactifs pour des tensioactifs fluorés et hydrogénés [49].

Tensioactifs fluorés	$\gamma_{cmc}$ , mN/m	$\Gamma_{max} \times 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup>	Tensioactifs hydrogénés	$\gamma_{cmc}$ , mN/m	$\Gamma_{max} \times 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup>
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COONa	25	4.0	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	40	3.2
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOK	21	3.9	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> SO <sub>4</sub> Na	35	-
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	15	4.0	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> SO <sub>4</sub> Na	37	3.3 (60°C)
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Li	30	3			
C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> COOLi	21	-			

Certains tensioactifs fluorés abaissent la tension de surface de l'eau jusqu'à des valeurs d'environ 15-20 mN/m, ce qui est difficile à obtenir avec les tensioactifs hydrogénés. Cet abaissement est obtenu grâce à une adsorption élevée conduisant à une couche dense de molécules à l'interface.

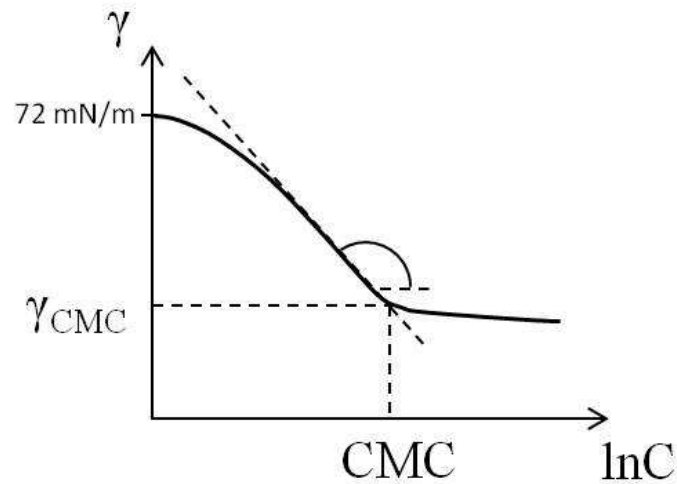


Figure II. 4. Tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration du tensioactif. En dessous de la CMC, la pente est proportionnelle à l'adsorption.

On calcule l'adsorption maximale  $\Gamma_{max}$  à partir de la courbe de tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration du tensioactif (Figure II. 4) :

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \frac{d\gamma}{d\ln C} \quad (II.1)$$

où  $n$  est le nombre des ions produits par la dissociation du tensioactif,  $R=8.31$  J/mol\*K est la constante universelle des gaz,  $T$  est la température en K.

La surface  $\delta$  (Å<sup>2</sup>) occupée par une molécule à l'interface est calculée à partir de  $\Gamma$  (mol/cm<sup>2</sup>) :

$$\delta = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma} \quad (II.2)$$

où  $N_A=6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> est la constante d'Avogadro.

La section de la chaîne fluorée est de  $30 \text{ \AA}^2$ . Les surfaces minimales pour des tensioactifs polaires fluoroalkylés varient entre  $40 \text{ \AA}^2$  et  $60 \text{ \AA}^2$  en fonction de la tête polaire [49, 53]. Ces valeurs sont supérieures à la section des chaînes à cause de la répulsion entre les têtes chargées des molécules [41, 54].

Pour l'utilisation des tensioactifs, on a besoin de données non seulement sur les propriétés statiques mais aussi dynamiques. Si plusieurs études sur les propriétés dynamiques des interfaces avec les tensioactifs hydrogénés sont disponibles (par exemple, [55-57]), les rapports sur des tensioactifs fluorés sont peu nombreux [58-60].

### II.1.3. La ségrégation entre chaînes fluorées et hydrogénées

La ségrégation de chaînes fluorées et hydrogénées est un cas de forte anti-synergie entre les tensioactifs [61]. Bien que l'absence d'affinité entre ces tensioactifs soit connue depuis les travaux de Zhao et Zhu [62, 63], la ségrégation n'a été observée expérimentalement que récemment :

- d'une part, dans des micelles [64] et des vésicules [65] par cryo-microscopie et par résonance magnétique nucléaire (RMN),

- d'autre part, aux interfaces fluides [42, 66-68] par réflexion des rayons X et par microscopie à force atomique (AFM). Dans le cas des interfaces, les études ont été réalisées sur des tensioactifs à chaîne longue ou des polymères, insolubles dans l'eau. Les tensioactifs en solution dans un solvant organique ont été déposés à l'interface air-eau dans une cuve de Langmuir-Blodgett.

C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'étudier la séparation entre des phases fluorées et des phases hydrogénées formées de surfactants à chaînes plus courtes. Ces surfactants sont solubles dans l'eau et peuvent être utilisés pour l'élaboration des bulles.

## II.2. Les différentes formes des *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*

Les composés fluorés *F8H2Phos* et *F10H2Phos* étudiés dans cette thèse sont nouveaux. Aucune donnée sur leur structure ni sur leurs propriétés dans l'état solide comme en solution n'est répertoriée dans la littérature. Nous allons caractériser leur état chimique dans l'eau, puis caractériserons les poudres obtenues par lyophilisation.

### II.2.1. Formes en solution

Nous avons constaté que les solutions contenant les tensioactifs ne présentaient pas le même degré de transparence ou d'opalescence selon la valeur du pH, c'est-à-dire que les propriétés des molécules sont sensibles au pH. C'est pourquoi, nous avons déterminé les valeurs des constantes d'équilibre.

L'état d'ionisation des tensioactifs ioniques peut être différent de celui de l'ion correspondant sans chaîne hydrophobe. C'est pourquoi nous avons commencé l'étude de composés *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* par le titrage pH-métrique des formes acides avec la base NaOH. Ces formes acides sont insolubles dans l'eau.

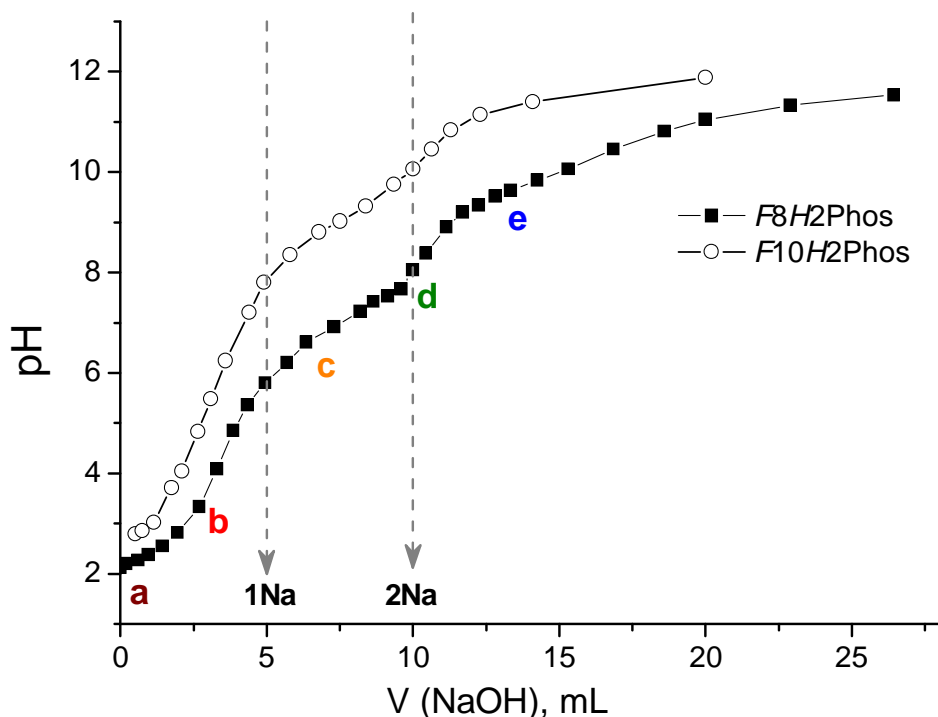


Figure II. 5. Courbe du titrage de  $F8H2Phos$  et de  $F10H2Phos$  avec  $NaOH$ . Les volumes de base de 5 mL et 10 mL correspondent à 1 et 2 équivalents de phosphate.

La Figure II. 5 montre les courbes de titrage pour  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$ . Chaque courbe peut être séparée en cinq régions (a-e) qui correspondent aux équilibres entre les différentes formes de phosphate dans l'eau. Par analogie avec les formes de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ , nous pouvons considérer trois formes dans la solution : la forme acide  $FnHmPhos$ , la forme monosodique  $FnHmPhos1Na$  et la forme bisodique  $FnHmPhos2Na$ . On doit tenir compte de l'agrégation de molécules et on ne peut pas attribuer la charge à chaque molécule individuelle, mais à un agrégat de molécules. Nous allons utiliser ces abréviations dans la thèse, toujours avec cette limitation.

Quand deux formes avec des degrés d'ionisation différents sont présentes en solution, le plateau apparaît sur la courbe de titrage. Le pH du plateau est déterminé par la constante d'ionisation  $K_a$  de l'acide. L'acide phosphorique a trois valeurs de  $pK_a$  :  $pK_{a1}=2.12$ ,  $pK_{a2}=7.21$  et  $pK_{a3}=12.67$ . Dans le cas des  $FnHmPhos$ , la troisième ionisation est impossible à cause de la liaison ester avec la chaîne, et les deux premières correspondent aux plateaux **a** et **c** sur la courbe. A la fin du titrage, le pH atteint la valeur de la solution de la base utilisée pour le titrage, c'est-à-dire pH 12.

Pour le  $F8H2Phos$ , les  $pK_a$  sont proches de ceux de l'acide  $H_3PO_4$ , et pour  $F10H2Phos$  la courbe est décalée vers les pH basiques, montrant ainsi des  $pK_a$  plus élevés. Puisque les groupes voisins de la tête phosphate sont similaires dans  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$ , nous attribuons le changement de  $pK_a$  des molécules  $F10H2Phos$  à l'effet d'agrégation de ces molécules : quand les groupes phosphates sont très proches les uns des autres dans un agrégat,

les contre-ions de sodium ne peuvent pas coordonner tous les phosphates, et le pH paraît plus élevé.

## II.2.2. Formes à l'état solide

Nous avons vu précédemment que les phosphates semi-fluorés *FnHmPhos* peuvent exister sous trois formes différentes, correspondant aux trois états d'ionisation différents de la tête phosphate :

- la forme acide *FnHmPhos*  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_{n-1}\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-P(O)-(OH)}_2$  ;
- la forme monosodique *FnHmPhos1Na*  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_{n-1}\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-P(O)-(OH)(O}^-\text{Na}^+)$  ;
- la forme bisodique *FnHmPhos2Na*  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_{n-1}\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-O-P(O)-(O}^-\text{Na}^+)_2$ .

Des solutions stœchiométriques de ces tensioactifs avec NaOH correspondant à la forme monosodique ou à la forme bisodique ont été préparées et lyophilisées. Nous les avons comparées avec la forme acide *FnHmPhos* initiale.

Dans l'état condensé, les tensioactifs peuvent avoir plusieurs transitions de phases en fonction de la température : les transitions entre les différentes structures cristallines, la formation des phases de type cristaux liquides, ou la fusion. C'est pourquoi, la caractérisation des molécules a débuté par les études thermiques, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG). Ensuite, nous avons procédé aux caractérisations structurales, par diffraction des rayons X (DRX) et diffraction des électrons en microscopie électronique en transmission.

### II.2.2.1. Comportement en température

Les résultats de DSC pour les phosphates semi-fluorés *F8H2Phos* et *F10H2Phos* en fonction de l'état d'ionisation de la tête phosphate, c'est-à-dire, la forme acide, la forme monosodique ou la forme bisodique, sont montrés sur la Figure II. 6.

Sur les courbes, on observe deux types de pics :

- des pics fins bien définis qui ont la même forme à la montée et à la descente en température; ils apparaissent pour *F8H2Phos*, *F8H2Phos1Na* et *F10H2Phos1Na* à 140 °C, 50°C et 95°C respectivement ;
- des pics larges de forme complexe dans la zone de température de 0 à 60°C pour les formes acides *F8H2Phos* et *F10H2Phos* ;
- aucune transition n'est observée pour les formes les plus basiques.



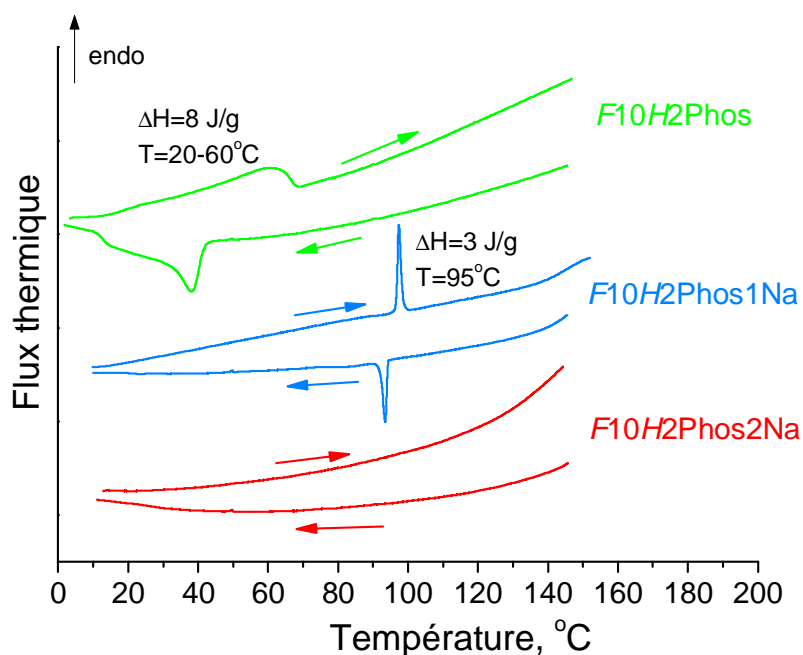
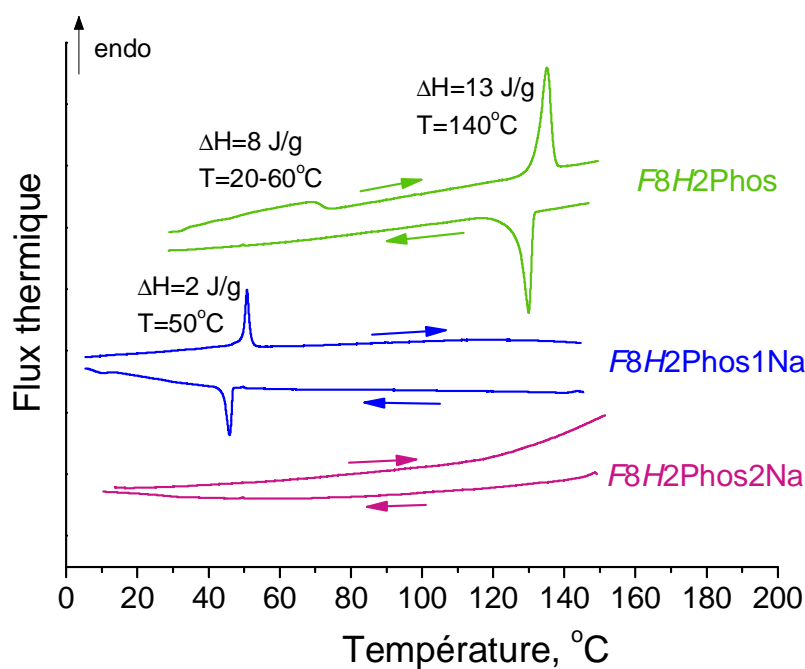


Figure II. 6. Courbes de calorimétrie différentielle à balayage de  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$  à l'état solide sous trois formes différentes : la forme acide  $F_nH_mPhos$  (en vert), la forme monosodique  $F_nH_mPhos1Na$  (en bleu) et la forme bisodique  $F_nH_mPhos2Na$  (en rouge). Les flèches montrent la direction de variation de la température.

La présence de transitions au-dessus de 20°C prouve que les formes  $F8H2Phos$ ,  $F8H2Phos1Na$ ,  $F10H2Phos$  et  $F10H2Phos1Na$  sont à l'état solide à la température ambiante. Cependant, on ne peut déterminer la nature des transitions à partir des résultats de la DSC. Le fait que la température de transition de  $F10H2Phos1Na$  est plus élevée que celle de  $F8H2Phos1Na$  indique une influence de la longueur de la chaîne.

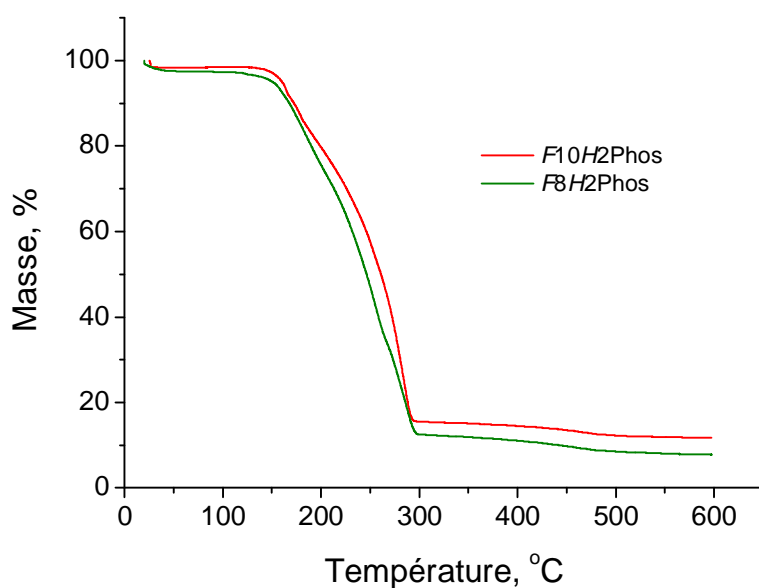


Figure II. 7. Analyse thermogravimétrique (ATG) de *F8H2Phos* et *F10H2Phos* dans l'état solide (5 °C/min).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure II. 7) montrent que les molécules se décomposent au-dessus de 150°C. La décomposition se termine complètement à 500°C. Cependant, la perte de masse se produit majoritairement dans l'intervalle 150-300°C. La masse du résidu après le recuit est similaire pour *F8H2Phos* et *F10H2Phos*, de l'ordre de 4-6%.

#### II.2.2.2. Structure cristalline de *F10H2Phos2Na*

L'absence de transition dans la courbe de DSC de *F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na* ne permet pas de dire si ces phases sont solides ou liquides à la température ambiante. Cependant, les observations en microscopie optique suggèrent que la phase solide *F10H2Phos2Na* s'organise sous forme de lamelles présentant des formes angulaires (Figure II.8). Sa structure a été déterminée en collaboration avec B. Heinrich (IPCMS-DMO) par diffraction des rayons X sur une poudre. Sur le diagramme donné Figure II. 8, une série de pics fins apparaît, correspondant aux pics (00*l*) d'une structure lamellaire de paramètre 39Å. Cette valeur est égale à deux fois la longueur d'une molécule *F10H2Phos2Na*. On peut en déduire que les molécules forment des bicouches empilées dans la phase lamellaire. Deux pics autour de  $2\theta = 17-18^\circ$  sont plus difficiles à interpréter. Ils correspondent à des distances d'environ  $\sim 5\text{\AA}$ , caractéristiques de la distance entre les chaînes fluorées dans un plan. On peut donc supposer que les chaînes fluorées sont aussi organisées dans le plan des lamelles. L'indexation des pics et la résolution de la structure sont en cours.

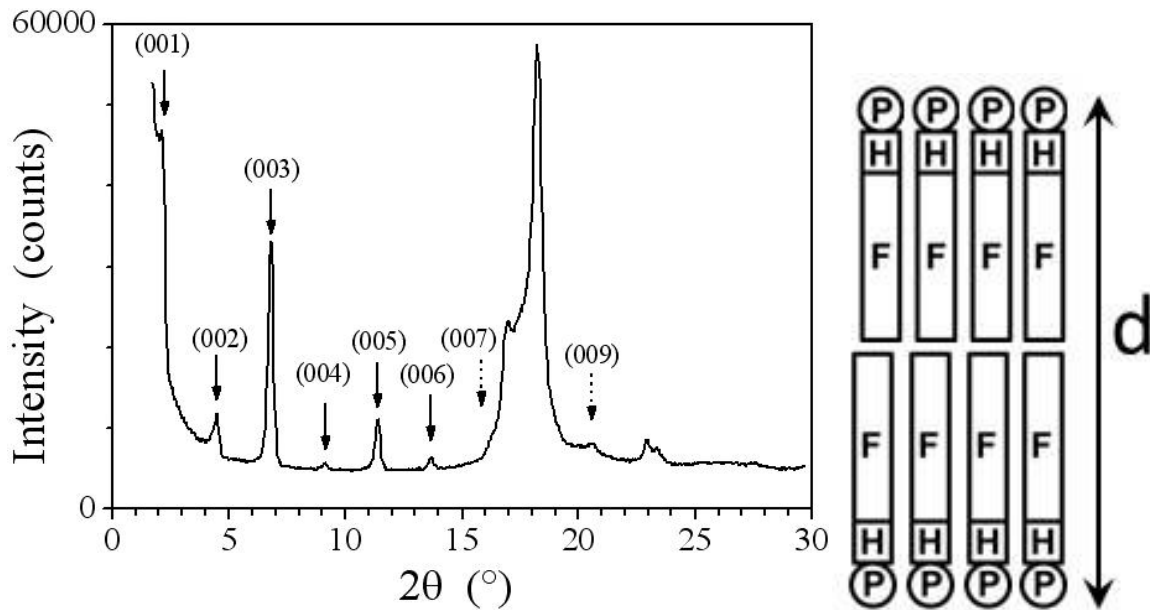


Figure II. 8. Cliché de diffraction des rayons X de *F10H2Phos2Na* à la température ambiante (à gauche). Schéma de la structure lamellaire de proposée (à droite).

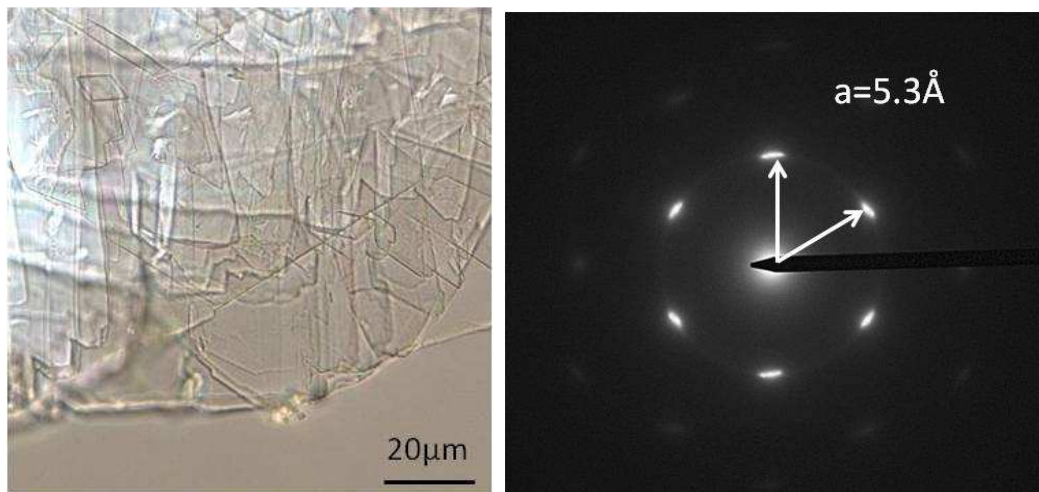


Figure II. 9. Image en microscopie optique de la phase lamellaire de *F10H2Phos2Na* en lumière polarisée (à gauche). Diagramme de diffraction électronique obtenu par microscopie électronique en transmission (MET) en direction perpendiculaire à la surface des lamelles (à droite).

La présence d'un ordre cristallin est confirmée par diffraction des électrons en microscopie électronique en transmission (Figure II. 9). Nous avons mis une lamelle de *F10H2Phos* sur la grille de MET pour que le faisceau des électrons soit perpendiculaire à la surface de la lamelle. Les taches du diagramme de diffraction peuvent être interprétées comme un réseau hexagonal de distance caractéristique entre les chaînes, 5.3Å. Cette valeur est proche de la valeur obtenue par diffraction de rayons X et confirme que les molécules s'organisent dans le plan de la lamelle.

### II.2.3. Conclusion

Les molécules de phosphates perfluoroalkylés en solution dans l'eau sont des acides avec deux constantes d'équilibre. La réaction avec NaOH produit deux formes – la forme monosodique  $F_nH_mPhos1Na$  et la forme bisodique  $F_nH_mPhos2Na$ .

Les propriétés des phosphates perfluoroalkylés  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$  ont été étudiées à l'état solide sous leurs trois formes, acide, mono- et bi-sodiques. Les formes  $F8H2Phos$ ,  $F8H2Phos1Na$ ,  $F10H2Phos$  et  $F10H2Phos1Na$  ont des transitions endothermiques aux températures au-dessus de la température ambiante. La forme  $F10H2Phos2Na$  est cristallisée dans une phase lamellaire constituée de bicouches de molécules empilées.

## II.3. Comportement des $F_nH_mPhos$ en dispersion dans l'eau

Comme les tensioactifs  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$  vont être utilisés pour stabiliser des bulles dans l'eau, nous devons caractériser leur état chimique, leur comportement thermique et leur état d'agrégation dans l'eau. Nous avons constaté que les solutions contenant les tensioactifs ne présentaient pas le même degré de transparence ou d'opalescence selon la valeur du pH, c'est-à-dire que les propriétés des molécules sont sensibles au pH. C'est pourquoi, nous avons déterminé les valeurs des constantes d'équilibre, puis caractérisé le comportement thermique en solution afin de déterminer le point de Krafft. Enfin, nous avons utilisé la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la microscopie électronique à transmission à froid (cryo-MET) pour caractériser l'agrégation.

### II.3.1. Comportement thermique en solution

La Figure II. 10 présente les courbes de microcalorimétrie ( $\mu$ DSC) de  $F8H2Phos1Na$  à une concentration supérieure à la concentration critique égale à 1.5 mM (les concentrations critiques des différentes formes de  $F_nH_mPhos$  seront présentées dans le paragraphe II.4.1a). Sur la courbe de montée en température, on voit un pic endothermique à 80°C d'enthalpie -6 kJ/mol, qui correspond à la dissolution du phosphate au point de Krafft. Un pic moins intense de nature inconnue est aussi observé à 30°C. La transition à 80°C est réversible, ce qui est confirmé par le pic exothermique apparaissant sur la courbe de refroidissement. Par contre, le pic à 30°C est remplacé par plusieurs petits pics à température plus basse.

En ce qui concerne la solution de  $F8H2Phos2Na$  (résultats non présentés), aucun pic n'est présent dans l'intervalle de température allant de 2 à 80°C. Comme aucun précipité n'est observé, on peut conclure que le point de Krafft de  $F8H2Phos2Na$  est inférieur à 2°C, c'est-à-dire, qu'à la température ambiante, ce tensioactif forme des micelles.

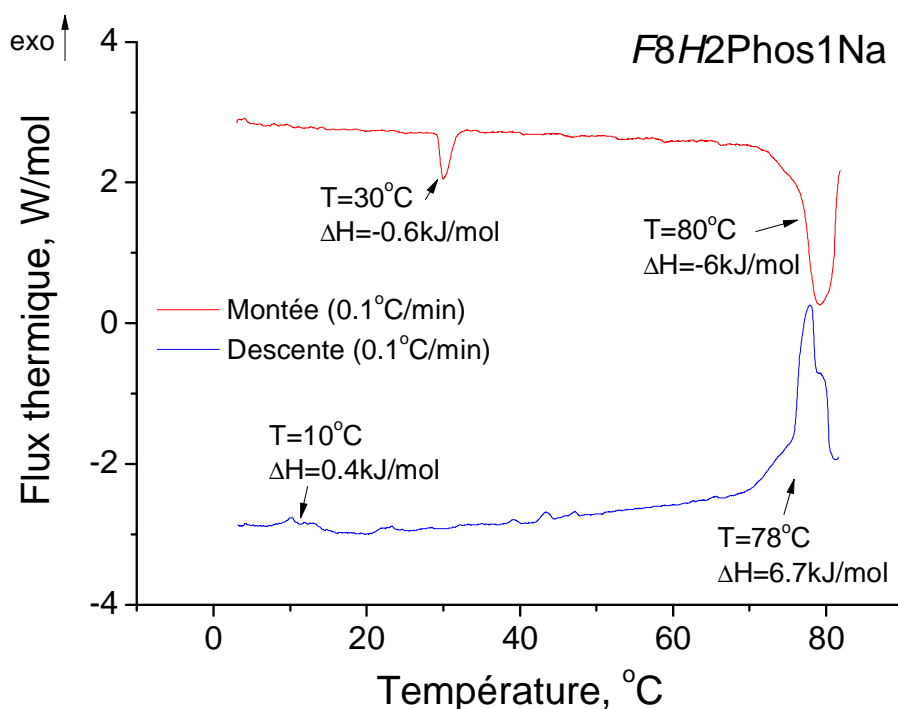


Figure II. 10. Courbes de microcalorimétrie d'une solution de *F8H2Phos1Na* à une concentration de 100 mM.

De la même façon, nous avons observé que le *F10H2Phos2Na* ne forme pas de précipité à la température ambiante. Cependant, sur les courbes de microcalorimétrie enregistrées à une concentration de 10 mM de *F10H2Phos2Na*, qui est supérieure à la concentration critique, égale à 6 mM, on observe un pic exothermique à la descente en température, fin et centré à 4°C, dont l'origine est encore inexplicée (Figure II. 11a). Le pic endothermique à la montée en température est plus large et apparaît dans l'intervalle de température 8 - 25°C. Les valeurs de la chaleur spécifique calculées par l'intégration de ces deux pics sont similaires et égales à 8 kJ/mol. Les phénomènes thermiques sont donc de même origine. La différence entre les formes peut provenir d'une surfusion et indique que la cinétique de transition est lente.

Pour confirmer la présence de surfusion, nous avons stoppé le refroidissement à différentes températures et observé la valeur de l'énergie fournie à la solution pour que la température reste constante. Les résultats obtenus (Figure II. 11b) ont montré que la forme de la courbe de transition dépend fortement de la température à laquelle est effectuée l'isotherme, mais que l'énergie fournie est constante. Il est remarquable qu'à 8°C, la transition ne se produit qu'au bout de quatre heures.

En ce qui concerne *F10H2Phos1Na* (résultats non présentés), aucun pic n'est présent dans l'intervalle de température allant de 2 à 80°C. Cependant, un précipité est observé dans ces solutions même à faible concentration (la concentration critique est de 0.05 mM). On peut en déduire que le point de Krafft est supérieur à 80°C.

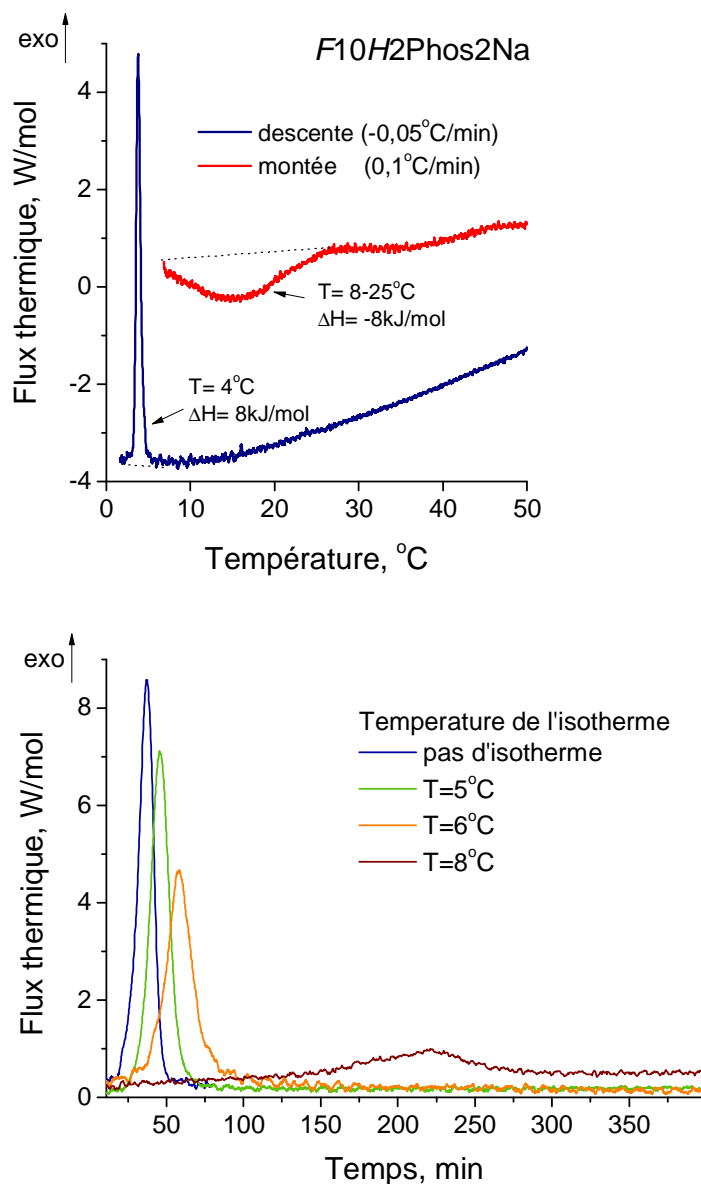


Figure II. 11. a) Résultats de microcalorimétrie d'une solution du F10H2Phos2Na à une concentration de 10 mM. b) Pic de précipitation de F10H2Phos2Na pendant une isotherme à différentes températures.

### II.3.2. Agrégation étudiée par diffusion dynamique de la lumière

L'état d'agrégation des phosphates perfluoroalkylés dans l'eau a été caractérisé par la diffusion dynamique de la lumière. Les solutions à une concentration de 50 mM de F8H2Phos2Na et 10 mM de F10H2Phos2Na ont été filtrées avec un filtre hydrophile de nylon avec le diamètre des pores de 1.2  $\mu\text{m}$ . Les fonctions de corrélation des échantillons (Figure II. 12) ont une traîne dans les longs temps de corrélation  $\tau$ , ce qui indique que la distribution est large. L'ajustement des courbes par la méthode CONTIN donne les distributions larges centrées sur 200 nm. La même valeur est obtenue par la méthode d'ajustement en cumulant.

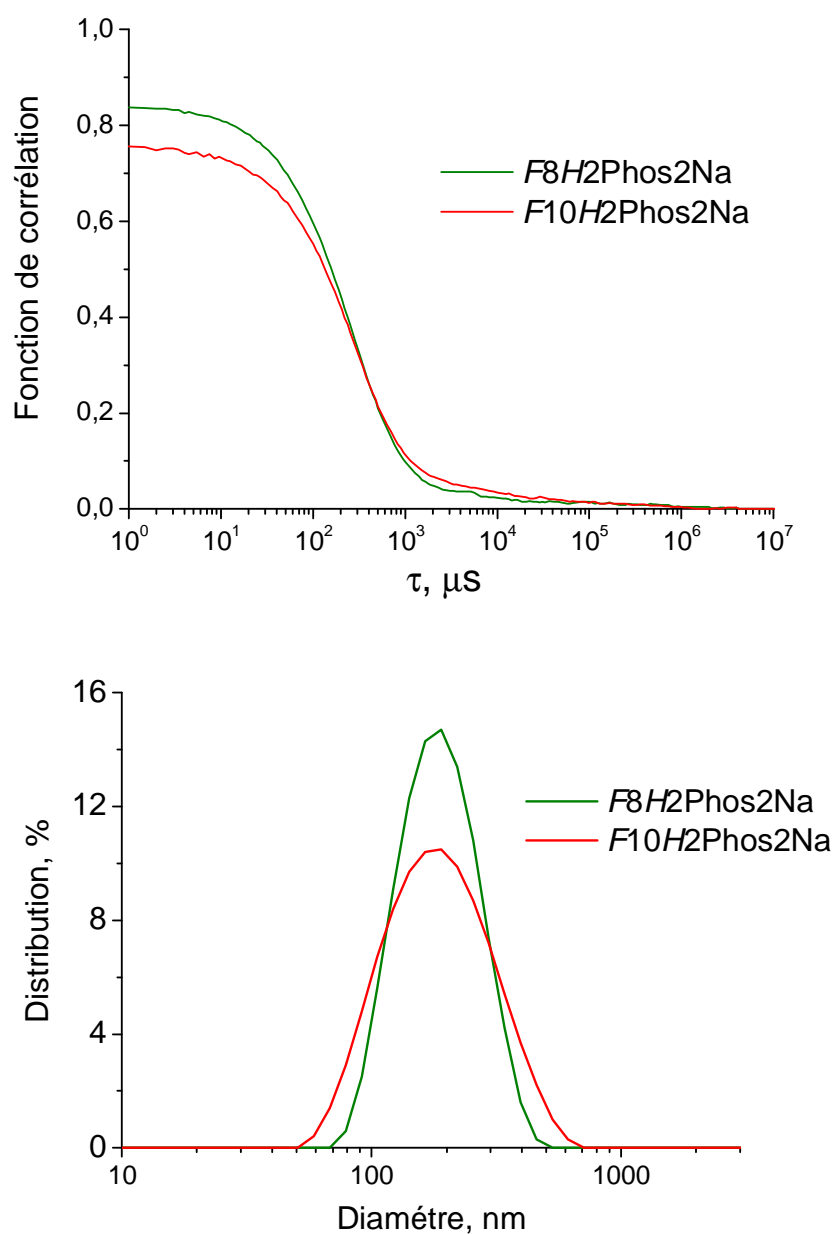


Figure II. 12 Fonction de corrélation de la diffusion dynamique de la lumière et distribution de taille obtenue par méthode CONTIN pour les agrégats de *F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na* dans l'eau.

### II.3.3. Agrégation étudiée par microscopie électronique en transmission à froid

Nous avons étudié l'organisation des tensioactifs *F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na* dans l'eau par microscopie électronique en transmission à froid (cryo-MET). La solution a été déposée sur une grille spéciale et congelée instantanément dans l'éthane liquide pour préserver la structure amorphe de l'eau autour des agrégats du tensioactif.

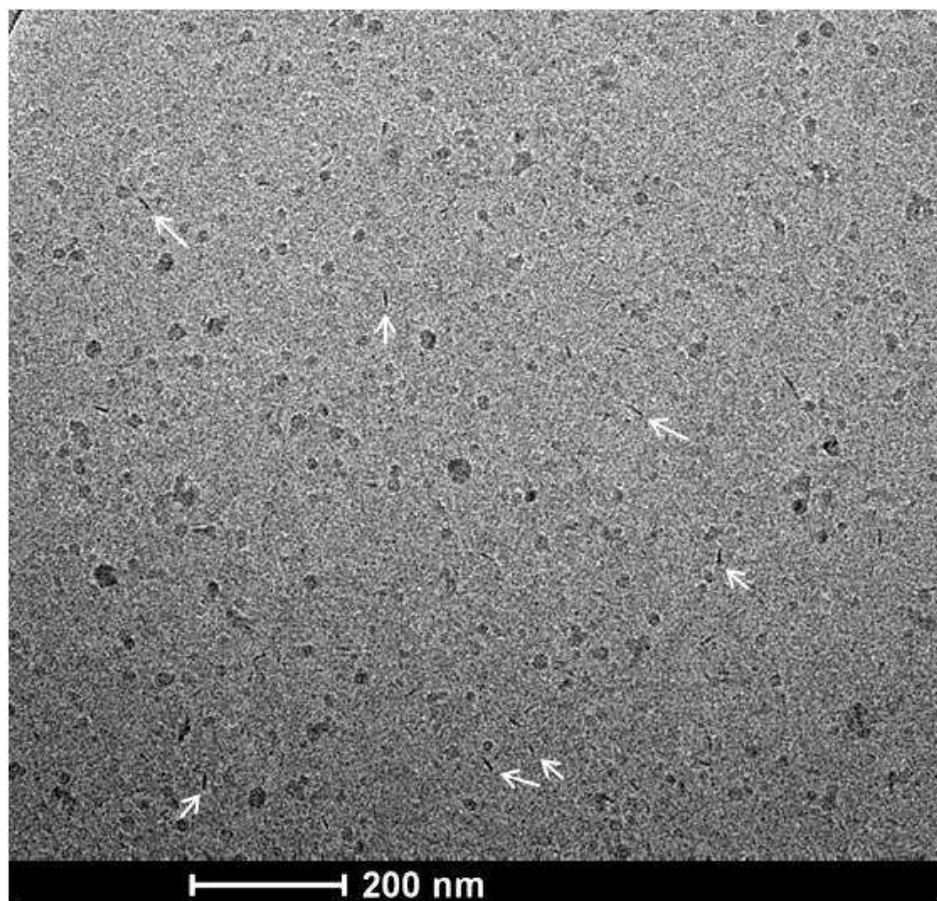


Figure II. 13. Images de microscopie électronique en transmission à froid (cryo-MET) des agrégats du  $F8H2Phos2Na$ . Les flèches indiquent des bicelles vues sur la tranche.

La Figure II. 13 montre une image représentative des agrégats de  $F8H2Phos2Na$ . On voit des agrégats de taille d'environ 10-20 nm de diamètre. Une partie d'agrégats présente une forme aplatie. On peut en déduire, que les agrégats observés sont des disques plats formés par une bicouche de molécules, nommés « bicelles » par analogie avec les micelles [69].

Sur la Figure II. 14, on voit des images typiques d'agrégats de  $F10H2Phos2Na$ . Des bicelles sont aussi observées. Les petites bicelles peuvent s'orienter différemment, car leur diamètre est inférieur à l'épaisseur de la couche congelée (de l'ordre de 100 nm) : on les voit soit sur la tranche (1), soit à plat (2) ou dans des positions inclinées. L'absence de bord plus foncé permet d'affirmer que ces disques ne sont pas des vésicules (forme typique des phospholipides). Le contraste est plus important quand les bicelles sont sur la tranche parce que le faisceau d'électrons traverse plus de matière.

On trouve aussi des bicelles de diamètre submicronique (3) qui sont souvent superposées. Le bord de ces bicelles n'est pas circulaire : il est souvent hexagonal avec une même orientation pour les bicelles qui se touchent. Ceci est une confirmation de l'arrangement hexagonal des chaînes dans les bicelles. La même orientation des disques empilés signifie que l'ordre des chaînes est transmis entre les têtes phosphates présentes lors de l'empilement de bicouches.





Figure II. 14. Images de cryo-MET des agrégats du F10H2Phos2Na. 1 – petites bicelles vues en tranche, 2 – petites bicelles vues à plat, 3 – grandes bicelles, 4 – grille de cryo-MET.

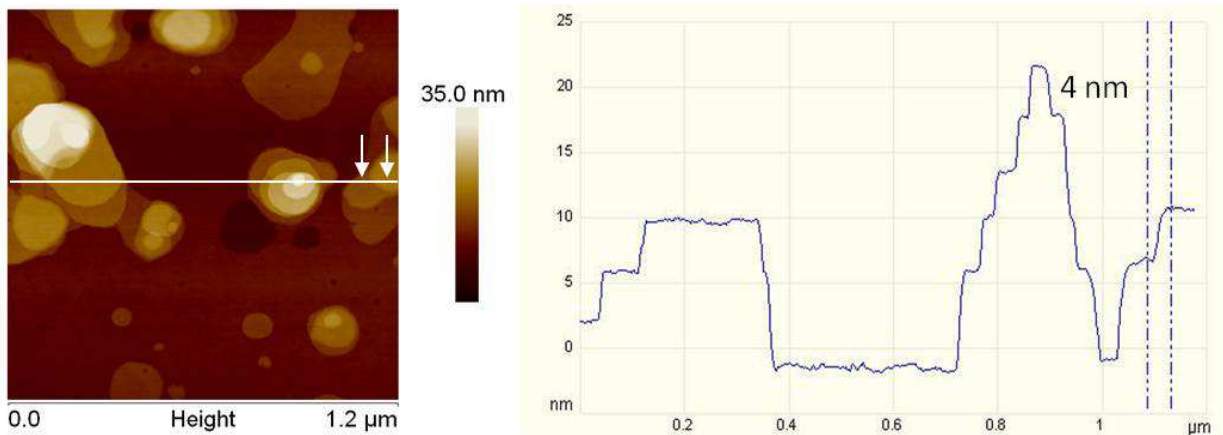


Figure II. 15. Image en microscopie à force atomique (AFM) de disques de F10H2Phos2Na déposés sur un substrat de verre.

Pour déterminer l'épaisseur des disques formés dans la solution par les molécules F10H2Phos2Na, nous avons déposé une goutte de la solution sur un substrat de verre par spin-coating (vitesse 500 tours/s) et étudié la morphologie par AFM (microscopie à force atomique).

Sur la Figure II. 15, on voit les disques de formes différentes empilés dans des colonnes dont la hauteur va jusqu'à 10 couches. L'épaisseur de chaque couche varie de 3.8 à 4.2 nm et correspond à deux longueurs de la molécule.

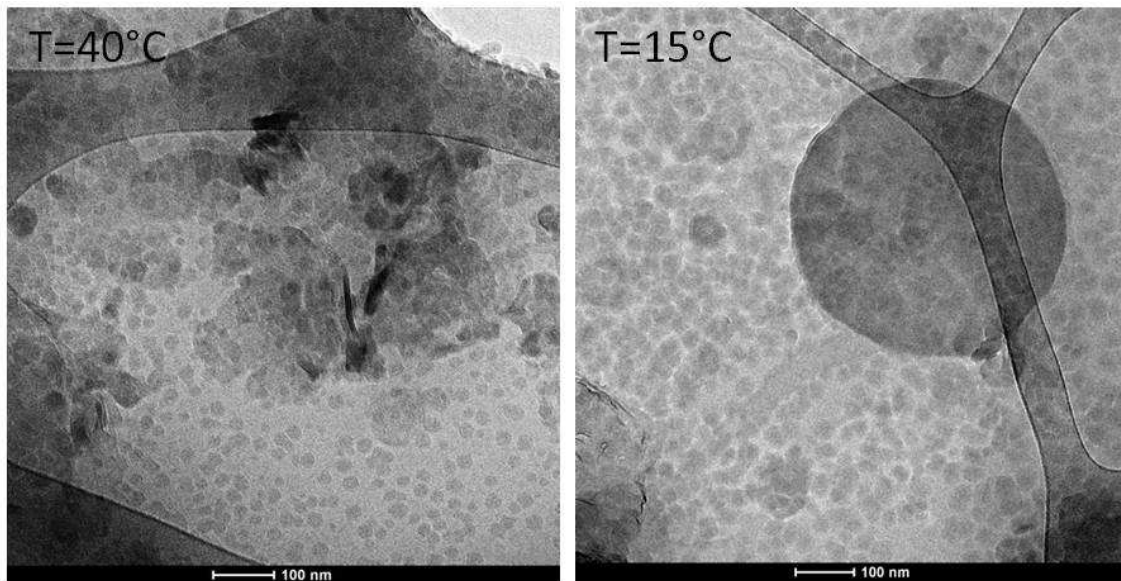


Figure II. 16. Images de cryo-MET d'une solution de  $F10H2Phos2Na$  : la solution a été chauffée à  $40^{\circ}C$ , puis congelée ; après le chauffage, la même solution a été refroidie à  $15^{\circ}C$ , puis congelée.

L'agrégation de molécules du  $F10H2Phos2Na$  dépend de la température, ce qui est montré sur la Figure II. 16. Quand la solution est chauffée jusqu'à  $40^{\circ}C$ , les disques commencent à se plier et à se fragmenter en petits agrégats de  $\sim 20$  nm en taille. Un refroidissement jusqu'à  $15^{\circ}C$  conduit à la consolidation des petits agrégats et à la formation des bicelles rondes. Si on laisse ces bicelles vieillir, leur forme redevient hexagonale. Une cinétique lente de cette transition permet d'attribuer les pics observés par  $\mu DSC$  dans la Figure II. 11 pour le  $F10H2Phos2Na$  à la disparition des bicelles.

### II.3.4. Conclusion

Les formes monosodiques  $F8H2Phos1Na$  et  $F10H2Phos1Na$  ont un point de Krafft supérieur à  $70^{\circ}C$  et précipitent dans l'eau à la température ambiante.

Les points de Krafft des formes bisodiques sont inférieurs à la température ambiante. Ces tensioactifs forment des agrégats possédant un diamètre hydrodynamique d'environ 200 nm. Nous avons montré par microscopie électronique en transmission à froid que les agrégats présentent la forme aplatie des bicelles.

## II.4. Comportement des $F_nH_mPhos$ à l'interface air-eau

Pour comprendre l'adsorption des  $F_nH_mPhos$  à la surface des microbulles, nous avons d'abord effectué une étude de leurs propriétés à l'interface air-eau en utilisant deux types d'interfaces pour l'adsorption :

- l'interface d'une bulle d'air millimétrique formée à l'extrémité d'une aiguille du seringue plongée dans une solution du tensioactif ;
- la surface de l'eau entre deux barrières mobiles dans une cuve de Langmuir.

Dans le cas de la bulle, le tensioactif s'adsorbe à partir de la solution et forme une couche qui est en équilibre avec les molécules dans le volume (modèle de Gibbs). Dans le cas de la monocouche de Langmuir, les molécules sont déposées à l'interface air-eau et on suppose que leur quantité reste quasiment constante pendant la compression de la couche par les barrières (modèle de Langmuir).

#### II.4.1. Films de Gibbs

La tension superficielle du film du tensioactif adsorbé à l'interface air-eau (film de Gibbs) de la solution a été mesurée avec le tensiomètre à bulle Tracker (Teclis, Longessaigne). La tension  $\gamma$  est calculée à partir de l'étude du contour d'une bulle présentant une symétrie de révolution. La forme de la bulle est déterminée par la combinaison de la tension interfaciale et des effets de la poussée d'Archimède. Les effets de la tension interfaciale force la bulle à prendre une forme sphérique, tandis que la poussée d'Archimède conduit à un allongement. Le résultat donne une forme en poire à la bulle. Lorsque ces effets sont du même ordre, on peut déterminer la forme du contour apparent et aussi les angles de contact entre la bulle et son support.

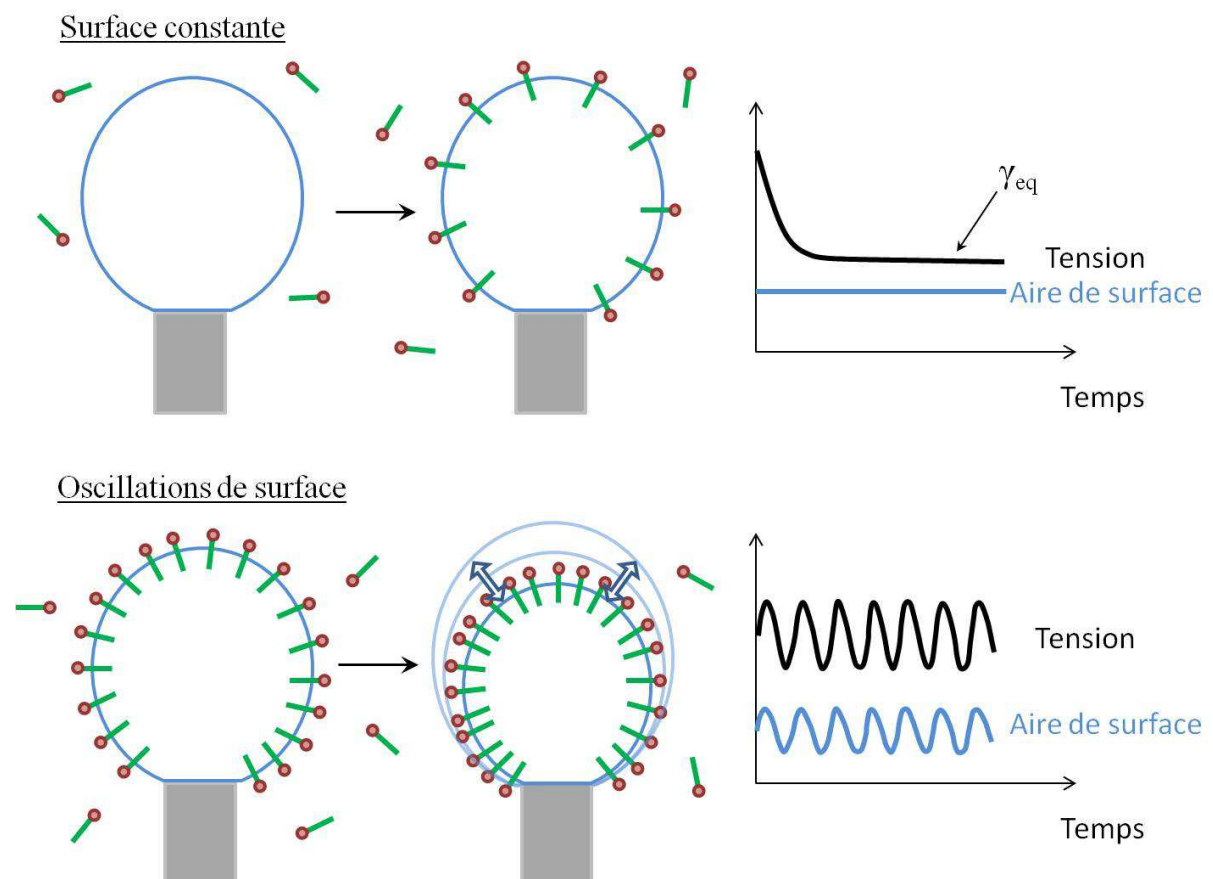


Figure II. 17. Schéma présentant les deux modes de mesure de tension de surface dynamique en utilisant une bulle d'air formée au bout d'une aiguille plongée dans l'eau. Courbes typiques de la tension superficielle pour l'adsorption de molécules à l'interface à surface constante (haut) et sous oscillations de la tension en fonction de la surface de la bulle (bas).

Nous avons effectué deux types de mesure, qui sont schématiquement présentées sur la Figure II. 17 :

1) on crée une interface fraîche dans la solution (une bulle d'air dans ce cas) et on mesure la valeur  $\gamma$  de la tension superficielle au cours du temps ;

2) on fait varier périodiquement l'aire de l'interface et on mesure la variation de  $\gamma$  pour différentes fréquences d'oscillation. Le premier type de mesure caractérise la diffusion de molécules vers l'interface et donne les valeurs de la tension superficielle à l'équilibre. Dans le deuxième type de mesures, on obtient les propriétés mécaniques (ou rhéologiques) de l'interface hors équilibre.

#### II.4.1a. Adsorption à surface constante : propriétés à l'équilibre

Par des mesures à surface constante, nous avons obtenu les valeurs de la tension superficielle d'équilibre  $\gamma_{eq}$  des solutions de *F8H2Phos1Na* et *F8H2Phos2Na* et nous les avons tracées en fonction de la concentration du tensioactif (Figure II. 18).

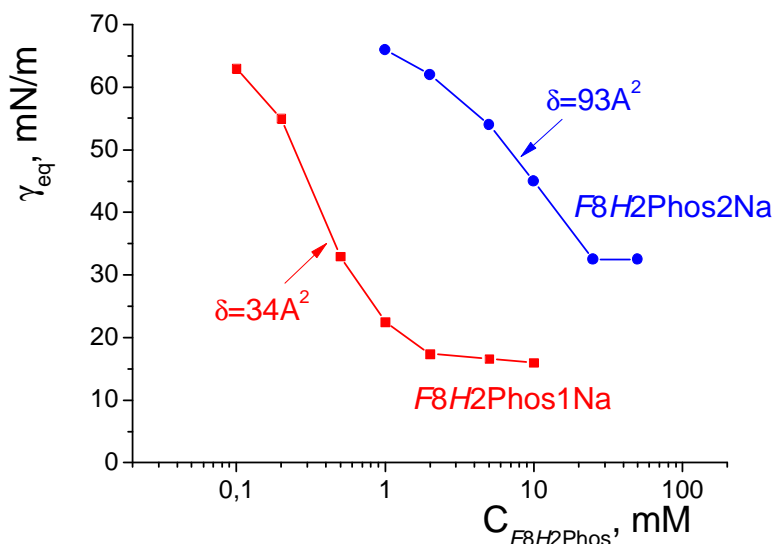


Figure II. 18. Tension superficielle à l'équilibre des solutions de *F8H2Phos1Na* et *F8H2Phos2Na* en fonction de la concentration ( $\delta$  – l'aire moléculaire).

La forme des courbes est classique : l'augmentation de la concentration du tensioactif dans la solution abaisse la tension superficielle de l'eau ( $\gamma_{H_2O} = 72$  mN/m) jusqu'au point d'inflexion qui correspond à une concentration critique. Cette concentration correspond au moment où le tensioactif commence à former des micelles en suspension dans la solution si la température est au-dessus du point de Krafft, ou au moment de la précipitation si la température est en dessous du point de Krafft. Dans le paragraphe II.3.2, nous avons montré par  $\mu$ DSC, qu'à la température ambiante, *F8H2Phos1Na* est en dessous du point de Krafft et précipite, et *F8H2Phos2Na* est au-dessus du point de Krafft et forme des micelles.

La différence de solubilité (appelée concentration micellaire critique, CMC, pour *F8H2Phos2Na* et concentration critique, CC, pour *F8H2Phos1Na*) entre les deux formes du même composé s'explique par la répulsion des têtes ionisées de tensioactif qui empêche les

molécules de s'agréger. Dans le cas de *F8H2Phos2Na*, la répulsion est plus forte que pour la forme *F8H2Phos1Na*, le premier portant deux charges sur l'anion  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-)_2$  alors que le second,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})(\text{O}^-)$  n'en porte qu'une seule.

La charge des tensioactifs influence la tension superficielle minimale  $\gamma_{\text{cmc}}$  (ou  $\gamma_{\text{c}^*}$ ) et l'adsorption de molécules à l'interface appelée  $\Gamma_{\text{max}}$ . La tension minimale est d'environ 32 mN/m pour *F8H2Phos2Na* et 15 mN/m pour *F8H2Phos1Na*, c'est-à-dire que la forme monosodique est un tensioactif beaucoup plus efficace et son efficacité est au niveau des meilleurs tensioactifs fluorés (Tableau II.3).

L'adsorption  $\Gamma_{\text{max}}$  a été calculée à partir des courbes de la Figure II. 19 en utilisant l'équation II.1. Pour le calcul, nous avons supposé que la forme monosodique *F8H2Phos1Na* est dissociée en un anion de phosphate et un cation de sodium ( $n=2$  dans l'équation II.1, p.29) et la forme bisodique *F8H2Phos2Na* est dissociée en un anion de phosphate et deux cations de sodium ( $n=3$ ). Pour faciliter la compréhension, à la place de  $\Gamma_{\text{max}}$ , nous allons utiliser l'aire moléculaire  $\delta$  qui est inversement proportionnelle à  $\Gamma_{\text{max}}$  (équation II.2) et qui est plus facile à visualiser.

L'aire occupée par *F8H2Phos2Na* est grande ( $\sim 93 \text{ \AA}^2$ ), à cause de la taille de la tête phosphate  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-\text{Na}^+)_2$  qui possède deux ions de sodium. La dissociation de la tête permet aux ions de s'écarter suite à la répulsion électrostatique et la molécule occupe une surface beaucoup plus grande que la section de la chaîne ( $30 \text{ \AA}^2$ ).

Les molécules de *F8H2Phos1Na*, au contraire, forment des monocouches denses avec une surface  $\delta$  d'environ  $34 \text{ \AA}^2$  proche de celle de la section des chaînes fluorées. La répulsion entre les têtes ionisées une seule fois est faible ; de plus, grâce au groupement OH les têtes  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)(\text{OH})$  peuvent former des liaisons hydrogènes attractives entre les molécules dans la couche.

On peut agir sur les interactions électrostatiques entre molécules en changeant la concentration totale des ions qui est caractérisée par la force ionique de la solution  $J = \sum_i z_i^2 c_i$ , où  $z_i$  et  $c_i$  sont respectivement la charge et la concentration des ions de type  $i$ . Nous avons mesuré la tension superficielle des solutions de *F8H2Phos1Na* et *F8H2Phos2Na* en présence de 0.1 M de chlorure de sodium. Une comparaison des résultats avec ceux sans NaCl est reportée sur la Figure II. 19.

On voit que la concentration critique est abaissée de 25 à 2 mM pour *F8H2Phos2Na* et de 1 à 0.05 mM pour *F8H2Phos1Na*. L'effet est plus prononcé pour la forme monosodique puisque ces molécules portent une seule charge qui est facile à écranter par le sel.

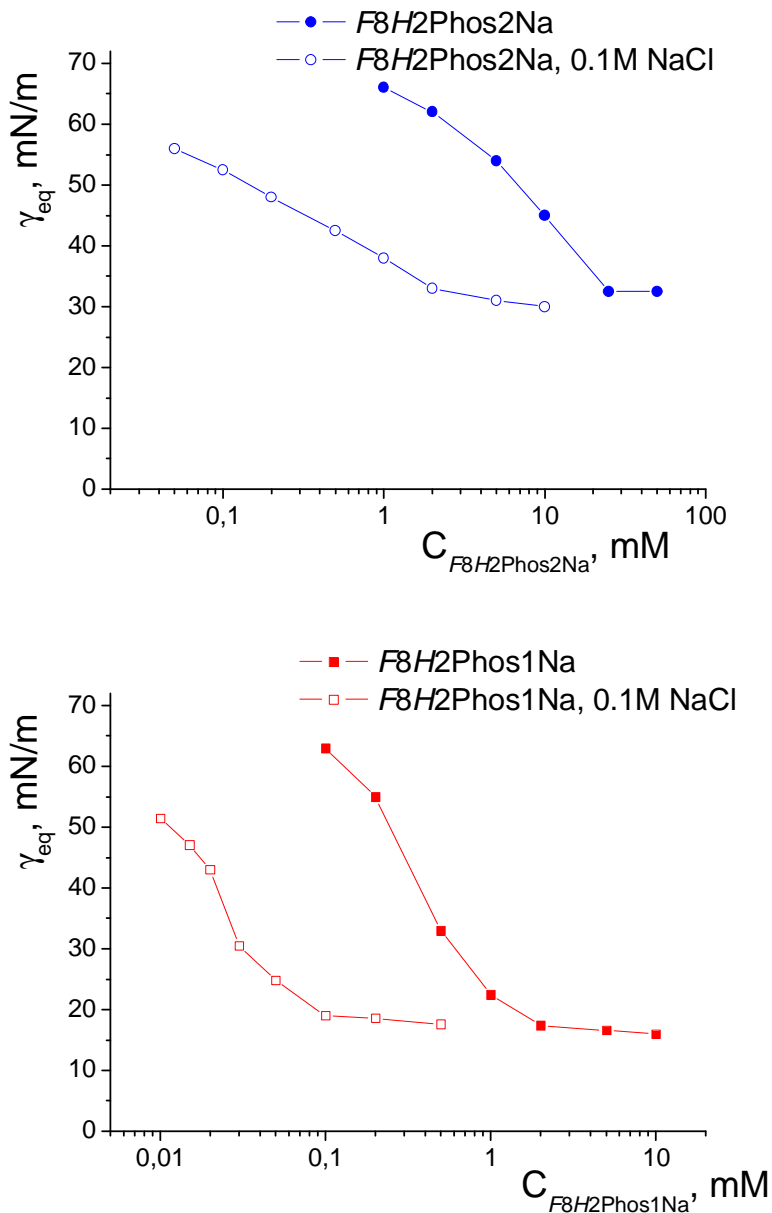


Figure II. 19. Influence du sel de fond (NaCl) sur les courbes de tension superficielle des solutions de  $F8H2Phos1Na$  et  $F8H2Phos2Na$ .

Les valeurs calculées de la surface des molécules en présence du sel sont différentes de celles obtenues sans NaCl. Elles sont égales à  $27 \text{ \AA}^2$  pour  $F8H2Phos1Na$  et  $157 \text{ \AA}^2$  pour  $F8H2Phos2Na$ . La surestimation de la valeur de la forme monosodique limitée par la taille de la chaîne fluorée signifie que le modèle approprié de l'adsorption est différent du modèle de Langmuir. Ceci est conforté par la forme non-classique de l'isotherme d'adsorption qui ne comporte pas de zone linéaire bien définie (Figure II. 19). Les déviations par rapport au modèle de Langmuir sont assez fréquentes, par exemple dans le cas d'agrégation de molécules à l'interface [70, 71]. Dans cette thèse, nous avons préféré ne pas utiliser les théories d'adsorption non-idéale à cause du problème que pose le choix du modèle et l'estimation des paramètres.

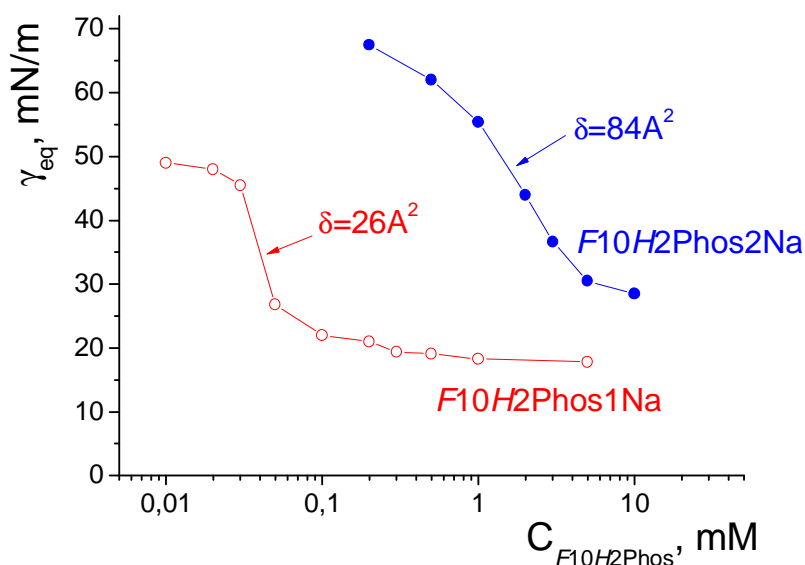


Figure II. 20. Tension superficielle à l'équilibre des solutions de *F10H2Phos1Na* et *F10H2Phos2Na* en fonction de la concentration ( $\delta$  est l'aire moléculaire calculée avec les équations II.1 et II.2).

Les courbes de tension superficielle à l'équilibre en fonction de la concentration de *F10H2Phos1Na* et *F10H2Phos2Na* sont présentées sur la Figure II. 20. La CMC de la forme bisodique est d'environ 5 mM tandis que la solubilité CC de la forme monosodique est d'environ 0.06 mM, ce qui est fait deux ordres de grandeur de différence. Le rapport entre les concentrations critiques de ces formes est plus important que pour *F8H2Phos2Na* et *F8H2Phos1Na* à cause de fortes interactions hydrophobes entre les chaînes plus longues.

L'ajustement de la zone linéaire de la courbe de *F10H2Phos2Na* conduit à une valeur de la surface égale à  $84 \text{ \AA}^2$ . La courbe de *F10H2Phos1Na* ne comporte pas de zone linéaire, et la valeur obtenue pour la zone de pente maximale est égale à  $26 \text{ \AA}^2$ . Dans le paragraphe II.4.2c nous allons montrer que la couche de *F10H2Phos1Na* contient des agrégats de molécules, c'est-à-dire qu'un autre modèle d'adsorption devrait être choisi pour un calcul correct.

En résumé, à partir des courbes de la tension superficielle de solutions de phosphates semi-fluorés *F8H2Phos* et *F10H2Phos*, nous avons montré que la solubilité de ces composés sous la forme monosodique (*F8H2Phos1Na* et *F10H2Phos1Na*) est plus basse que celle des formes bisodiques (*F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na*). Les formes monosodiques sont plus efficaces à l'interface puisque elles permettent de baisser la tension superficielle en dessous de 20 mN/m, même quand la concentration de la forme monosodique est faible. L'efficacité des formes monosodiques s'explique par leur mauvaise solubilité qui conduit à une densité élevée de molécules adsorbées à l'interface, qui est proche de la densité maximale.

#### II.4.1b. Dynamique d'adsorption à surface constante

La dynamique d'adsorption du tensioactif est importante pour la formation des microbulles. En effet, la durée de vie des bulles est souvent insuffisante pour que l'équilibre à

l'interface soit atteint. Pour étudier la cinétique, nous formons, à l'aide du Tracker, une bulle de taille millimétrique dans la solution de *F8HmPhos* et investiguons la variation de la tension à sa surface en gardant celle-ci constante.

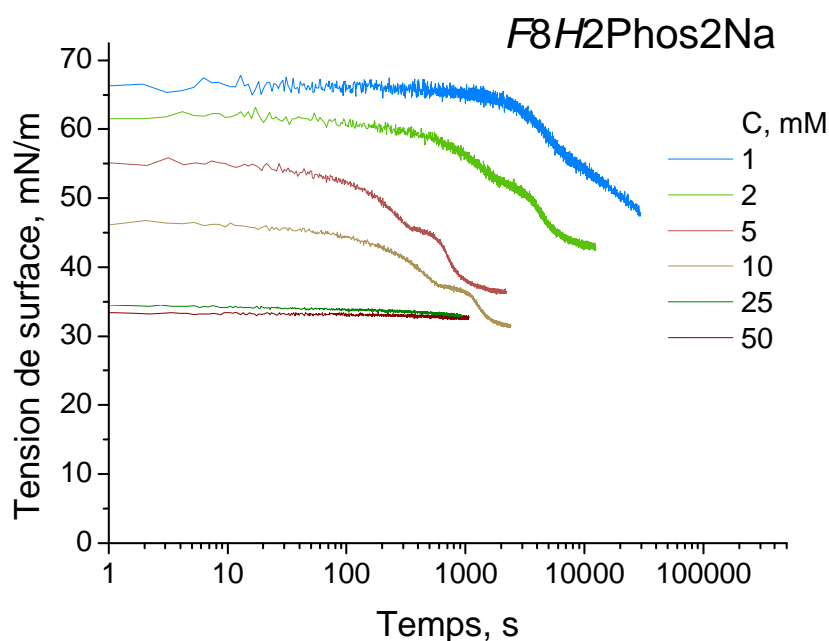
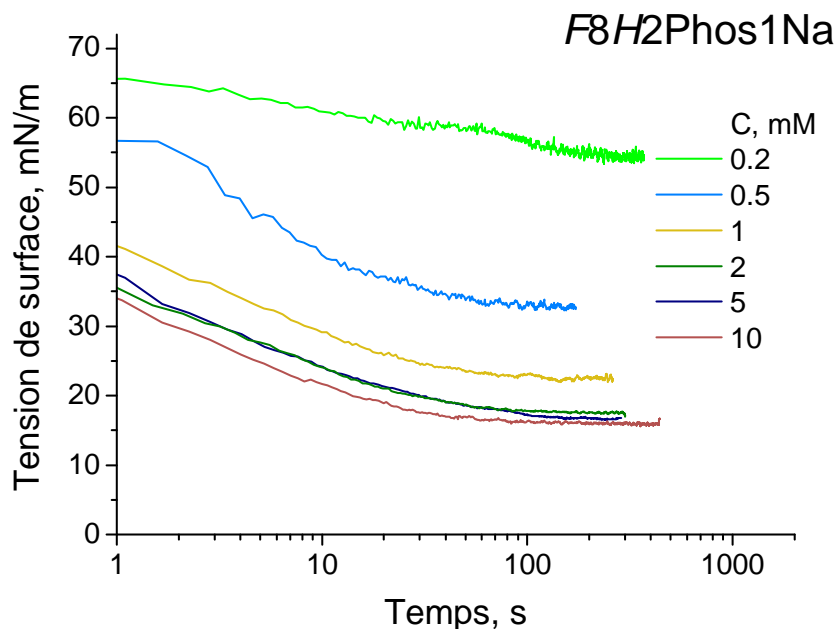


Figure II. 21. Dynamique d'adsorption de *F8H2Phos1Na* et *F8H2Phos2Na* à l'interface air-eau.

Les courbes de dynamique d'adsorption des molécules *F8H2Phos1Na* et *F8H2Phos2Na* sont présentées sur la Figure II. 21. Au moment de la création de la bulle ( $t = 0$  s), la tension superficielle doit être égale à la tension de l'eau pure (72 mN/m), mais comme il faut



quelques secondes pour former la bulle, durant lesquelles il est difficile de mesurer la tension superficielle avec la méthode utilisée, on commence l'échantillonnage au point  $t = 1$  s, qui correspond à l'instant où la surface de la bulle est définitivement fixée. On voit que pour les deux tensioactifs, la tension à  $t = 1$  s est plus basse que celle de l'eau et sa valeur décroît avec la concentration du tensioactif. Ceci signifie que la plupart des molécules s'adsorbent pendant la formation de la bulle.

Pour  $F8H2Phos1Na$ , la tension diminue rapidement pendant la première minute et atteint une valeur proche de l'équilibre. Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, une couche de  $F8H2Phos1Na$  est très dense à l'équilibre. On en déduit que la densité de la couche n'est pas atteinte immédiatement et des molécules continuent de s'adsorber après la formation de la bulle pendant quelques minutes.

Dans le cas de la forme bisodique  $F8H2Phos2Na$ , la valeur de la tension reste quasiment inchangée pendant les premières minutes de mesure et commence ensuite à diminuer lentement. Ce deuxième régime indique la présence de la forme monosodique  $F8H2Phos1Na$  qui apparaît en petite concentration. A cause de son efficacité (capacité à diminuer la tension  $\gamma$  en étant en faible concentration), elle peut remplacer les molécules  $F8H2Phos2Na$  à l'interface. La quantité de tensioactif sous forme monosodique dépend du pH et de la concentration des solutions, et elle est difficile à déterminer. C'est pourquoi, nous avons pris comme valeur d'équilibre de la forme bisodique  $F8H2Phos2Na$  les valeurs de la tension au début de la mesure.

La dynamique d'adsorption change quand on fait les mesures d'adsorption avec le sel de fond (Figure II. 22). Pour le  $F8H2Phos1Na$ , un plateau apparaît à  $\sim 40$  mN/m. Ce plateau correspond à la coexistence de deux phases à l'interface – la phase diluée, seule avant le plateau, et la phase condensée qui se forme à la fin. L'observation de cette transition tellement prononcée sur les courbes de la tension dynamique est rare [72] et l'isotherme d'adsorption pour ce cas est différente de celle de Langmuir (pour le comportement idéal de molécules dans la monocouche) [71, 73]. Ceci explique les problèmes d'ajustement des isothermes de tension superficielle que nous avons rencontrés dans le paragraphe II.4.1a.

La dynamique d'adsorption de la forme bisodique  $F8H2Phos2Na$  ne change pas avec le sel, et les effets du deuxième régime disparaissent.

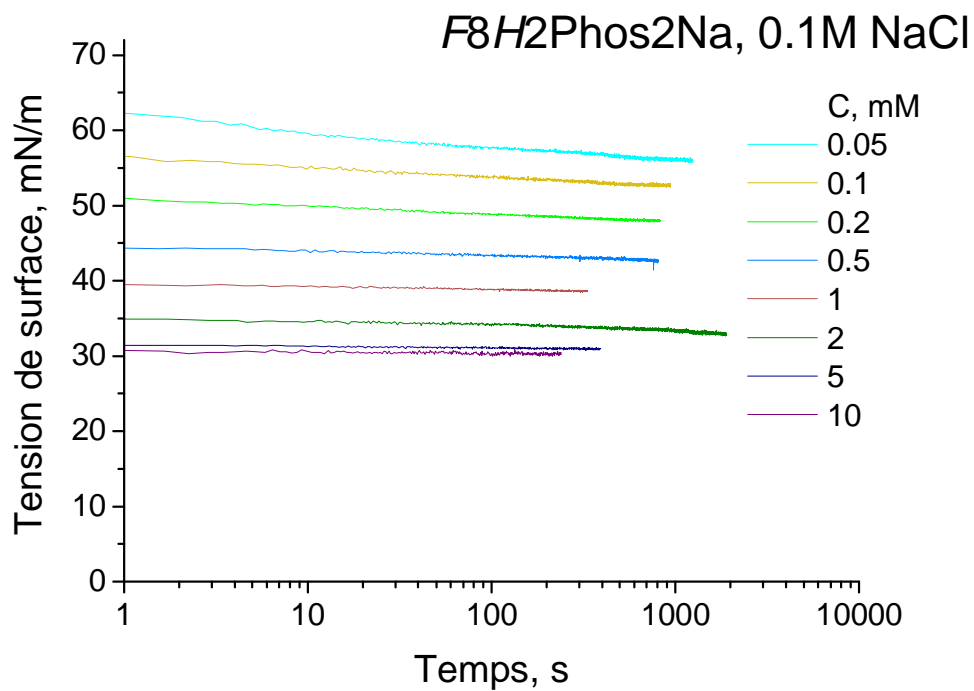
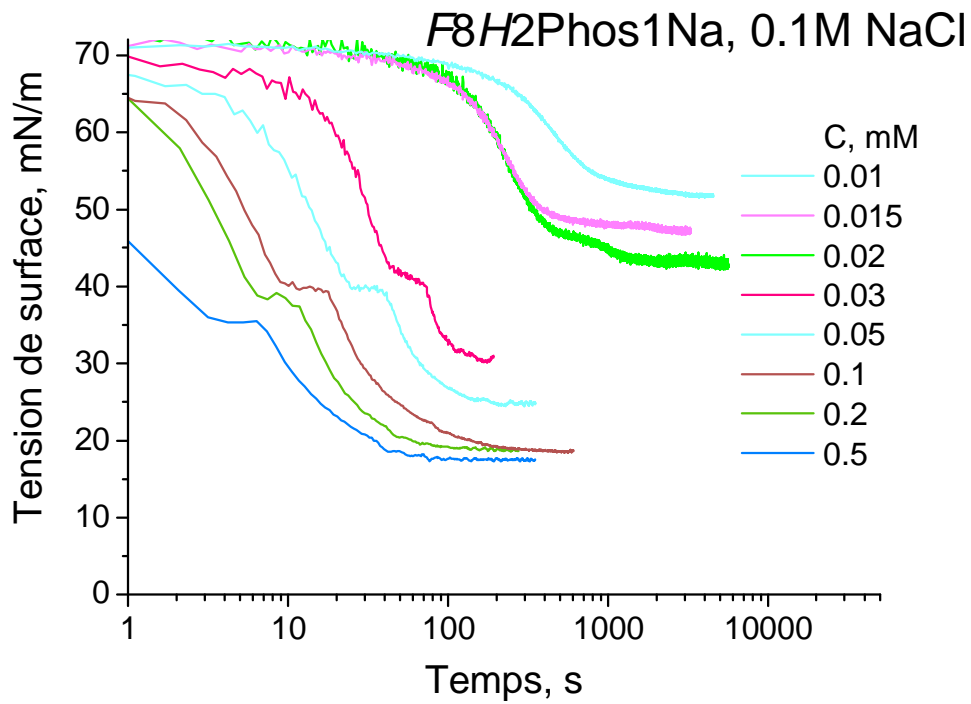


Figure II. 22. Dynamique d'adsorption de F8H2Phos1Na et F8H2Phos2Na à l'interface air-eau en présence de 0.1M NaCl.

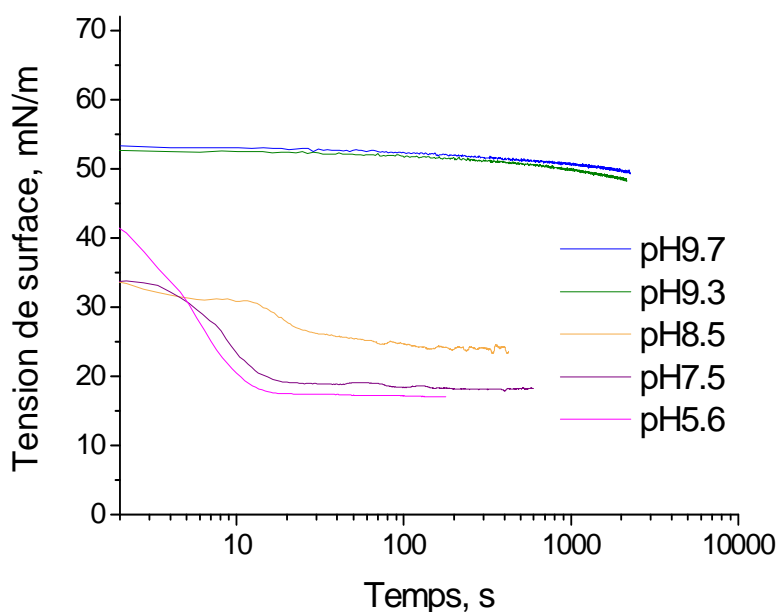


Figure II. 23. Courbes de tension superficielle dynamique des solutions de  $F8H2Phos$  à différents pH. Le pH de la transition de la forme  $F8H2Phos1Na$  en forme  $F8H2Phos2Na$  à la surface est plus élevé que dans le volume.

La Figure II. 23 montre l'évolution de la courbe d'adsorption dynamique du mélange  $F8H2Phos1Na / F8H2Phos2Na$  à différents pH, et donc à différents rapports entre ces formes en solution. On voit que le comportement caractéristique de la forme monosodique est dominant jusqu'au pH  $\approx 9$ , qu'on peut considérer comme la constante d'acidité à la surface,  $pK_a^{(s)}$ . Sa valeur est supérieure à la valeur de constante d'ionisation dans le volume,  $pK_a^{(v)} \approx 7$ , qui a été estimée par la titrimétrie dans le paragraphe II.2.1.

Après avoir présenté la dynamique d'adsorption des différentes formes du tensioactif  $F8H2Phos$ , nous présentons les résultats du tensioactif à chaîne plus longue,  $F10H2Phos$ . Les courbes de la tension superficielle dynamique des solutions de  $F10H2Phos1Na$  et  $F10H2Phos2Na$  sont présentées sur la Figure II. 24.

L'adsorption de la forme bisodique  $F10H2Phos2Na$  est rapide, et l'équilibre est atteint en moins de deux minutes pour toutes les concentrations.

La tension superficielle des solutions de la forme monosodique  $F10H2Phos1Na$  pendant les premières minutes de mesure est proche de la tension de l'eau pure. Ensuite, la courbe présente un point d'inflexion bien marqué caractéristique d'une transition dans un état condensé. Contrairement au cas du  $F8H2Phos1Na$  (Figure II. 21), la transition se produit pour la valeur de  $\gamma$  d'environ 72 mN/m (ou un peu plus bas pour les solutions concentrées). Ce qui signifie que la phase expansée de  $F10H2Phos1Na$  a une pression de surface  $\pi = \gamma_{H_2O} - \gamma$  très faible. Une des raisons possibles est l'agrégation de molécules dans la phase expansée, ce qui augmente la taille des objets à la surface et diminue la pression (par analogie avec la

condensation). Ce comportement de *F10H2Phos1Na* sera étudié avec d'autres protocoles de tensiométrie dans la suite de la thèse.

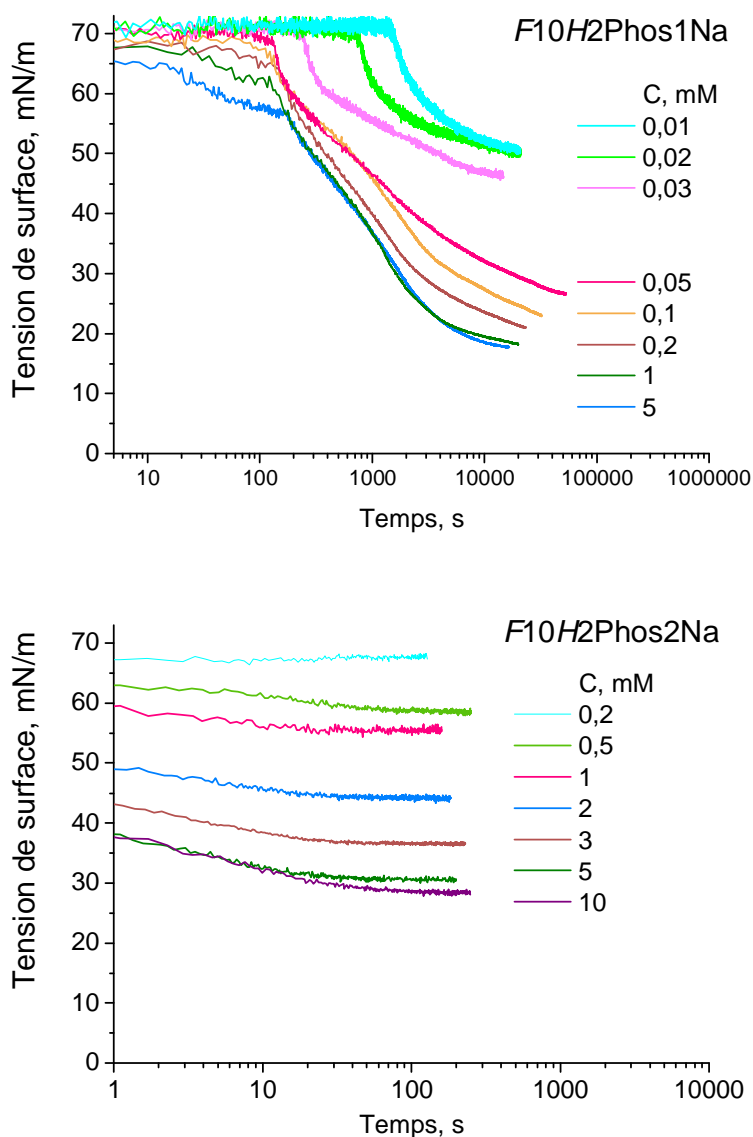


Figure II. 24. Dynamique d'adsorption de *F10H2Phos1Na* et *F10H2Phos2Na* à l'interface air-eau.

En résumé, nous avons étudié l'adsorption dynamique à l'interface air-eau de différentes formes de *F8H2Phos* et *F10H2Phos*. L'adsorption des formes bisodiques *F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na* est relativement rapide, et les courbes de cinétique ont une forme classique. Pendant l'adsorption des formes monosodiques *F8H2Phos1Na* et *F10H2Phos1Na*, on observe une transition d'une phase expansée à une phase condensée et le temps d'obtention de l'équilibre est long (surtout pour le *F10H2Phos1Na*). Pour des mélanges des deux formes, la tension superficielle au départ est déterminée par la forme dont l'adsorption est la plus rapide, et ensuite par la forme la plus efficace à l'interface.

#### II.4.1c. Dynamique d'adsorption sous oscillations

L'étude des propriétés statiques d'adsorption n'est pas suffisante pour caractériser l'interface parce que dans les systèmes réels, comme des microbulles dans l'eau, l'aire de surface change avec le temps. Dans les cas de compression de surface, la densité de molécules augmente et les molécules sont expulsées de l'interface. Ce comportement est caractérisé par un module de viscoélasticité  $E$  (mN/m) de l'interface [74] :

$$E = S \frac{\partial \gamma}{\partial S} = \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}; \quad (II.3)$$

$$\alpha = \ln\left(\frac{S + \Delta S}{S}\right) \approx \frac{\Delta S}{S}, \quad \text{si } \frac{\Delta S}{S} \ll 1$$

où  $S$  est la surface de la bulle et  $\alpha$  la dilatation de la surface.

En général, le module d'élasticité est complexe : la partie réelle  $E'$  décrit les propriétés élastiques en phase avec la dilatation et la partie imaginaire  $E''$  les pertes non-élastiques. Pour les périodes d'oscillation utilisées, la valeur  $E''$  est négligeable par rapport à  $E'$  et nous allons nous intéresser uniquement au module de  $E$ .

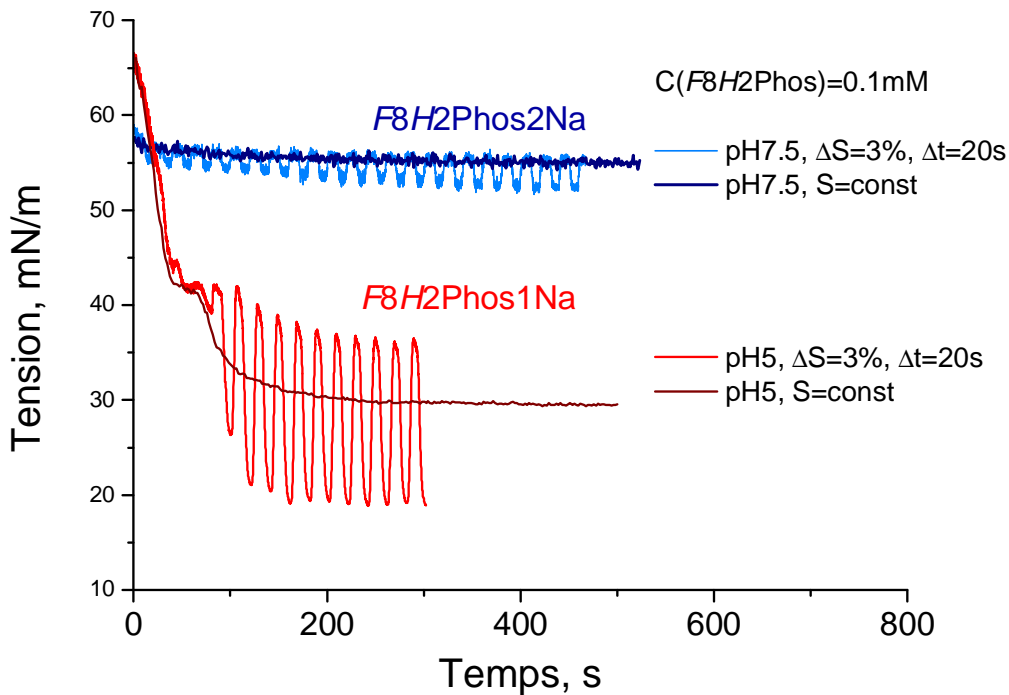


Figure II. 25. Tension superficielle des solutions de  $F8H2Phos1Na$  (pH 5) et  $F8H2Phos2Na$  (pH 7.5) avec et sans oscillations. La concentration du tensioactif dans les deux cas est de 0.1mM, la force ionique est fixée avec 0.1M NaCl.

Sur la Figure II. 25, on compare les courbes de  $\gamma$  avec et sans oscillations pour les solutions du  $F8H2Phos$  de même concentration (0.1 mM) sous deux formes –  $F8H2Phos1Na$  (pH 5) et  $F8H2Phos2Na$  (pH 7.5).

On voit sur la courbe que pour la même variation relative de la surface ( $\Delta S = 3\%$ ), l'amplitude des variations de tension est beaucoup plus importante pour  $F8H2Phos1Na$ . Le

module d'élasticité de  $F8H2Phos2Na$  augmente lentement jusqu'à sa valeur maximale, 50-70 mN/m environ, qui est atteinte à l'équilibre. Dans le cas de la forme monosodique  $F8H2Phos1Na$ , on observe que le module d'élasticité augmente rapidement après la transition à l'interface. La valeur du module d'élasticité après la transition est très élevée ( $E \approx 950$  mN/m) et supérieure aux valeurs obtenues pour les couches de polymères ou de protéines (typiquement, 100-200 mN/m) [75]. La valeur très élevée du module d'élasticité de la forme monosodique  $F8H2Phos1Na$ , par rapport à la forme bisodique  $F8H2Phos2Na$ , peut s'expliquer par la formation d'une couche dense de  $F8H2Phos1Na$ , sans espace libre entre les chaînes fluorées (phase condensée). Avant la transition observée pour  $F8H2Phos1Na$ , la monocouche est dans l'état expansé avec un petit module d'élasticité.

Pour les deux formes du tensioactif plus long  $F10H2Phos$ , la situation est similaire (résultat non-présenté) : la forme monosodique  $F10H2Phos2Na$  n'a pas de transition à l'état condensé et montre un module d'élasticité d'environ de 70-100 mN/m ; la forme bisodique  $F10H2Phos1Na$  subit une transition de l'état expansé en état condensé avec un module de 500-1000 mN/m à l'état condensé.

#### *II.4.1c. Dynamique d'adsorption sous dégonflement*

Les études précédentes donnent des renseignements importants sur le comportement des tensioactifs à l'interface air/eau, mais ne représentent pas les conditions réelles d'élaboration des bulles. En effet, les bulles créées par agitation se dégonflent rapidement avant stabilisation à cause de la dissolution du gaz (air) dans l'eau.

Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, nous avons décidé d'effectuer l'expérience décrite ci-dessous avec une solution de  $F10H2Phos1Na$  de concentration 0.03 mM. Une bulle est créée au Tracker. Cet état est conservé pendant un temps  $t_0$  pendant lequel la surface de la bulle reste constante et la tension de surface varie peu. Les variations de la tension de surface et de la surface sont présentées dans la Figure II. 26. A  $t = t_0$ , la bulle est comprimée. La surface diminue. La valeur de tension superficielle ne varie pas jusqu'à  $t = t^*$ . Une chute brutale de la tension de surface est alors observée. La surface de la bulle à laquelle se produit cette chute est indiquée par une étoile (\*). Cette variation brutale de  $\gamma$  est attribuée à une transition à l'interface. A  $t > t^*$ , la tension diminue rapidement puisque la couche est dans l'état condensé. En d'autres termes, la bulle est stabilisée lorsqu'elle atteint une surface égale à  $S^*$ .

Cette expérience a été réalisée pour plusieurs valeurs de  $t_0$ , de 50 s à 400 s. La surface  $S^*$  de la bulle à laquelle se produit la transition varie linéairement en fonction du temps pour  $t_0 < t = 300$  s (Figure II. 26), c'est-à-dire que le taux de molécules adsorbées (ou adsorption) varie linéairement en fonction du temps. La transition dans l'état condensé se produit quand la concentration de molécules adsorbées à l'interface atteint la concentration de la couche dense. Pendant l'intervalle  $\Delta t = t^* - t_0$ , période correspondant à une tension  $\gamma$  constante et proche de la tension superficielle de l'eau, la bulle se dégonfle comme une bulle nue. La taille finale à  $t = t^*$  nous permet d'expliquer les tailles de bulles que nous obtiendrons dans le chapitre suivant, selon le tensioactif utilisé. Les tensioactifs qui ont une dynamique d'absorption rapide vont stabiliser des grosses bulles. Pour obtenir des petites bulles, il faut utiliser des tensioactifs qui s'adsorbent lentement à l'interface air/eau.

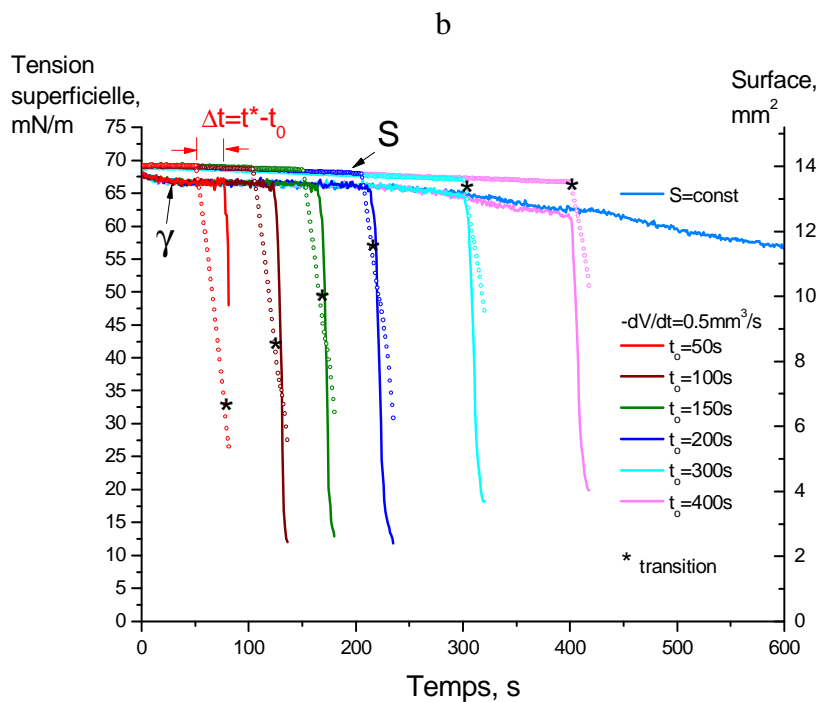
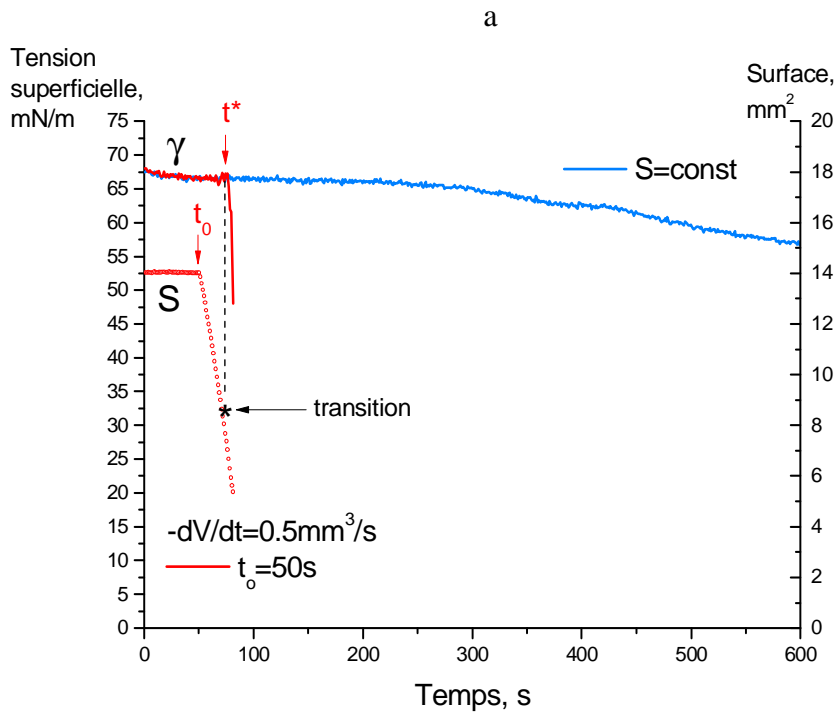


Figure II. 26. Variation de la tension superficielle  $\gamma$  (en trait continu) et de la surface de la bulle (en pointillé) dans le tensiomètre Tracker pour F10H2Phos1Na. On forme une bulle dont la surface et le volume sont conservés jusqu'à  $t = t_0$ . A  $t = t_0$ , la bulle est comprimée avec une vitesse de variation du volume constante égale à  $0.5 \text{ mm}^3/\text{s}$ . Ensuite, à  $t = t^*$ , une transition dans l'état condensé est observée. L'étoile \* sur les courbes correspond à la surface à laquelle se produit la transition. a) Expérience unique pour  $t_0 = 50 \text{ s}$ . La ligne bleue indique la variation de  $\gamma$  quand le volume de la bulle reste constant b) Série d'expériences pour différentes valeurs de  $t_0$ .

En résumé, nous avons montré que les propriétés élastiques des monocouches de Gibbs des formes monosodiques  $FnHmPhos1Na$  sont plus prononcées que celles des formes bisodiques  $FnHmPhos2Na$ . La transition de l'état dilué vers l'état condensé de la monocouche de  $F8H2Phos1Na$  et  $F10H2Phos1Na$  est accompagnée d'une forte augmentation du module élastique  $E$ .

Les valeurs caractéristiques des phosphates semi-fluorés, obtenues par tensiométrie à bulle, sont résumées dans le Tableau II. 4.

Tableau II. 4. Caractéristiques des tensioactifs fluorés  $F8H2Phos$  et  $F10H2Phos$  à l'interface air-eau.

Nom de molécule	Force ionique <sup>1</sup> $J$	$n$	$T_{Krafft}$ <sup>2</sup>	CC ou CMC <sup>3</sup>	$\Gamma_{max} \times 10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup>	$\delta$ , Å <sup>2</sup>	$\gamma_{CMC}$ , mN/m	Transition sur la courbe $\gamma(t)$	$E$ , mN/m	$t_{eq}$ <sup>4</sup>
$F8H2Phos1Na$	$\leq 3mM$	2	80°C	1.5mM	4.8	34	15	-	300-700	$10^2$ s
	0.2M	2		0.07mM	6.2	27	16	à 40mN/m	800-1500	$10^2$ s
$F8H2Phos2Na$	$\leq 12mM$	3	<0°C	25mM	1.8	93	30	-	0-70	$10^0$ s
	0.2M	3		2mM	1	157	31	-	$\approx 0$	$10^0$ s
$F10H2Phos1Na$	$\leq 0.1mM$	2	>80°C	0.05mM	6.5	26	20	à 65mN/m	500-1000	$10^4$ s
$F10H2Phos2Na$	$\leq 30mM$	3	<0°C	6mM	2.1	84	30	-	50-70	$10^2$ s

<sup>1</sup> – La force ionique en absence de sel est déterminée pour les ions de tensioactif en supposant que leur concentration est égale à la concentration critique ; <sup>2</sup> – Point de Krafft obtenu par  $\mu$ DSC (paragraphe II.3.2) ; <sup>3</sup> - La concentration critique est égale à la CMC à  $T > T_{Krafft}$  et à la concentration critique CC du tensioactif à  $T < T_{Krafft}$  ; <sup>4</sup> – Temps caractéristique d'obtention d'équilibre.

## II.4.2. Films de Langmuir

### II.4.2a. Isothermes de compression

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les composés  $F8H2Phos1Na$  et  $F10H2Phos1Na$  s'adsorbent à l'interface air-eau et forment des couches quasi-stables bien qu'ils soient partiellement solubles dans l'eau. Ce phénomène nous a donné l'idée d'étudier le dépôt de ces molécules en solution dans l'eau à l'interface air-eau dans une cuve de Langmuir. La monocouche peut être observée avec les techniques de microscopie, la microscopie en angle de Brewster, la microscopie de fluorescence. Elle peut être aussi transférée sur un substrat solide et observée par AFM. Dans ce cas, on appelle la couche transférée une couche de Langmuir-Blodgett.

Nous avons utilisé une solution de  $F8H2Phos1Na$  ou de  $F10H2Phos1Na$ , et nous l'avons déposée goutte à goutte à la surface de l'eau dans la cuve de Langmuir. Le pH et la force ionique de la sous-phase ont été fixés avec des solutions de NaOH et de NaCl.

Les isothermes de compression acquises à différents pH sont reportées sur la Figure II. 27. L'aire de la molécule calculée à partir des isothermes varie entre 2 et 10 Å<sup>2</sup>. Elle est inférieure à la valeur attendue de 30 Å<sup>2</sup> pour les chaînes fluorées. Cette différence doit être attribuée à la solubilisation d'une partie des molécules dans la sous-phase, la quantité exacte de molécules à l'interface étant inconnue.



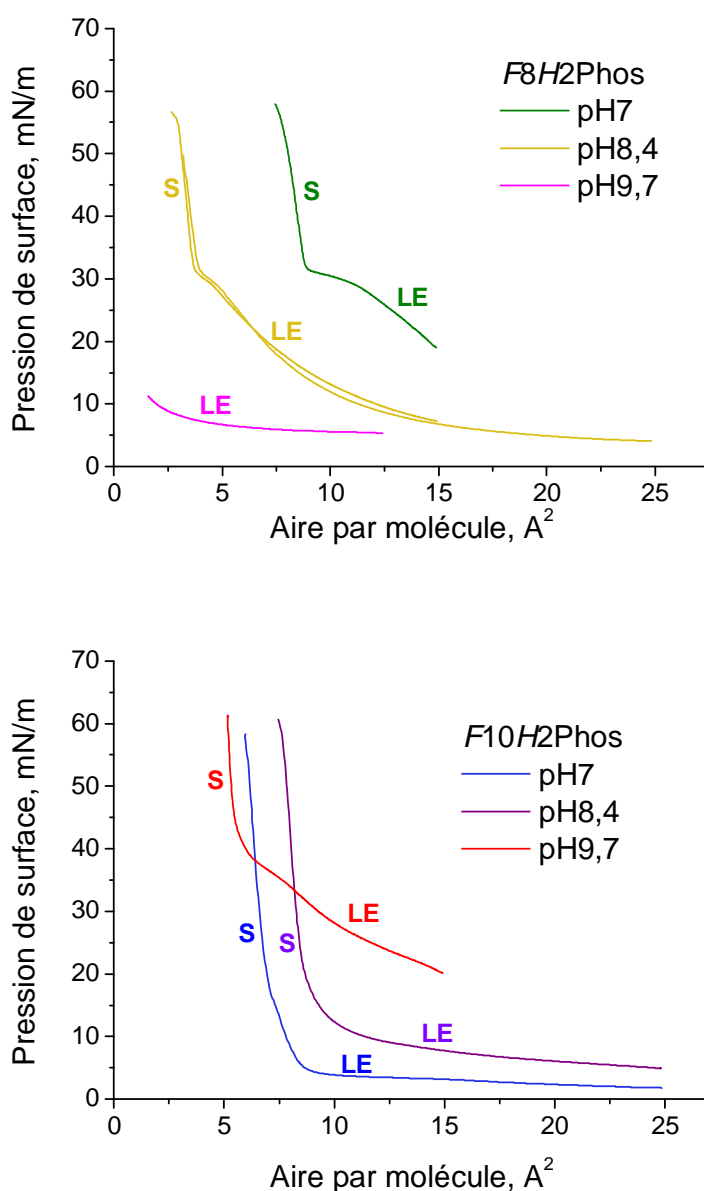


Figure II. 27. Isothermes de compression de *F8H2Phos* (en haut) et *F10H2Phos* (en bas) à pH 7, 8.4 et 9.7 à 25°C. La concentration de NaCl dans l'eau (sous-phase) est de 0.1M, la vitesse de compression est de 20% de la surface initiale par minute.

On voit sur les isothermes une transition de l'état liquide expansé (LE) vers l'état solide (S) pendant la compression de la monocouche. Ces deux phases ont des densités et compressibilités différentes : pendant la compression de la phase LE, la distance et/ou l'orientation des chaînes changent, ce qui n'est pas possible dans l'état solide quand les chaînes sont denses.

Pour le *F8H2Phos*, un petit plateau correspondant à la coexistence des deux phases pendant la transition à  $\pi \approx 30$  mN/m est observé. La pression du plateau correspond à la tension superficielle  $\gamma = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \pi = 73 - 30 = 43$  mN/m et ne change pas avec le pH. La même transition a été observée par tensiométrie à bulle pour le *F8H2Phos*1Na. L'augmentation du pH favorise la solubilisation de molécules. Le *F10H2Phos* est moins soluble, et la plupart des

molécules restent à l'interface même à pH 9.7, tandis que la pression de la phase E augmente avec le pH, et un plateau apparaît sur la courbe.

#### II.4.2b. Observations par microscopie à l'angle de Brewster (BAM)

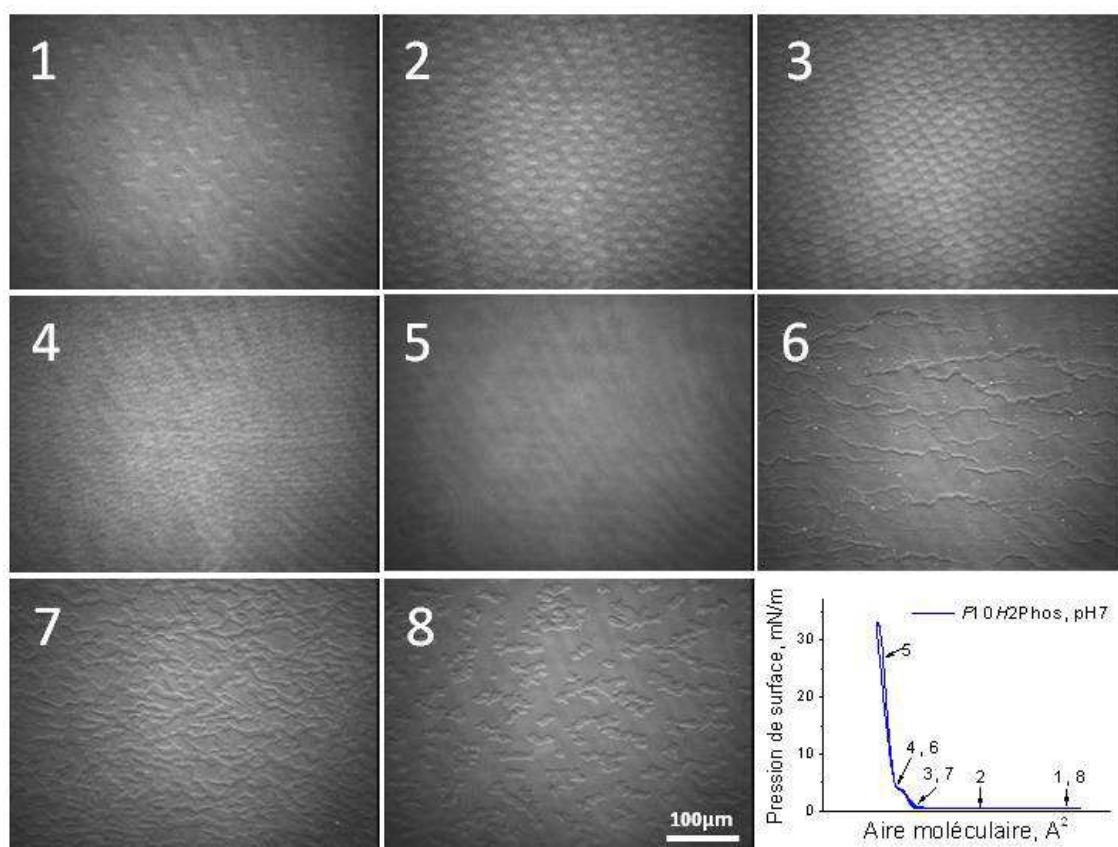


Figure II. 28. Images de microscopie à l'angle de Brewster (BAM) pour F10H2Phos1Na à l'interface air-eau. Les numéros des images correspondent aux points indiqués sur l'isotherme de compression (dans le coin). Les valeurs d'aire moléculaire ne sont pas présentées à cause de la solubilité de la molécule dans l'eau.

Nous avons utilisé la microscopie à l'angle de Brewster pour étudier la structure des monocouches à l'échelle de la dizaine de microns. La Figure II. 28 montre les images obtenues pendant la compression (1-5) et la dilatation (5-8) de la monocouche. On voit que dès le début, le composé est présent sous forme d'ilots de matière condensée qui présentent un contraste par rapport à la surface de l'eau. La compression des ilots ne change pas leur taille, et quand les bords commencent à se toucher, la pression superficielle dévie du zéro. Après disparition des trous, la monocouche est très homogène, dense et lisse (sans collapse) ce qui explique l'élasticité élevée mesurée avec le Tracker et la balance de Langmuir. Quand les barrières sont écartées, des craquelures apparaissent dans la couche. Les bords de ces craquelures ont des facettes anguleuses. Souvent, on voit des « cellules » de forme hexagonale, ce qui est le signe d'une cristallisation de la monocouche avec un arrangement hexagonal des chaînes fluorées. Après quelques minutes de dilatation, les ilots cristallisés se défragmentent en ilots de taille plus petite.

## II.5. Comportement des films mixtes *F10H2Phos*/Span 40

### II.5.1. Isothermes de compression

Pour diversifier les possibilités de fonctionnalisation des bulles, en particulier de contrôler l'adsorption des nanoparticules, il est souhaitable de former des bulles dont la paroi peut être composée de deux ou plusieurs molécules différentes. Les possibilités d'applications de ces bulles seront plus nombreuses si les molécules forment des domaines ségrégués analogues aux domaines des protéines dans les bicouches de vésicules de phospholipides. En tenant compte de l'absence d'affinité entre les chaînes fluorées et les chaînes hydrogénées, nous avons choisi deux surfactants relativement peu solubles, de façon à présenter une bonne adsorption à la surface, le *F10H2Phos1Na* et le Span 40 (monopalmitate de sorbitane, Fluka chemica), l'un étant fluoré et l'autre hydrogéné, pour obtenir la ségrégation des chaînes à l'interface air-eau. On est en droit d'espérer que les chaînes fluorées formeront des îlots dans une mer de chaînes hydrogénées ou l'inverse.

Le dépôt des tensioactifs sur l'eau a été effectué à partir d'une solution aqueuse à pH 9. L'isotherme de compression pour le Span 40 est équivalente à l'isotherme publiée par Peltonen et al. [76, 77]. La comparaison des isothermes de Langmuir (Figure II. 29) de monocouches pour des solutions ayant différents rapports de concentrations Span40/*F10H2Phos1Na* montre que la pente de ces courbes (qui caractérise l'élasticité, voir l'équation II.3) augmente progressivement lorsque l'on passe du Span 40 pur au *F10H2Phos1Na* pur. Le Span 40 est non-ionique et dans l'état liquide expansé (LE), il peut s'orienter parallèlement à la surface de l'eau. Dans cet état LE, les molécules ont des orientations différentes à la surface et l'aire moléculaire correspondant à ces orientations varie beaucoup. La transition de l'état expansé dans l'état condensé, qu'on va appeler « solide » (S) pour une homogénéité avec *F10H2Phos1Na*, se passe à la pression d'environ 15 mN/m. Des valeurs d'élasticité mesurées caractérisent le processus de réorientation des chaînes. Dans l'état solide, l'orientation des molécules est perpendiculaire à la surface et l'élasticité de la couche est liée à la compression latérale des chaînes.

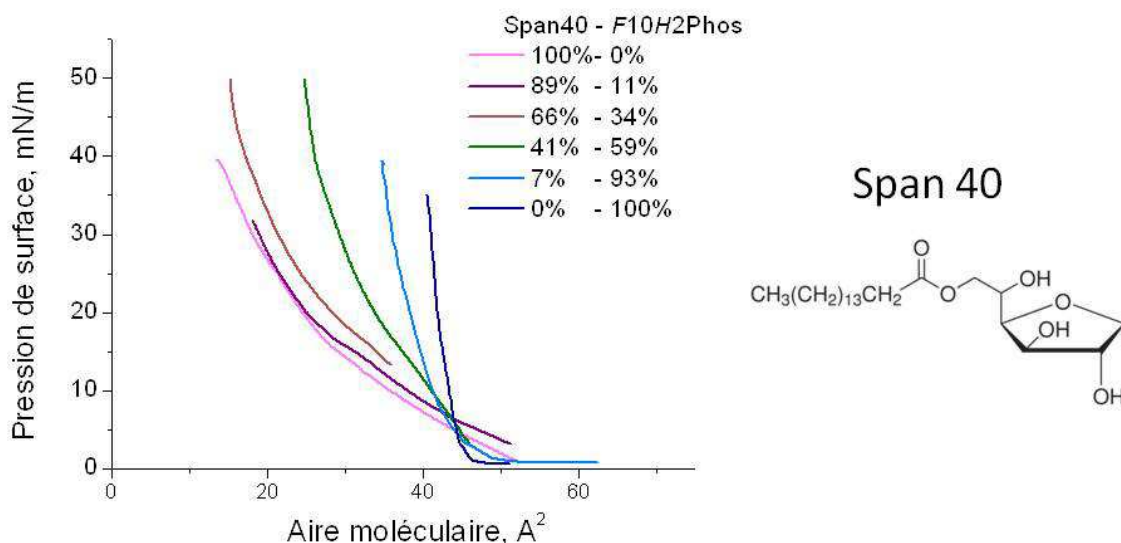


Figure II. 29. Isothermes de Langmuir pour les monocouches mixtes Span40/*F10H2Phos*. La surface par molécule est normalisée

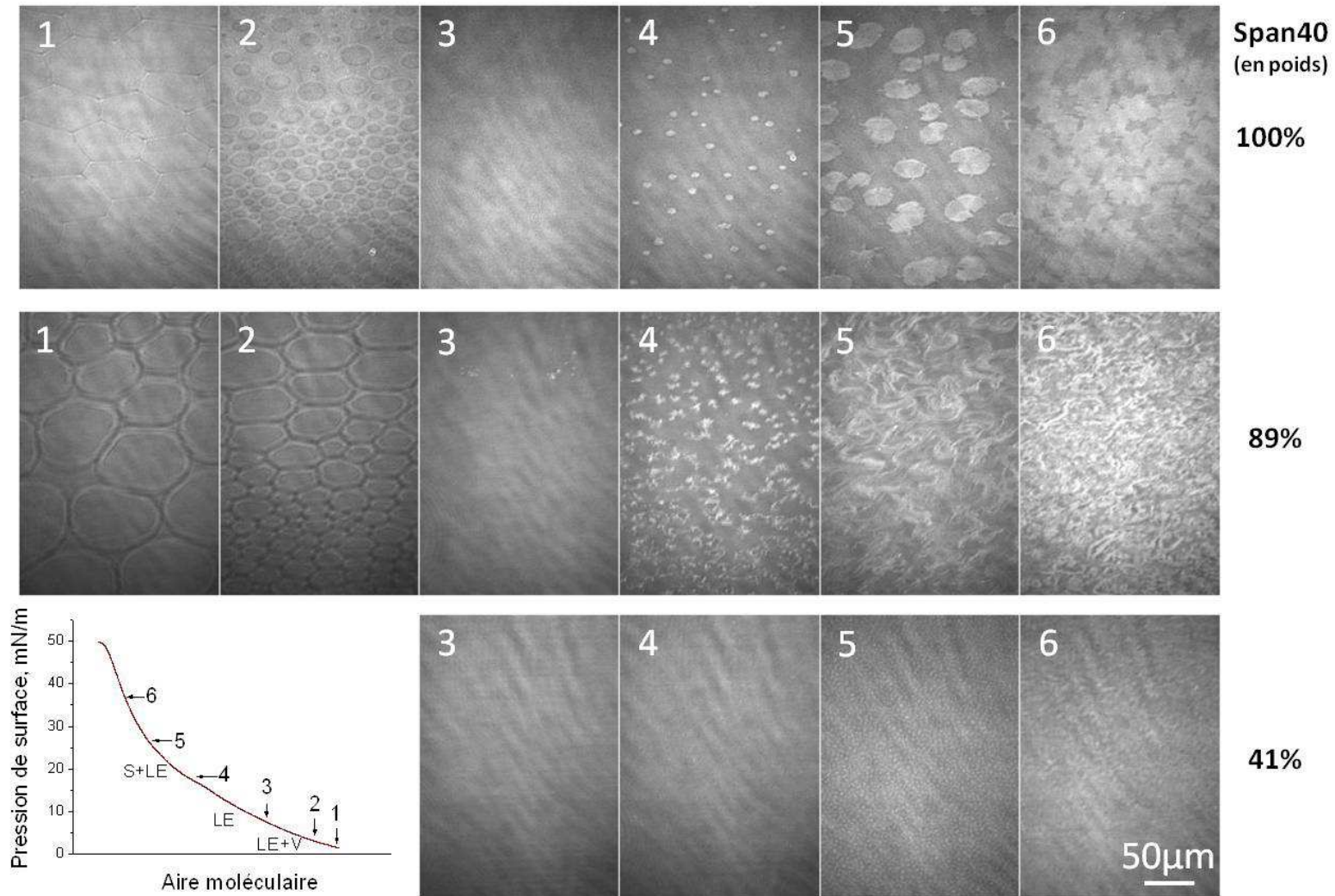


Figure II. 30. Images du BAM des monocouches mixtes Span 40 / F10H2Phos. Les numéros des images correspondent aux points indiqués sur l'isotherme de compression (dans le coin). Les valeurs d'aire moléculaire ne sont pas présentées à cause de la solubilité des molécules dans l'eau.

### II.5.2. Observation par microscopie à l'angle de Brewster

L'orientation de molécules dans la couche change non seulement les propriétés de compression, mais aussi ses propriétés optiques : ceci permet d'observer les différentes phases en microscope à l'angle de Brewster. Sur la Figure II. 30 on voit les photos de BAM pour les monocouches mixtes Span40/*F10H2Phos1Na*.

Pour le Span 40 pur, à basse pression (points 1-2), on observe la coexistence des phases gaz (V) et liquide expansé sous forme d'une mousse bidimensionnelle. Puis, la phase gaz disparaît (point 3) et, à 20 mN/m, la nucléation de la phase solide (S) commence, ce qui correspond aux îlots blancs (points 4-5). Les îlots deviennent plus larges avec la compression et, finalement, se touchent à la pression de surface supérieure à 50 mN/m (point 6). La morphologie de la monocouche change beaucoup en présence du *F10H2Phos1Na* : la phase solide se cristallise sous forme de fibres fines et longues qui apparaissent dans la couche (points 4-5). Pendant la croissance, les fibres se bouclent sur elles-mêmes et forment un réseau (point 6). Dans les films riches en *F10H2Phos*, la séparation de phases est moins prononcée et la couche est plus homogène.

### II.5.3. Observation par microscopie à force atomique des films transférés sur substrats solides

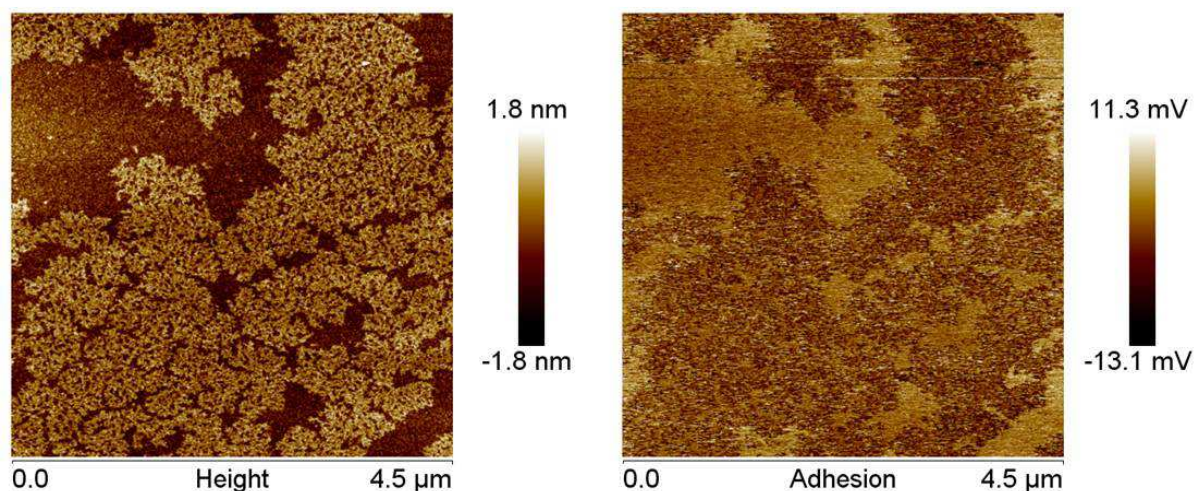


Figure II. 31. Images d'AFM en mode topographique (à gauche) et en mode « adhésion » (à droite) d'une monocouche de Span 40 transférée sur un substrat du silicium à la pression 25 mN/m.

Nous avons déposé les monocouches sur des substrats de silicium à la pression  $\pi = 20$  mN/m, c'est-à-dire au-dessus de la transition LE/S et nous avons examiné les dépôts avec un microscope à force atomique (AFM). La topographie du film de Span40 pur (Figure II. 31) permet de voir des zones de hauteur différente (0.5 - 1nm). Nous pouvons attribuer les zones les plus hautes à la phase S, dans laquelle les molécules sont comprimées et donc orientées verticalement en formant une couche plus épaisse, et les zones les plus basses à la phase LE dont l'orientation des molécules est parallèle à la surface. Une situation similaire est observée dans le cas d'une monocouche déposée à partir d'une solution contenant 90% de

Span 40 et 10% de *F10H2Phos* (Figure II. 32). Il apparaît dans ce cas une phase solide qui forme des rubans dont les bords sont irréguliers. On peut observer qu'ils se referment sur eux-mêmes en formant des boucles, comme nous l'avons vu sur les images de BAM (sur la même figure à droite).

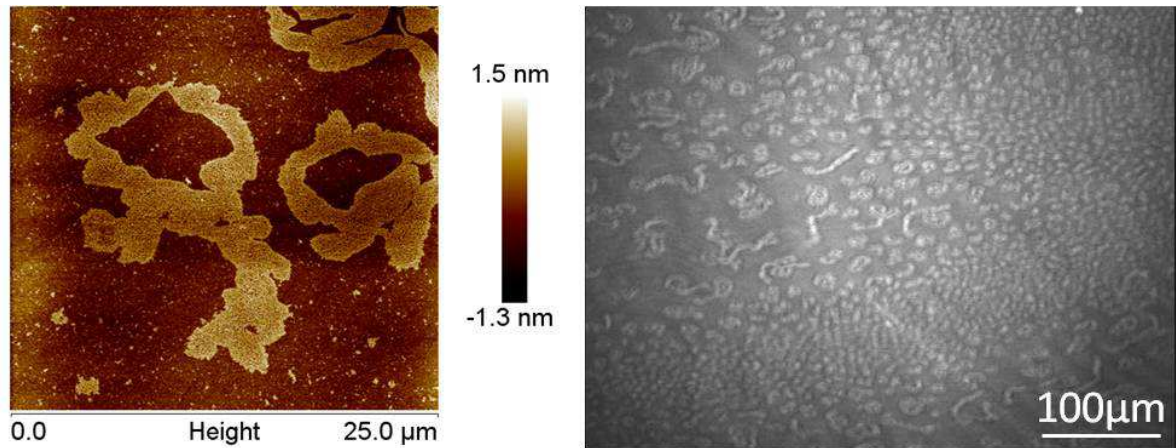


Figure II. 32. Comparaison des images d'AFM (à gauche) et BAM (à droite) de la monocouche Span40/*F10H2Phos* (90% Span40) transférée à la pression de 22 mN/m.

En mode topologique (« height ») il n'y a pas un grand contraste entre le Span40 et *F10H2Phos*1Na. Nous avons alors fait des images en mode « adhésion » avec et sans *F10H2Phos*1Na, pour essayer de voir la ségrégation entre les différentes molécules dans le film. Pour le film du Span 40, pur on ne détecte pas de ségrégation particulière ; toute la phase solide est homogène. Dans le cas du mélange du Span 40 et *F10H2Phos*1Na, on voit les boucles de la phase S qui ont la même taille que celle observée en BAM et qui sont structurées par un empilement des zones d'adhésion différente (Figure II. 33). La période de structure est bien supérieure à la longueur des molécules (100-200 nm vs 1-2 nm) et les bandes parallèles s'organisent dans les sous-domaines avec une orientation similaire. On pense que cette structure existe également à l'interface air-eau, et est préservée lors du transfert.

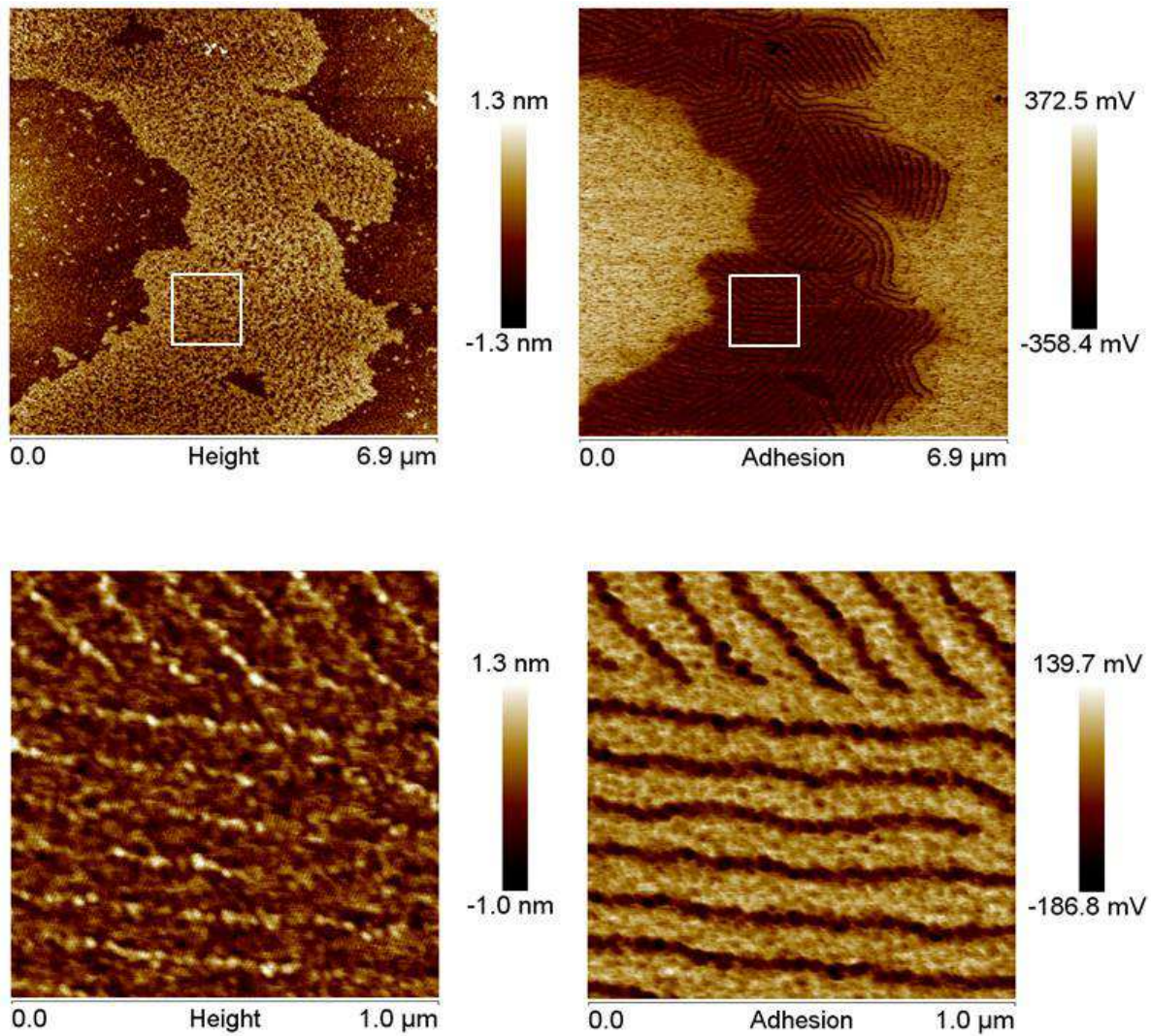


Figure II. 33. Images d'AFM en mode topographique (à gauche) et en mode « adhésion » (à droite) d'une monocouche Span40/F10H2Phos (90% Span40) transférée sur le Si à 22 mN/m. Les images du bas montrent la zone indiquée par un carré avec plus d'agrandissement.

#### II.5.4. Conclusion

Les tensioactifs *F8H2Phos1Na* et *F10H2Phos1Na* déposés à l'interface air-eau dans la cuve de Langmuir forment des monocouches stables qui possèdent un module d'élasticité de l'ordre de 500-1000 mN/m. Les images de BAM montrent que la monocouche de *F10H2Phos1Na* est constituée des îlots de phase solide, même à faible pression de surface. Dans les monocouches mixtes de *F10H2Phos1Na* et Span 40, on observe une séparation des phases fluorées et hydrogénées pendant la cristallisation de la couche.

# Chapitre III. Microbulles de *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*

Pour stabiliser les bulles et les mousses, on utilise généralement des tensioactifs qui forment à l'interface air-eau des monocouches avec une tension superficielle basse et un module d'élasticité élevé [78, 79]. Les phosphates fluorés *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*, décrits dans le chapitre précédent, répondent à ces critères. Nous présenterons dans ce chapitre les travaux que nous avons effectués sur la stabilisation de bulles dans des solutions aqueuses de *F8H2Phos*, *F10H2Phos* et *F8H11Phos*. Les conditions de formation de microbulles avec ces tensioactifs comme composants de paroi, leur taille et distribution de taille et leur stabilité dans le temps seront présentées. Le rôle de la paroi sur la physique des bulles, le phénomène de dégonflement et l'interaction avec les ondes acoustiques seront décrits. Auparavant, dans la première partie, nous donnerons les éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension des phénomènes.

## III.1. Aspects physico-chimiques de stabilisation de microbulles dans l'eau

Nous allons décrire les causes et les mécanismes de dissolution de microbulles sans paroi ou avec une paroi de tensioactif très soluble. Ensuite, nous allons résumer les travaux sur le collapse de bulles stabilisées par une paroi fine et insoluble. Dans la dernière partie nous considérons l'interaction de bulles avec les ultrasons.

### III.1.1. Mécanisme de dissolution des microbulles

Dans un milieu liquide, les microbulles d'air sont soumises à la pression de Laplace  $P_L$ , la conséquence de la tension superficielle, et à la pression atmosphérique  $P_{atm}$ . La pression de l'air à l'intérieur de la bulle  $P_{int}$  est égale à la somme de ces deux pressions [80]:

$$P_{int} = P_{atm} + P_L, \quad P_L = \frac{2\gamma}{r} \quad (III.1)$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale entre la bulle et le milieu liquide,  $r$  le rayon de la bulle.

La quantité de gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à sa pression (loi de Henry). Le gaz dissous dans l'eau est à l'équilibre avec le gaz atmosphérique d'un côté, et avec l'air à l'intérieur de la bulle, de l'autre. Comme la pression dans la bulle est supérieure à la pression de l'atmosphère, un flux gazeux s'établit et conduit à un dégonflement de la bulle. La dissolution de la bulle s'accélère pendant que le rayon diminue à cause de l'augmentation de la pression de Laplace, ce qui accroît la vitesse du flux gazeux. Ce phénomène a un caractère catastrophique.

Les équations permettant la description de la cinétique de dissolution d'une bulle de gaz dans un liquide ont été proposées par Epstein et Plesset [81]. À partir de la loi de diffusion de Fick et en posant comme condition aux limites que le flux gazeux est le même des deux côtés de l'interface air / eau de la bulle, l'équation suivante est obtenue (III.2) :



$$\frac{dr}{dt} = -L \frac{1 - F + \frac{2\gamma}{P_{atm}r}}{1 + \frac{4\gamma}{3P_{atm}r}} \left( \frac{D_w}{r} + \sqrt{\frac{D_w}{\pi t}} \right) \quad (III.2)$$

où  $D_w$  est le coefficient de diffusion dans l'eau des molécules composant la phase gazeuse,  $F$  le rapport entre la concentration en gaz dissous dans l'eau et sa concentration quand celle-ci est à l'équilibre avec l'air à la pression atmosphérique,  $L$  le coefficient d'Ostwald, égal au rapport entre la concentration en gaz dissout dans le milieu liquide et sa pression dans la phase gazeuse.

La solution numérique de cette équation différentielle, qui n'a pas de solution analytique, montre que le temps de dissolution d'une bulle ayant un rayon de quelques micromètres est de quelques secondes. Pour ralentir la dissolution des microbulles, l'utilisation d'un gaz osmotique a été proposée. Le gaz idéal devrait être totalement insoluble dans l'eau et avoir une vitesse de diffusion très faible, et donc une grande masse moléculaire. Ainsi, les fluorocarbures, qui ont une masse moléculaire élevée et qui présentent une faible température d'ébullition, sont de très bons candidats [2, 82].

Dans la plupart des cas, un film de tensioactif soluble (par exemple, dodécylsulfate de sodium [83]) ralentit la dissolution des microbulles, en raison de l'abaissement de la pression de Laplace, mais modifie peu la diffusion du gaz à l'interface [84]. En effet, à la surface de la bulle, il existe toujours des échanges des tensioactifs entre la surface et la phase continue pour équilibrer la concentration de surface. Ces adsorptions et désorptions des tensioactifs créent des surfaces temporairement nues, qui permettent de transférer librement des molécules de gaz via l'interface de la bulle [85]. Les microbulles stabilisées par un film de tensioactif soluble se dissolvent donc selon l'équation d'Epstein et Plesset (III.2).

### III.1.2. Collapse de microbulles à paroi insoluble

Quand la bulle est couverte d'un film de tensioactif insoluble (par exemple, des phospholipides à chaîne longue [86]), la cinétique de dégonflement est affectée par au moins deux facteurs : 1) l'abaissement de la tension superficielle de la bulle par la monocouche du tensioactif ; 2) la diminution de la perméabilité de la paroi pour le gaz.

Un modèle a été proposé par Borden et Longo à partir de celui d'Epstein et Plesset, pour tenir compte des effets de perméabilité de la paroi sur la vitesse de dissolution des bulles [86]. Dans ce modèle l'état stationnaire de dégonflement des bulles avec une paroi insoluble est établi rapidement (en quelques secondes), et la vitesse est donnée par l'équation :

$$\frac{dr}{dt} = -L \frac{1 - F + \frac{2\gamma}{P_{atm}r}}{1 + \frac{4\gamma}{3P_{atm}r}} \left( \frac{1}{\frac{r}{D_w} + R_p} \right) \quad (III.3)$$

où  $R_p$  est la résistance de la paroi à la diffusion gazeuse.

L'influence de propriétés mécaniques et rhéologiques de la paroi sur la cinétique de dégonflement des bulles fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales [8, 87, 88].

Cependant, pour développer un modèle approprié de la paroi insoluble, il est nécessaire de tenir compte des effets de froissement [89]. Les études expérimentales ont montré que les structures, formées pendant le collapsé de la monocouche à l'interface, varient en fonction du tensioactif [90].

Borden et Longo [86] ont étudié la dissolution de microbulles stabilisées par des phospholipides à chaînes longues. A partir d'observations en microscopie optique, ils ont proposé un mécanisme de froissement de la paroi avec formation d'une vésicule (mécanisme A sur la Figure III. 1).

Plus tard, le même groupe a trouvé d'autres mécanismes possibles pour des microbulles stabilisées avec des mélanges de plusieurs phospholipides. Ces bulles composites contiennent des domaines de taille submicrométrique de phase liquide expansé et liquide condensé [91]. Les observations de bulles, par la microscopie en fluorescence, ont prouvé que des « plis » à la surface des bulles peuvent se propager parallèlement à la surface, en couvrant la bulle avec une multicouche de phospholipides (mécanisme B sur la Figure III. 1), ou perpendiculairement à la surface, en expulsant des molécules dans la phase aqueuse (mécanisme C sur la Figure III. 1).

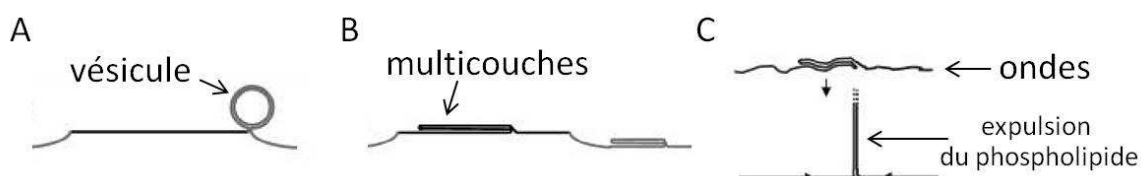


Figure III. 1. Trois mécanismes de collapsé de paroi de microbulles stabilisées par des phospholipides [92] : A) formation d'une vésicule ; B) formation de multicouches ; C) formation d'« ondes » et de « plis » à la paroi suivie par une expulsion de molécules par les plis.

### III.1.3. Microbulles dans un champ ultrasonore

Les microbulles sont par nature des résonateurs. En effet, si on fait une analogie avec une masse et un ressort, la masse est l'eau entraînée par le mouvement de la paroi de la bulle ; le ressort est le gaz compressible à l'intérieur de la bulle. La fréquence de résonance  $f_0$  a été calculée par Rayleigh et Plesset [6] :

$$f_0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi^2 \rho r_0^2} \left[ 3\kappa \left( P_A - P_V + \frac{2\gamma}{r_0} \right) - \frac{2\gamma}{r_0} \right]} \quad (III. 4)$$

où  $r_0$  est le rayon moyen de la bulle,  $\rho$  est la masse volumique de la phase continue,  $P_A$  la pression atmosphérique,  $P_V$  la pression de vapeur de l'eau,  $\gamma$  est la tension interfaciale,  $\kappa$  l'indice polytropique, qui est égal au rapport des chaleurs spécifiques s'il n'y a pas d'échange de chaleur entre la bulle et le liquide environnant, et égal à 1 si la température à l'intérieur de la bulle est égale à celle du liquide.

Après une excitation du résonateur, le mouvement de la paroi de la bulle obéit à une loi de type sinusoïde amortie. L'amortissement est dû à trois termes: la perte visqueuse,

l'émission d'une onde acoustique et l'échange de chaleur entre la bulle et le liquide environnant.

Les ondes ultrasonores sont des variations sinusoïdales de pression. Lorsqu'une microbulle est soumise à des ondes ultrasonores, elle oscille et entre en résonance si la fréquence de l'onde incidente est très proche de sa fréquence caractéristique. Ce couplage va avoir deux effets. Le premier effet est que la bulle devient une source d'émission d'ondes ultrasonores qui vont pouvoir être détectées par le récepteur d'un échographe. Le second est que le transfert d'énergie de l'onde ultrasonore à la bulle conduit à une atténuation de l'onde incidente. Pour une faible amplitude d'onde et une faible concentration de bulles, le coefficient d'atténuation  $\alpha$  est donné par l'équation:

$$\alpha = \frac{f^2}{2\pi k} \frac{3X_b}{r_0^2} \frac{\beta f}{(f_0^2 - f^2)^2 + 4(\beta f)^2} \quad (III. 5)$$

où  $f$  est la fréquence de l'onde incidente,  $k=2\pi f/c$  le nombre d'onde,  $c$  la vitesse de l'onde acoustique,  $X_b$  la fraction volumique des bulles;  $\beta$  somme des effets visqueux, thermique et de réémission, est donné par l'équation :

$$\beta = \frac{2\mu}{\rho r_0^2} + 3 \frac{P_g}{4\pi \rho f r_0^2} \text{Im}(\kappa) + \frac{r_0(2\pi f)^2}{2c} \quad (III. 6)$$

L'atténuation est maximale lorsque la fréquence de l'onde acoustique est égale à la fréquence de résonance de la bulle. Les spectres d'atténuation calculés pour les microbulles monodisperses avec un rayon de 100, 10 et 1  $\mu\text{m}$ , sont présentés sur la Figure III. 2 [9].

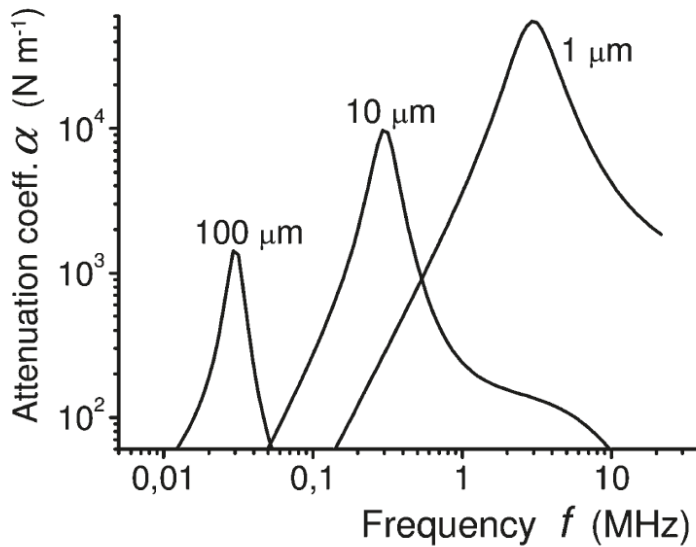


Figure III. 2. Variation du coefficient d'atténuation en fonction de la fréquence, pour des ondes ultrasonores traversant des dispersions de microbulles de rayon 100, 10 et 1  $\mu\text{m}$ . La concentration des bulles est 0.1% v/v [9].

## III.2. Flottaison des bulles

L'analyse de la distribution de taille des microbulles est un problème complexe à cause de plusieurs phénomènes qui peuvent modifier la taille et la distribution spatiale des bulles dispersées dans l'eau: 1) flottaison des bulles à cause de la gravité ; 2) coalescence des bulles si les forces de répulsion ne sont pas suffisantes ; 3) mûrissement d'Oswald des bulles de tailles différentes ; 4) dégonflement des bulles à cause de la pression de Laplace. Si les trois derniers phénomènes sont liés aux propriétés physico-chimiques des tensioactifs qui stabilisent les bulles, la flottaison est un phénomène identique pour toutes les bulles. Bien que la flottaison soit étudiée pour les procédés industriels, comme la séparation des minéraux [93], son influence est souvent négligée lors de préparation d'échantillon de bulles de taille micrométrique.

Dans cette section, nous allons décrire l'étude de la flottaison de bulles stabilisées par *F10H2Phos* dans des conditions de préparation fixées. Les microbulles d'air ont été obtenues par agitation des solutions de *F10H2Phos* à pH9 et à la concentration de 2mM. Les solutions présentent un mélange de formes monosodique *F10H2Phos1Na* et bisodique *F10H2Phos2Na* en concentrations très voisines. Pour standardiser la préparation, nous avons agité 1 mL de la solution avec une turbine UltraTurrax à puissance P4 (la puissance minimale est P1, la puissance maximale est P6) pendant 15 secondes. Le temps de vie élevé de ces bulles (d'environ un jour) permet d'étudier les phénomènes de flottaison, qui perturbent la statistique de l'échantillonnage.

L'agitation produit des bulles de tailles différentes et ces bulles se déplacent vers la surface à des vitesses différentes. Pour des bulles isolées ayant une forme sphérique et une taille dans l'intervalle de 1 à 100  $\mu\text{m}$ , les valeurs de la vitesse de flottaison sont déterminées par la loi de Stokes (III.7), qui présente la balance des forces de gravité et de friction visqueuse pendant la montée de bulles [93] :

$$V_t = \frac{gD^2(\rho_a - \rho_o)}{18\eta_o} \quad (\text{III.7})$$

où  $V_t$  est la vitesse terminale de la bulle,  $g$  est la constante gravitationnelle,  $D$  est le diamètre de la bulle,  $\rho_a$  est la masse volumique de l'air,  $\rho_o$  est la masse volumique de l'eau,  $\eta_o$  est la viscosité de l'eau.

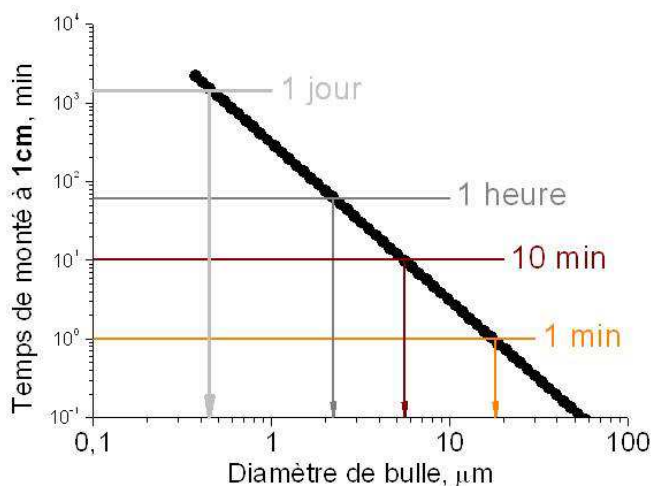


Figure III. 3. Représentation graphique de l'équation de Stokes (III.7) pour des bulles dans l'eau à la température ambiante.

La Figure III. 3 présente le temps calculé à partir de l'équation de Stokes pour la montée d'une bulle dans l'eau à la température ambiante en fonction du diamètre de la bulle.

Puisque la vitesse de la montée est proportionnelle au carré du diamètre de la bulle, la distribution de taille des bulles est dépendante non seulement des conditions de préparation (nature, concentration et propriétés du tensioactif, vitesse d'agitation, géométrie du récipient), mais évolue localement au cours du temps et varie suivant la hauteur à laquelle sont prélevés les échantillons.

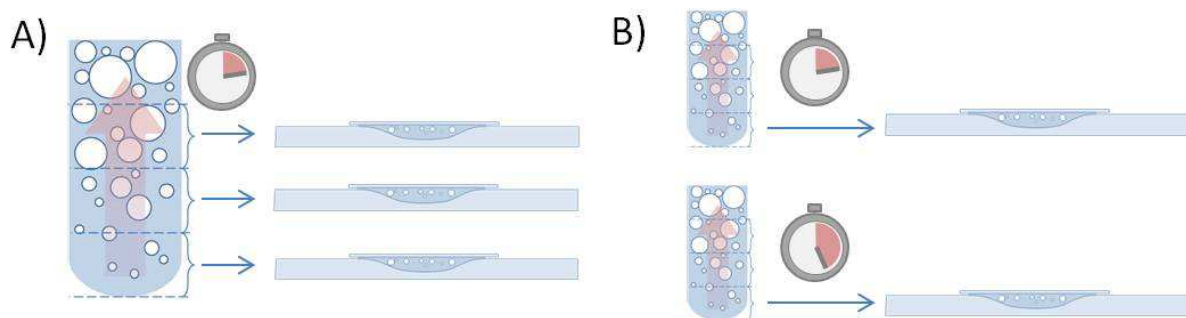


Figure III. 4. Schéma des études de flottaison sur la taille des microbulles. Conditions : A) la hauteur du prélèvement varie et le temps de flottaison est constant ; B) le temps de flottaison varie pour une même hauteur de prélèvement.

Nous avons effectué deux expériences, qui sont schématisées sur la Figure III. 4. Pendant la première expérience (A), nous avons analysé la distribution de taille des bulles dans les différentes parties de la solution après 10 min de flottaison. Dans la deuxième expérience (B), nous avons déterminé la distribution de taille pour les bulles à la même hauteur après deux temps de flottaison différents.

### III.2.1. Influence de la hauteur du prélèvement

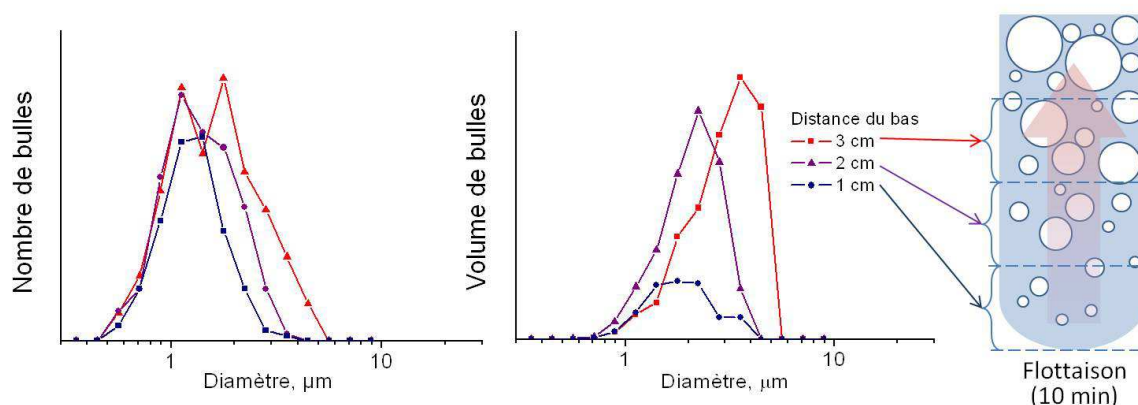


Figure III. 5. Distributions de tailles des microbulles de F10H2Phos (obtenue par microscopie optique, en nombre et en volume) pour différentes hauteurs de prélèvement après 10 min de flottaison.

Nous avons étudié la flottaison des bulles dans un tube gradué avec un temps de flottaison (le temps avant le prélèvement) fixé à dix minutes. Les résultats des mesures de la distribution de taille des microbulles par analyse des images de microscopie optique sont présentés sur la Figure III. 5. Le résultat est représenté en nombre total et en volume total de bulles sur l'image. On voit qu'après 10 minutes de flottaison les bulles restées dans la solution à une hauteur de 1 cm ont une distribution de taille comprise entre 0.5 et 4  $\mu\text{m}$ . À 2 cm du fond, les bulles ont une distribution de taille voisine avec un accroissement du nombre de bulles dont le diamètre est compris entre 2 - 3  $\mu\text{m}$  et elles sont plus nombreuses. Dans l'échantillon prélevé à 3 cm du fond, la distribution de taille s'élargit, et comprend désormais des bulles de 4 - 5  $\mu\text{m}$ . Ces résultats montrent bien l'effet de la flottaison : si la concentration en bulles de petite taille est constante dans le volume, et vraisemblablement proche de la concentration initiale, les plus grosses bulles ont commencé à migrer.

### III.2.2. Influence du temps de flottaison

Dans la deuxième expérience, nous avons analysé les microbulles prélevées aux mêmes hauteurs (1 cm) après 2, 5 et 15 minutes de flottaison.

Sur la distribution de taille en nombre après 2 minutes de flottaison deux pics sont présents (Figure III. 6) – le pic des bulles de taille d'environ 1 - 2  $\mu\text{m}$  et l'autre pic autour de 5  $\mu\text{m}$ . Le deuxième pic disparaît après 5 et 15 minutes de flottaison. Cependant, les bulles de taille d'environ 5  $\mu\text{m}$  sont dominantes sur la distribution en volume pour trois temps de flottaison choisis. Leur quantité est drastiquement diminuée après 5 minutes de flottaison.

Ces résultats montrent que la distribution de taille et la quantité de bulles ne sont pas significativement modifiées après 5 min de flottaison. En général, à cause d'interactions entre les bulles, la flottaison dépend de la concentration de la solution.

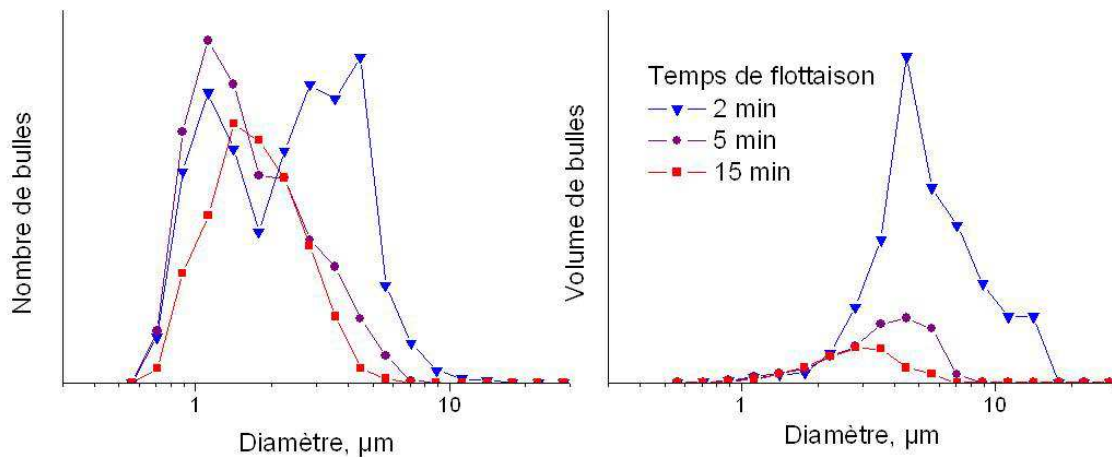


Figure III. 6. Distributions de taille des microbulles de F10H2Phos (en nombre et en volume), à la hauteur 1 cm après différents temps de flottaison.

Dans la littérature, la plupart des protocoles trouvés pour la mesure de taille des bulles ne font en général pas mention de la technique de prélèvements [94, 95]. Des microbulles de taille d'environ 1.5 µm et de 5 µm ont été séparées par centrifugation [9, 96]. Cependant, nous avons montré que dans le cas de bulles avec une stabilité suffisante, il n'est pas nécessaire d'utiliser la centrifugation de bulles pour extraire des bulles de taille en dessous de 4 - 5 µm. L'équation de Stokes (III.7) indique que la vitesse de flottaison est proportionnelle à l'accélération de la pesanteur et est donc plus élevée quand elle est augmentée dans une centrifugeuse, mais la distribution spatiale de bulles en fonction de leur taille (le facteur  $\sim D^2$ ) n'est pas modifiée.

### III.3. Influence du tensioactif sur la morphologie, la taille et la stabilité des bulles

Dans ce paragraphe nous allons décrire comment le choix des tensioactifs *FnHmPhos* et des conditions de préparation (pH de la solution et vitesse d'agitation) influencent la morphologie, la taille et la stabilité des bulles possédant seulement ces tensioactifs à leur surface. Nous allons présenter les résultats obtenus avec des composés de longueur de chaîne croissante, c'est-à-dire, *F8H2Phos*, *F10H2Phos* et *F8H11Phos*. Ce dernier a été étudié dans l'équipe SOFFT et présenté dans la thèse de Nghia Nguyen [17], et nous le considérons ici sans l'avoir caractérisé de façon approfondie dans le chapitre II.

#### III.3.1. F8H2Phos

Nous avons montré dans le chapitre II que le pH de la solution joue un rôle prépondérant dans les propriétés de *F8H2Phos* à l'interface air-eau. Nous avons donc commencé l'étude de la préparation de bulles en faisant varier le pH.

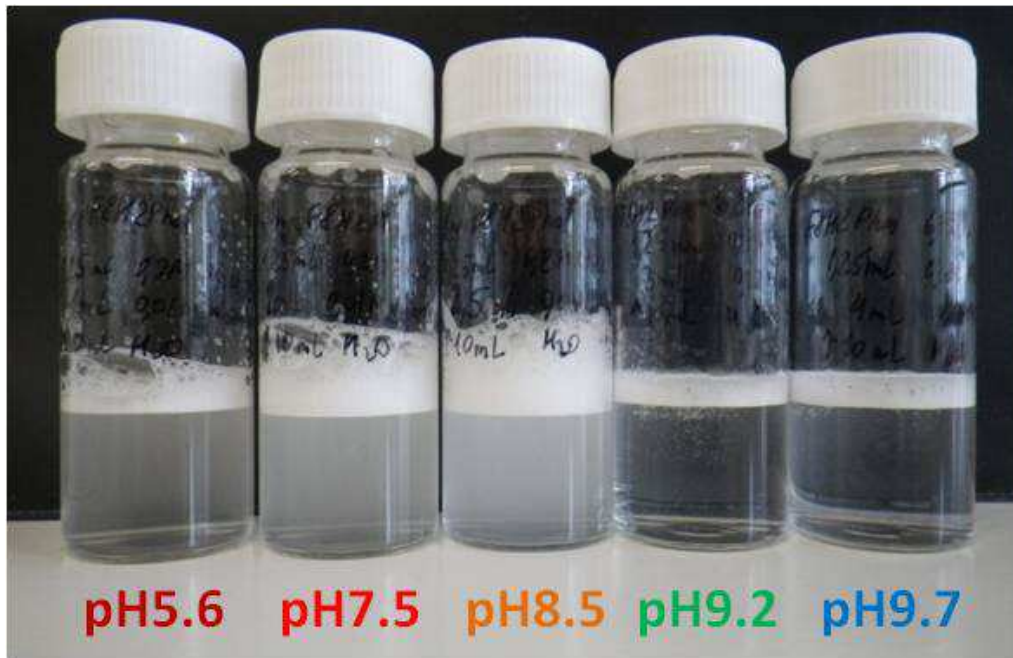


Figure III. 7. Influence du pH sur la stabilisation des bulles par F8H2Phos. L'opalescence des solutions à pH 5.6 - 8.5 est liée aux microbulles. Les photos sont prises deux minutes après la préparation de bulles.  $C(F8H2Phos) = 1.25 \text{ mM}$ ,  $C(NaCl) = 0.1 \text{ M}$ .

En utilisant la turbine UltraTurrax, nous avons agité les solutions de F8H2Phos dans des conditions identiques de concentrations et de forces ioniques, mais avec un pH qui varie de 5.6 à 9.7. Sur la Figure III. 7, on voit des images de fioles avec les bulles formées dans la solution ; les photos sont prises deux minutes après l'agitation. L'opalescence intense des solutions à pH 5.6 - 8.5 est due à la diffusion de la lumière par les microbulles, alors qu'à pH 9.2 et 9.7, on n'observe qu'une opalescence faible due aux micelles du tensioactif et à quelques bulles. A pH acide, la quantité de bulles et de mousse diminue. La quantité maximale de bulles est formée dans la solution contenant un mélange de la forme monosodique F8H2Phos1Na et bisodique F8H2Phos2Na.

L'observation de la stabilisation de microbulles uniquement à pH en dessous de 9 signifie que la forme F8H2Phos1Na, qui est dominante dans ces conditions (voir la Figure II.22), est indispensable pour arrêter le collapse. Le fait qu'on voit l'augmentation de la quantité de bulles créées dans les solutions de pH 5.6 à pH 8.5, laisse supposer que la forme F8H2Phos2Na favorise la création de bulles, car elle s'adsorbe instantanément à l'interface air-eau.

Nous avons transféré les bulles préparées à pH 8.5 dans la cellule de microscopie optique. La série de photos (Figure III. 8) montre la présence de bulles de deux tailles : des petites bulles en dessous de  $4\mu\text{m}$  et des grosses bulles de quelques dizaines de micromètres en diamètre (dont une seule est présente sur les photos). Nous avons suivi la taille de bulles indiquées par des numéros au cours de temps. On voit que la grosse bulle 1 gonfle avec une vitesse constante d'environ  $5 \mu\text{m} / \text{min}$ . Les petites bulles 2-5 diminuent en taille, mais leur dégonflement et collapse sont aléatoires et ne dépendent pas de la taille. On observe donc le murissement d'Oswald causé par la différence de pression interne de l'air entre les petites et les grosses bulles. Les grosses bulles formées dans les solutions, grossissent rapidement et



flottent à la surface pour former une mousse (Figure III. 7). La stabilisation des bulles dans une mousse fait intervenir d'autres phénomènes (drainage, coalescence etc [79]), dont on ne parlera pas dans cette thèse.

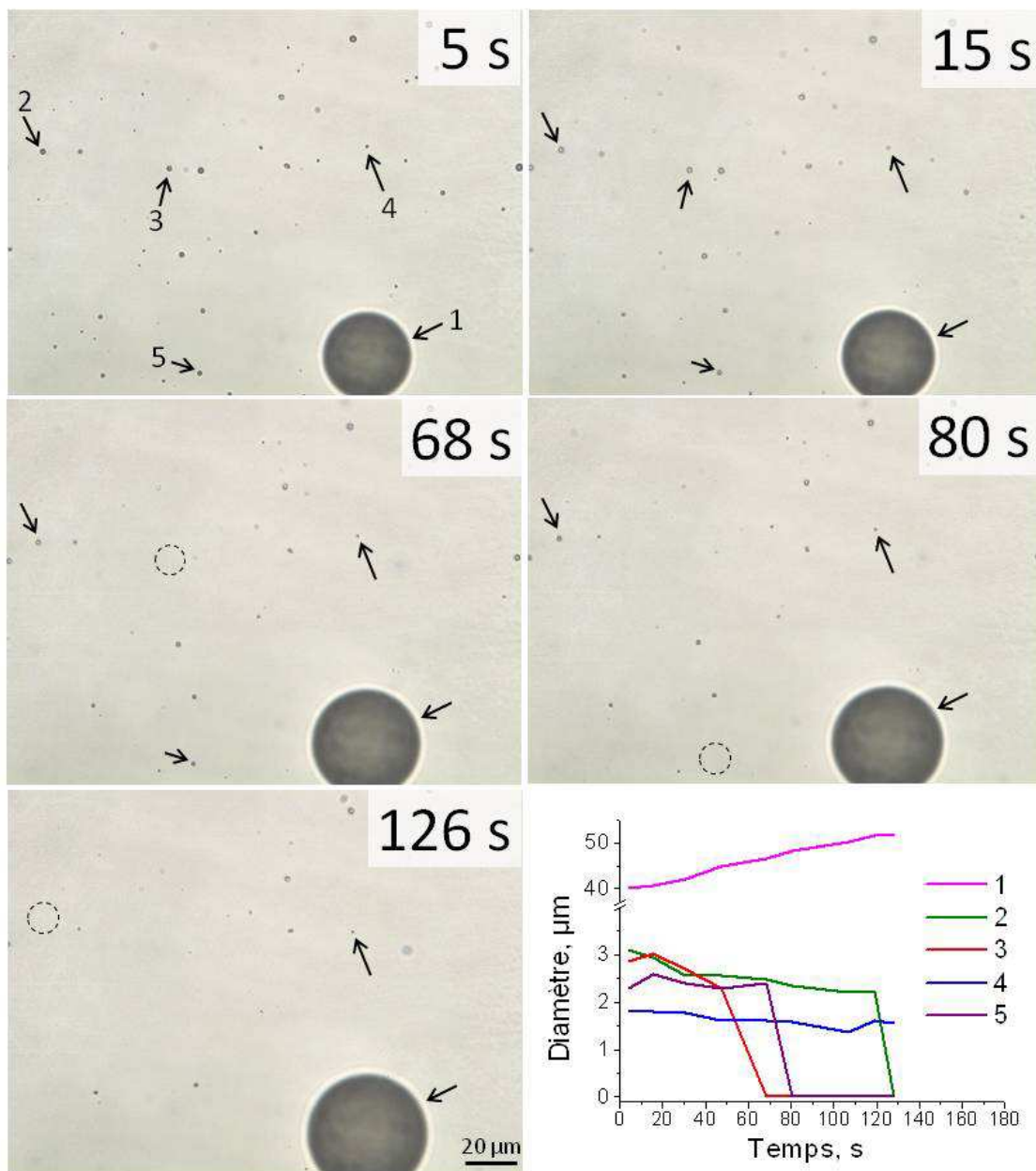


Figure III. 8. Photos de microscopie optique de bulles stabilisées dans une solution de F8H2Phos à pH 8.5. Les flèches montrent la position de bulles numérotées de 1 à 5 jusqu'au moment de collapse (indiqué par un cercle). Evolution de taille des bulles indiquées au cours du temps.

Le comportement de petites bulles stabilisées avec F8H2Phos1Na est reproductible pour des conditions de pH inférieur à 8.5. Il est proche de celui des bulles de phospholipides : ces dernières se dégonflent rapidement jusqu'à une taille typique d'environ de 1 - 3 μm, et ensuite, cette taille reste constante pendant une certaine période de temps dont la durée est imprévisible. Le collapse des bulles se passe instantanément, et conduit à la disparition complète de la bulle. Les origines de ce comportement et de la taille du quasi-équilibre ne

sont pas encore entièrement comprises selon la littérature [89]. Nous allons décrire notre point de vue à la fin de ce chapitre.

### III.3.2. *F10H2Phos*

Nous avons étudié par microscopie optique la quantité de bulles produites dans les solutions de *F10H2Phos* à différents pH. Comme dans le cas du *F8H2Phos*, la quantité de microbulles produites par la turbine augmente avec le pH de la solution. Les photos de microscopie (Figure III. 9) montrent que le maximum de bulles est obtenu à pH 10, ce qui correspond au mélange de formes *F10H2Phos1Na* et *F10H2Phos2Na*. La forme insoluble *F10H2Phos1Na* forme une monocouche élastique à la paroi de bulles qui résiste à la compression et prévient le dégonflement des bulles. La forme soluble *F10H2Phos2Na*, qui a une dynamique rapide d'adsorption à l'interface, favorise la création de bulles pendant l'agitation.

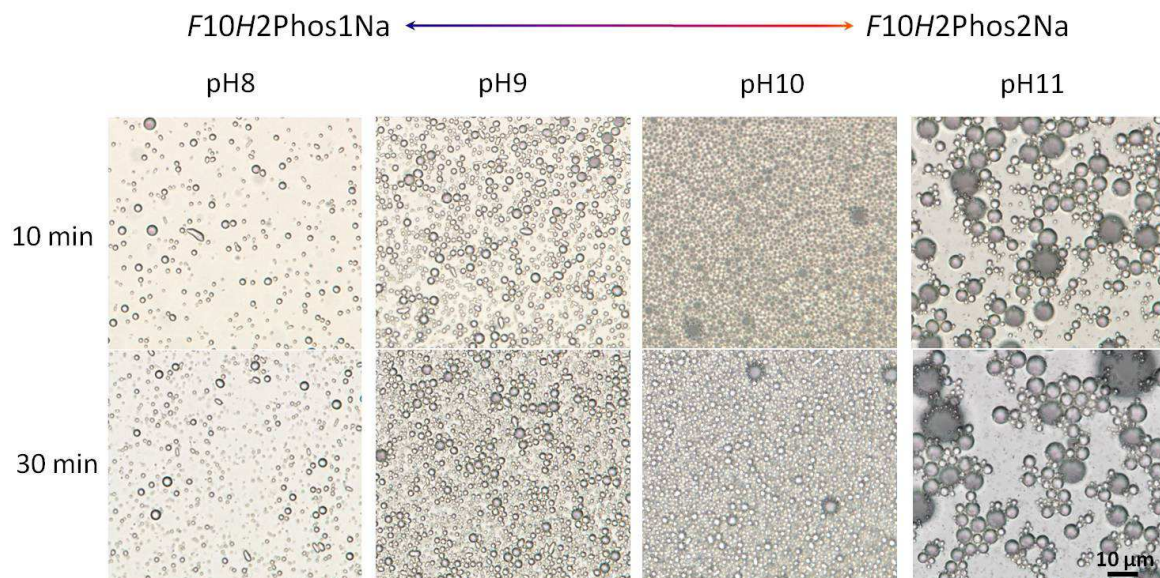


Figure III. 9. Photos de microscopie optique de microbulles stabilisées dans la solution de *F10H2Phos* (1mM) à différents pH. Les photos ont été prises après 10 et 30 minutes de séjour dans la cellule du microscope.

La comparaison des photos après dix et trente minutes d'observation montre que les bulles à pH 11 sont plus affectées par le murissement d'Ostwald que les autres. A ce pH, la paroi des bulles est constituée majoritairement de la forme bisodique *F10H2Phos2Na* qui ne préserve pas les petites bulles contre le collapse et favorise le transfert de l'air vers les grosses bulles.

Dans la deuxième expérience, nous avons suivi en microscopie optique l'évolution de la taille des bulles à pH 9 en cours du temps. Nous avons choisi un échantillon de bulles, avec une distribution de taille assez large, prélevées après une minute de flottaison. L'analyse des images prises à des temps différents a été exploitée de deux manières. La première consiste à mesurer la taille de toutes les bulles présentes sur les photographies prises aux différents instants. On obtient la variation des distributions de tailles en fonction du temps, comme représenté sur la Figure III. 10a. Le maximum de la distribution en volume initiale est

d'environ 6  $\mu\text{m}$  et se décale vers 4  $\mu\text{m}$  au bout de 36 heures. La distribution initiale en nombre présente deux pics : le pic des bulles avec une taille d'environ 4  $\mu\text{m}$ , indiqué 1, et le pic des bulles d'environ 1  $\mu\text{m}$ , indiqué 2. L'intensité du pic 1 diminue par rapport à celle de pic 2, puisque le dégonflement et le collapse des petites bulles prennent moins de temps.

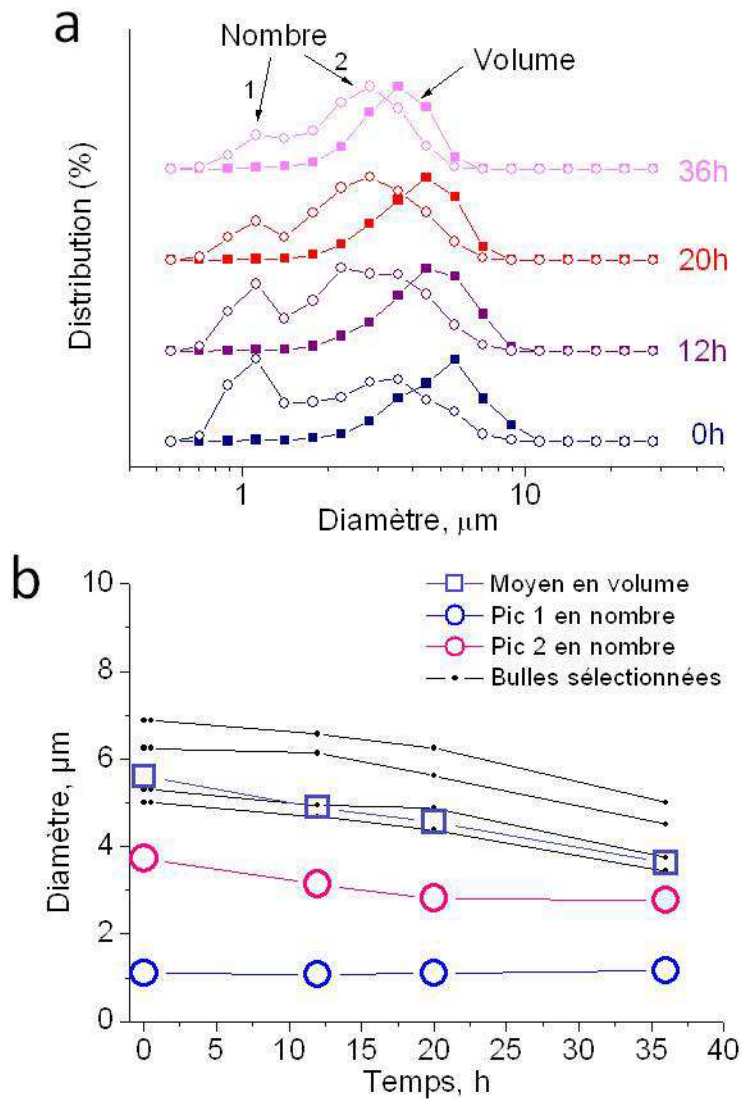


Figure III. 10. a) Distributions de tailles des microbulles de F10H2Phos(Na) dans une cellule fermée, en volume et en nombre, à différents moments de temps. b) Taille moyenne en volume, en nombre (pics 1 et 2), et évolution des tailles de quatre bulles sélectionnées en fonction du temps.

Une autre façon d'analyser les images est de suivre une bulle au cours du temps. Pendant les observations prolongées, seules les plus grosses bulles peuvent être suivies, car la position des plus petites change trop. Les résultats (Figure III. 10b) montrent la taille de quatre bulles avec des diamètres d'environ 6  $\mu\text{m}$ , en comparaison avec les tailles de pics sur les distributions en volume et en nombre. On voit que la taille des bulles sélectionnées décroît en accord avec le maximum de distribution en volume. La vitesse du dégonflement est

d'environ  $0.05 \mu\text{m/h}$ , ce qui est très lent par rapport à la vitesse pour des bulles de même taille stabilisées avec des phospholipides (d'environ  $20 \mu\text{m/h}$  [89]).

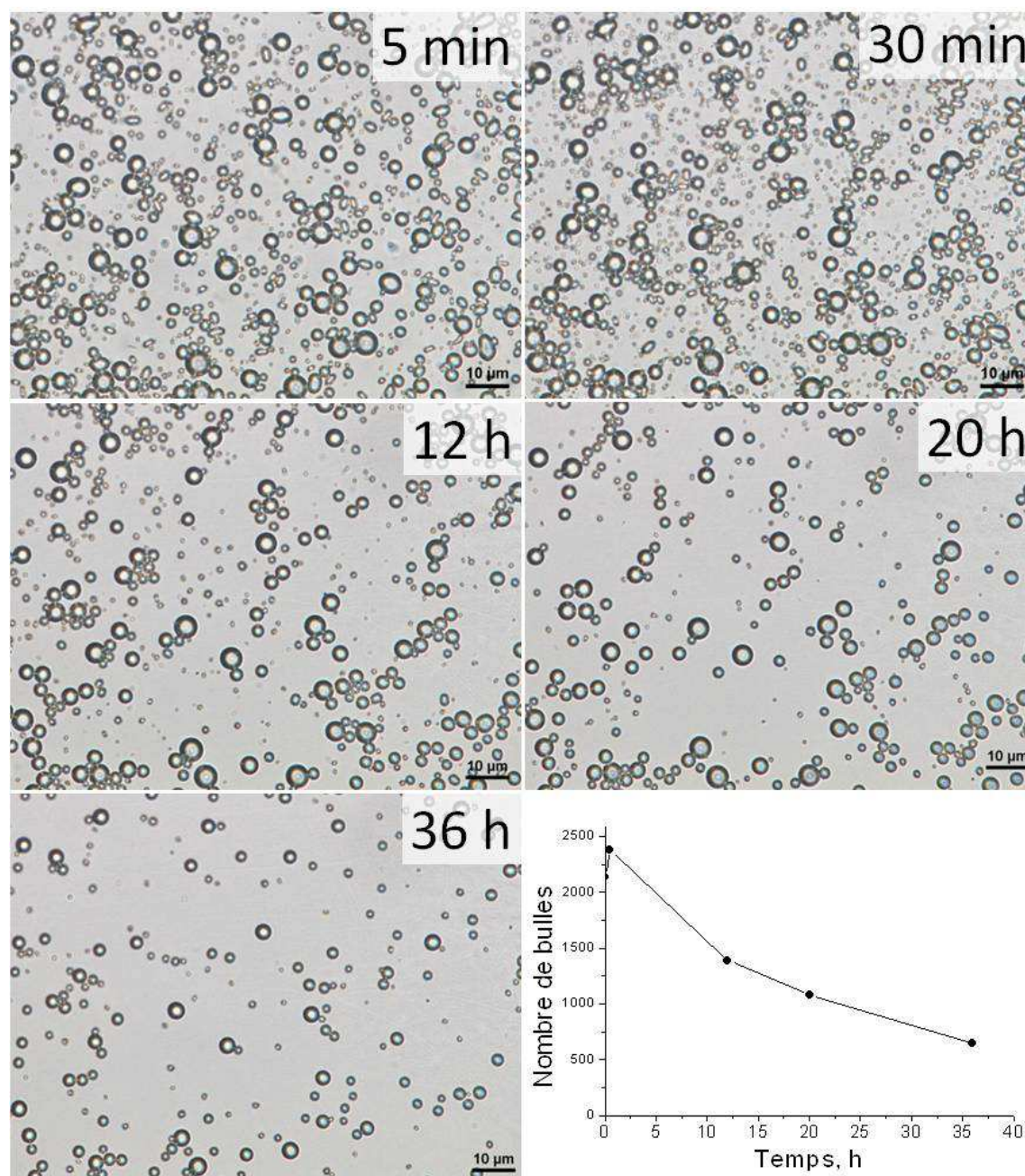
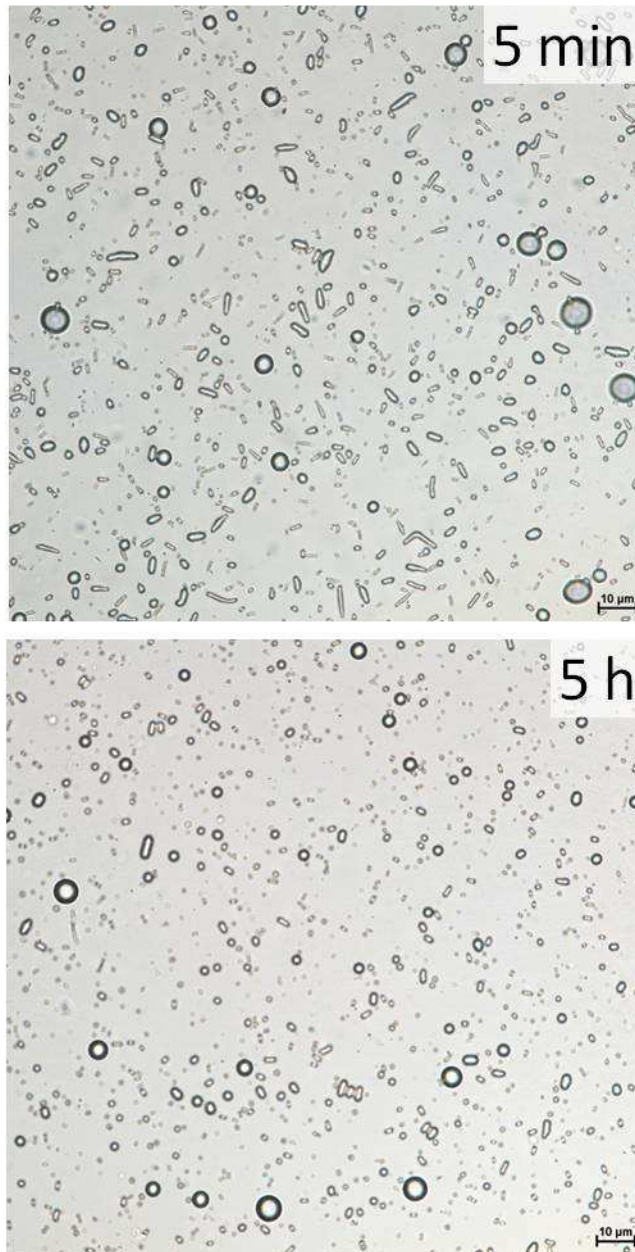


Figure III. 11. Images de microscopie optique des microbulles stabilisées par *F10H2Phos1Na* dans une cellule fermée au cours du temps. Nombre des microbulles en fonction du temps.

Par rapport à *F8H2Phos*, le composé *F10H2Phos* est beaucoup plus efficace pour la stabilisation de microbulles. Sur la série de photos obtenues dans une solution de *F10H2Phos*, on observe que les bulles sont encore nombreuses (40% de leur nombre initial) un jour après la réalisation de l'échantillon (Figure III. 11). Les photos d'une zone de l'échantillon ont été prises pendant deux jours. Les images obtenues ont été traitées avec le programme ImageJ pour obtenir le nombre et les tailles des microbulles. On voit que le nombre de bulles décroît

avec le temps (une petite augmentation pendant les dix premières de minutes est liée à l'apparition de nouvelles bulles dans le champ d'observation due à la migration de celles-ci du bas de la cellule vers la lame couvre objet). On voit aussi que la dissolution des grosses bulles prend plus de temps.



*Figure III. 12. Microbulles non-sphériques stabilisées avec F10H2Phos (pH 9, 1 mM) obtenues par agitation avec la turbine à puissance minimale (P1).*

En plus de la stabilité élevée des microbulles de F10H2Phos, nous avons observé que beaucoup de ces bulles ont une forme fortement non-sphérique. Cet effet est plus visible et bien reproductible pour les bulles élaborées en utilisant la turbine à vitesse modérée (pour notre modèle – le niveau P1-3). Une photo de ces bulles est présentée sur la Figure III. 12. Les bulles allongées obtenues ont approximativement la même durée de vie que les bulles

sphériques, mais leur dégonflement est accompagné d'un changement de forme : sur la photo après 5 heures, on voit la forme de ces bulles devenir plus proche de la forme sphérique.

L'obtention de bulles non-sphériques signifie que la tension superficielle de la bulle est très basse et la surface est rigide. La monocouche possède alors une élasticité élevée en cisaillement, ce qui n'est pas possible pour des monocouches fluides.

Dans la littérature, nous avons trouvé un seul exemple de stabilisation de microbulles allongées avec une paroi fine : dans la série des travaux récents, les auteurs étudient les bulles allongées stabilisées par la protéine Hydrophobin II [97, 98]. Cette protéine est très efficace pour stabiliser des bulles [13], et les raisons de cette stabilité pourraient être similaires à celles avancées pour expliquer l'efficacité de *F10H2Phos*. Nous le discuterons en détail à la fin de ce chapitre.

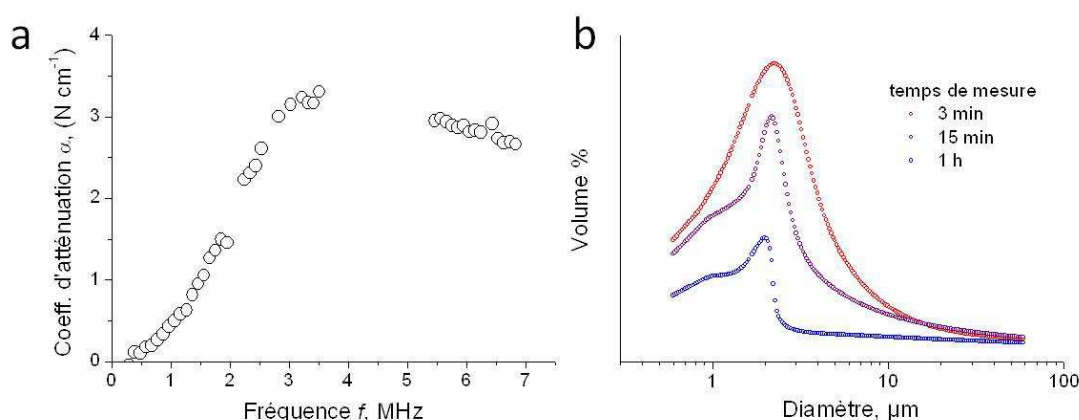


Figure III. 13. a) Adsorption acoustique de microbulles stabilisées par *F10H2Phos* à pH 9 et injectées dans la cellule remplie d'eau MiliQ saturée de l'air à 25°C. b) Distributions de taille des microbulles dans la cellule acoustique au différent moment du temps.

Pour confirmer que la paroi rigide de *F10H2Phos* n'empêche pas les microbulles d'interagir avec les ondes ultrasonores, nous avons acquis les spectres d'adsorption d'ultrasons par ces microbulles injectées dans une cellule acoustique mise en œuvre dans l'équipe SOFFT [9]. Dans notre cas, comme pour les phospholipides, la paroi est fine et non-réticulée, aussi l'influence des propriétés de la paroi (viscosité et élasticité de surface) sur les propriétés de résonance devient négligeable [6]. On peut obtenir la distribution de taille de ces bulles en négligeant les effets de la paroi.

Nous avons injecté la solution de microbulles, stabilisées par *F10H2Phos*, dans la cellule acoustique remplie d'eau MiliQ saturée d'air, et nous avons mesuré le coefficient d'atténuation  $\alpha$  pour les fréquences de 0.1 à 7 MHz. Un spectre de bulles mesuré 5 minutes après injection est présenté sur la Figure III. 13a. On voit un pic large dont une partie importante se situe hors du domaine des fréquences de mesure.

Les distributions de tailles obtenues à partir de courbes d'adsorption à différents temps après l'injection sont présentées sur la Figure III. 13b. On voit un maximum asymétrique et bien défini autour de 2 - 3  $\mu\text{m}$ . L'asymétrie du pic est moins prononcée par rapport à celui sur la courbe d'adsorption, ce qui s'explique par le fait que les bulles de taille plus petite ont une intensité d'adsorption plus élevée ( $\alpha \sim 1/r_o^2$  dans l'équation III.5). Elles sont visibles sur le spectre d'adsorption, même à concentration relativement faible. On voit qu'après une heure,

le maximum de la distribution se décale de  $2.5 \mu\text{m}$  à  $1.5 \mu\text{m}$  et la concentration de bulles diminue significativement.

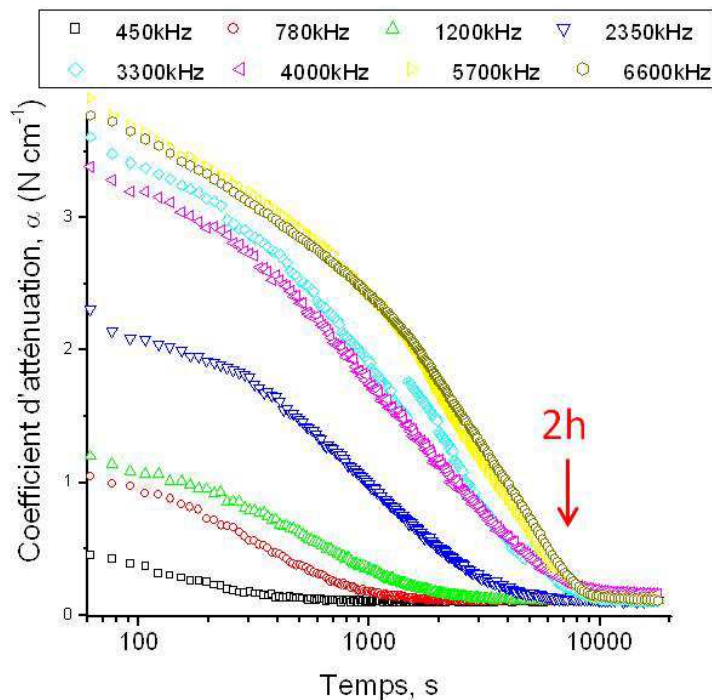


Figure III. 14. Coefficient d'atténuation des ondes acoustiques par des microbulles stabilisées par F10H2Phos pour 8 fréquences  $f$ . Les fréquences caractéristiques  $f_o$  (équation III.4) correspondent aux valeurs de diamètre de bulles ci-dessous :  $13.3\mu\text{m}$  (450 kHz),  $8\mu\text{m}$  (780 kHz),  $5\mu\text{m}$  (1200 kHz),  $2.5\mu\text{m}$  (2400 kHz),  $1.8\mu\text{m}$  (3300 kHz),  $1.04\mu\text{m}$  (5700 kHz),  $0.9\mu\text{m}$  (6600 kHz).

La Figure III. 14 montre l'évolution de coefficient d'atténuation au cours du temps pour huit fréquences choisies dans le spectre. L'intensité à chaque fréquence est proportionnelle au volume des bulles autour d'une taille donnée. On voit que l'adsorption à toutes les fréquences disparaît après d'environ deux heures (7200 s), ce qui est dix fois inférieur au temps de vie dans une cellule de microscopie optique. La diminution du temps de vie peut être liée aux facteurs chimiques (la dilution de bulles dans la cellule) et mécaniques (l'agitation de la solution). Cependant, il est difficile de dire si le collapse de bulles se passe dans le volume de la solution ou à l'interface air-eau.

En résumé de ce paragraphe, les phosphates fluorés F8H2Phos et F10H2Phos stabilisent des microbulles d'air dans l'eau. La forme monosodique  $FnHmPhos1Na$  forme une couche élastique à la surface de la bulle et la protège contre le collapse. La forme bisodique  $FnHmPhos2Na$  est l'agent moussant. Le F10H2Phos peut stabiliser des bulles de forme allongée.

### III.4. Visualisation des propriétés mécaniques des microbulles par compression homogène (variation de la température)

Comme nous l'avons montré, les propriétés mécaniques de la paroi jouent un rôle important dans la stabilité des bulles. Cependant, à cause de la petite taille des microbulles, l'étude du collapse par microscopie est compliquée. Des bulles de taille appropriée (10 - 50  $\mu\text{m}$ ) pour des études optiques, ont une vitesse de gonflement ou dégonflement trop lente (à cause de la très faible valeur de la pression de Laplace) pour étudier ces phénomènes.

Dans cette partie, proposons une méthode simple pour visualiser les propriétés élastiques de bulles stabilisées avec les tensioactifs *FnHmPhos*. Notre approche utilise le fait que la pression totale dans une bulle varie avec la température. A l'équilibre, on peut écrire que la pression  $P_{int}$  dans une bulle est égale à :

$$P_{int} = P_{ext} + P_L + P_{H_2O(v)} \quad (III.8)$$

où  $P_{ext}$  est la pression hydrostatique du liquide,  $P_L=2\gamma/r$  la pression de Laplace et  $P_{H_2O(v)}$  la pression de la vapeur d'eau.

Si on chauffe une solution contenant des bulles stabilisées, la pression  $P_{H_2O(v)}$  augmente et les bulles commencent à gonfler. Pour des températures supérieures à  $\approx 50^\circ\text{C}$ , on peut observer la formation spontanée de nouvelles bulles et, à  $100^\circ\text{C}$ , quand la pression  $P_{H_2O(v)}$  atteint la valeur  $P_{atm}$ , la solution commence à bouillir. Il y a un effet inverse : le refroidissement de la solution conduit au dégonflement des bulles. Tous ces processus sont rapides dans le cas de microbulles et la résolution de la microscopie optique ne permet pas de voir en détail la déformation de leur paroi. C'est pourquoi nous avons travaillé avec des bulles de taille supérieures à 10  $\mu\text{m}$  pour visualiser les propriétés de différents tensioactifs à la surface de la bulle.

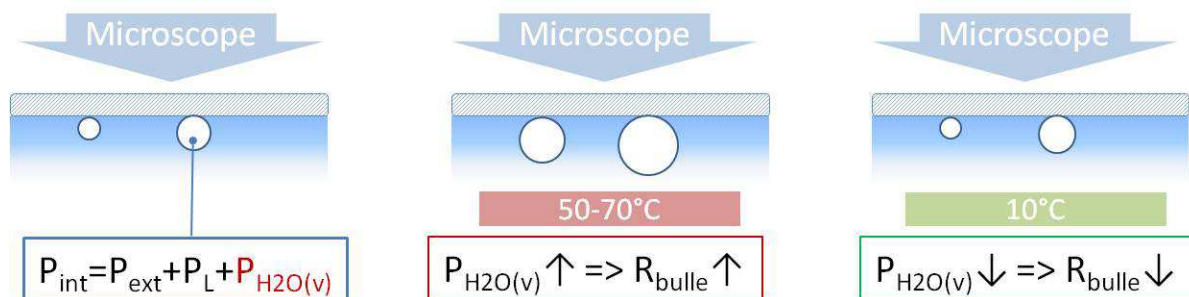


Figure III. 15. Schéma des expériences réalisées pour étudier le gonflement et le dégonflement de bulles avec la température.

Dans la première étape de notre expérience, nous avons chauffé la solution (sans et avec les microbulles stabilisées) à une température comprise entre  $50-70^\circ\text{C}$  (Figure III. 15). Puis, nous avons attendu (de 1 min à 20 min en fonction du tensioactif) pour que la nouvelle surface de la bulle soit couverte de molécules adsorbées provenant de la solution. Dans la troisième étape, nous avons refroidi la solution à la température de  $10^\circ\text{C}$  en observant le comportement de la paroi aux différentes températures.



On va décrire les résultats dans le même ordre que l'étude de la stabilité des microbulles pour faciliter la comparaison de ces résultats.

### III.4.1. F8H2Phos

Les microbulles dans les solutions de F8H2Phos ne sont pas assez stables pour ce type de manipulation. Cependant, quand on chauffe la solution à 50°C, des bulles apparaissent. Ces bulles sont parfaitement sphériques et nous les avons laissées grossir jusqu'à une taille de ~100µm. A cause des effets optiques (la réflexion totale de la lumière sur une partie périphérique d'interface eau-air de la bulle et la réfraction de la lumière au centre de la bulle) l'image de la bulle présente une tache lumineuse entourée par un anneau noir.

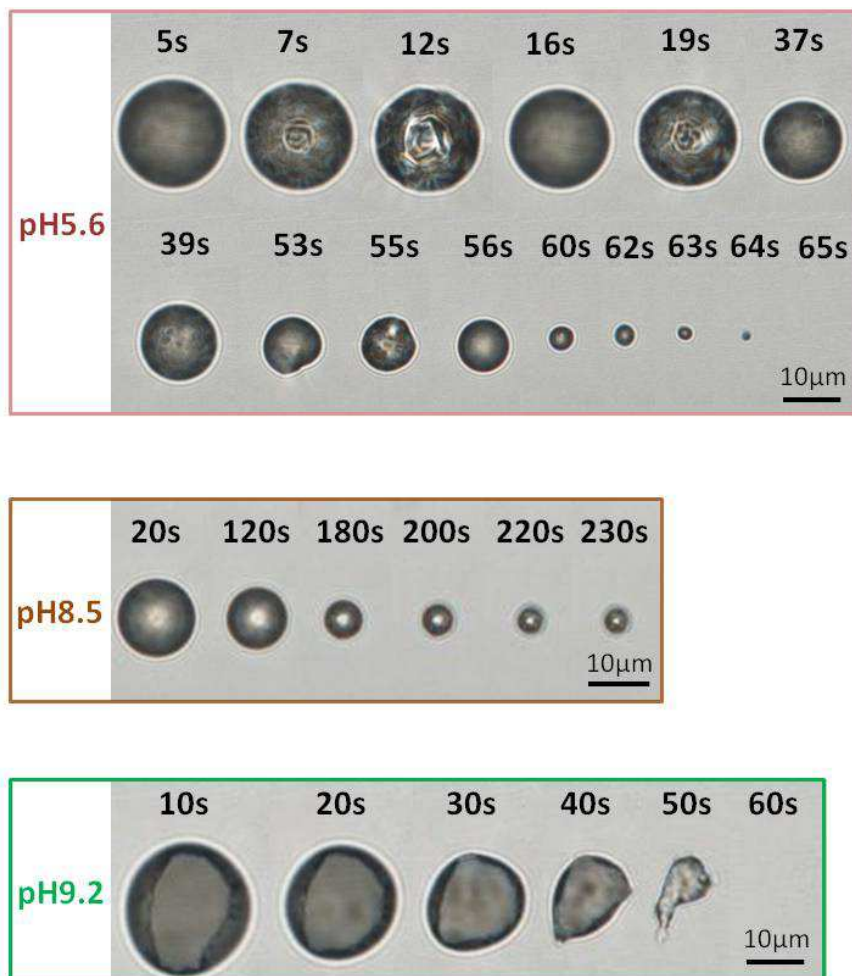


Figure III. 16. Dégonflement d'une bulle dans les solutions du F8H2Phos à pH différent.

Quand on commence le refroidissement, trois cinétiques de dégonflement différentes sont observées suivant le pH de la solution (Figure III. 16) :

- 1) à pH 5.6, on voit apparaître des « plis » à la paroi des bulles pendant le dégonflement ; la dissolution de la bulle passe par un cycle « bulle ronde → apparition de plis → expulsion d'une partie de la paroi dans l'eau → bulle ronde de taille plus petite →... »

- 2) à pH 8.5, les bulles sont séparées de la lame et se dégonflent sans se déformer jusqu'au diamètre de  $\approx 5 \mu\text{m}$  et puis le changement de taille s'atténue ;
- 3) à pH 9.2, les bulles s'attachent à la lame supérieure (« couvre-objet ») et forment des bulles de surface qui se dégonflent sans se détacher.

Ces résultats sont cohérents avec les études de la stabilisation des microbulles. Ils confirment qu'en présence de la forme *F8H2Phos1Na*, la paroi des bulles est insoluble et se fripe pendant la compression. Les plis à la surface sont caractéristiques du froissement des membranes incompressibles. Il est intéressant de pouvoir les observer à la surface de bulles qui généralement sont lisses.

Quand on augmente le pH, la concentration de la forme *F8H2Phos1Na* diminue et la surface des bulles est couverte avec la forme *F8H2Phos2Na* soluble qui est facilement expulsée dans la solution sous la compression. Le dégonflement peut s'arrêter à une petite taille (pH 8.5) si un peu de forme monosodique est présente.

La forme *F8H2Phos2Na* est inefficace non seulement contre le dégonflement mais aussi contre la coalescence de bulles entre elles et avec les parois. La fusion dans ce cas peut être liée à la faible répulsion électrostatique entre les surfaces. Du point de vue méthodologique, nous pouvons considérer les conditions à pH 9.2 comme les plus défavorables pour la préparation des bulles : il n'y a rien pour empêcher le dégonflement et la coalescence des bulles. Nous allons décrire les facteurs favorables à la stabilisation, après la comparaison avec *F10H2Phos* et *F8H11Phos*.

#### **III.4.2. *F10H2Phos***

Comme les microbulles de *F10H2Phos* sont stables, nous avons appliqué la méthode de gonflement/dégonflement par la variation de température à la solution de bulles dans les conditions optimales, à pH 9 et à une concentration de *F10H2Phos* de 1 mM. La Figure III. 17 montre les photos de microscopie optique faites à différentes températures. Pendant la montée en température (en haut de la figure), la croissance des bulles commence par les bulles de taille plus grosse et les autres bulles sont stables jusqu'à la température plus de 68°C. C'est une confirmation que le *F10H2Phos1Na* conserve ces propriétés à la surface de bulles en contraste avec des phospholipides, avec lesquels la stabilisation est moins efficace à la température élevée [99].

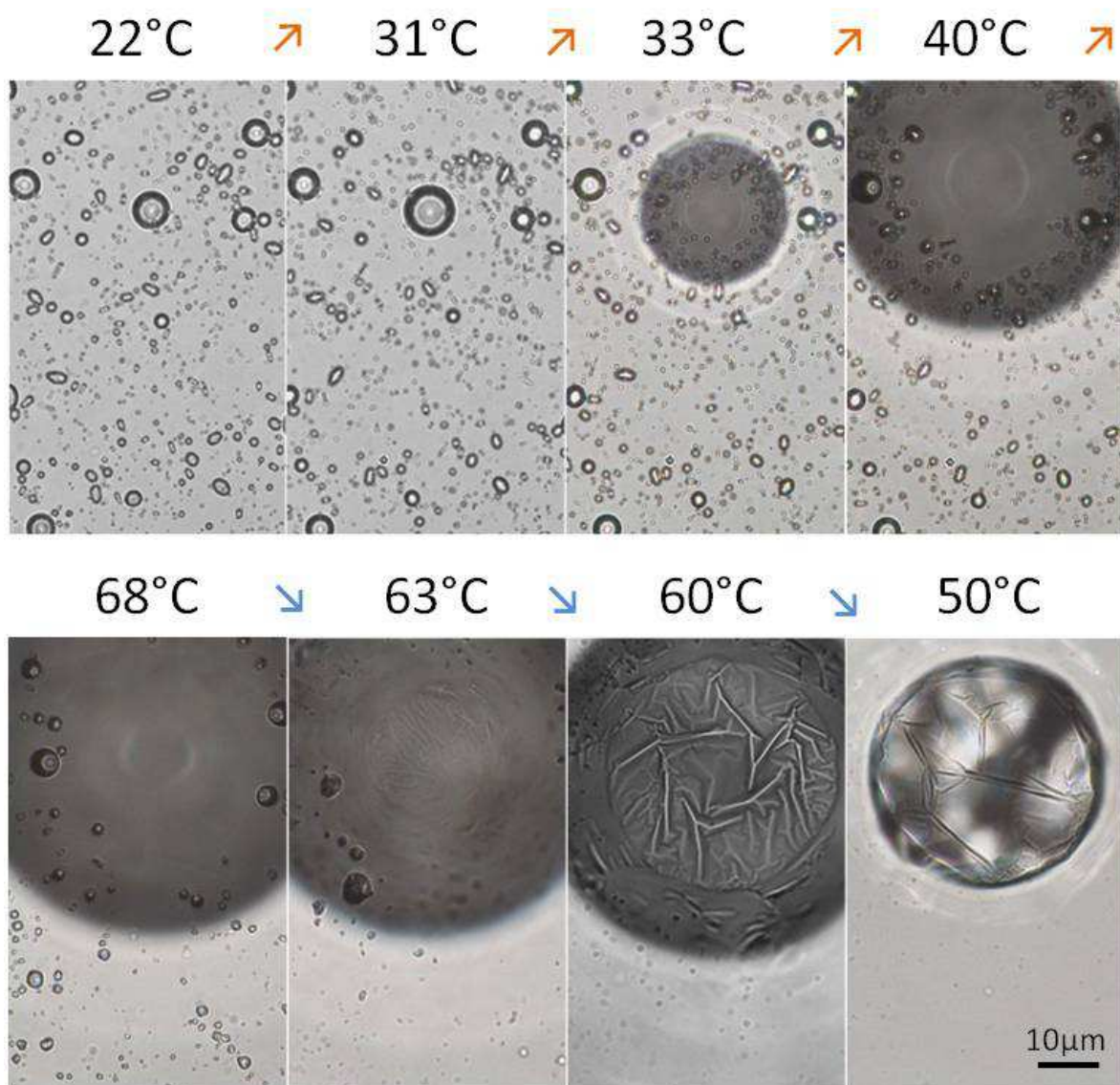


Figure III. 17. Images de microscopie optique du gonflement (en haut) et du dégonflement (en bas) de bulles à paroi de *F10H2Phos1Na* avec la température. La vitesse de changement de la température  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Concentration  $1\text{mM}$ ,  $\text{pH}9$ .

Quand on commence à refroidir la solution, on voit que le dégonflement de bulles (les grosses et les petites) est accompagné d'un froissement très prononcé de la paroi. Comme dans le cas de *F8H2Phos* à  $\text{pH} 5.6$ , les plis à la surface de la bulle sont droits, mais plus longs. Le degré de la déformation de la bulle est plus élevé, ce qui conduit aux taches de diffraction de la lumière sur la paroi de la bulle (sur l'image à  $50^{\circ}\text{C}$ ). Les plis et les taches de diffraction apparaissent de manière cyclique pendant le dégonflement la bulle. Cependant, le moment où se produit l'expulsion de la matière de la paroi dans la solution est trop rapide pour être filmé avec la caméra utilisée.

#### III.4.3. *F8H11Phos*

Récemment, à l'ICS, une étude a été menée sur des microbulles stabilisées avec *F8H11Phos* [17], possédant un segment hydrogéné plus long, et qui est moins soluble que *F8H2Phos* et *F10H2Phos*. A cause de la très faible solubilité du *F8H11Phos*, pour préparer

les bulles, il faut utiliser une sonde à ultrasons qui chauffe localement la solution, casse les agrégats et en même temps effectuer l'agitation à la surface pour introduire de l'air. Pour faire une comparaison avec nos études menées sur les deux tensioactifs, nous avons utilisé *F8H11Phos* sans agent osmotique (perfluorohexane) et sans co-surfactant Pluronic F68. Le dégonflement des bulles stabilisées avec *F8H11Phos* (sous une forme bisodique) se produit de façon différente en ce qui concerne le froissement de la paroi. Au lieu de plis droits, on voit beaucoup de petites rides ce qui donne une image avec beaucoup de franges de diffraction caractéristique d'une surface ayant une rugosité proche de longueur d'onde (Figure III. 18). La bulle perd sa forme sphérique et semble couverte d'une couche de plus en plus épaisse de matière organique. Les molécules ne sont pas expulsées dans la solution et restent toujours accrochés à la bulle. La couche à l'interface de la bulle est donc vraisemblablement plastique.



Figure III. 18. Dégonflement d'une bulle dans la solution de *F8H11Phos*.

#### III.4.4. *F10H2Phos* – *Span40*

Nous nous sommes posé la question de savoir si la présence sur une surface de deux molécules très faiblement compatibles comme un tensioactif fluoré et un tensioactif hydrogéné, conduisait à des structures différentes lors de la compression de la surface. Pour ceci, nous avons étudié le dégonflement de bulles de *F10H2Phos* – *Span 40*.

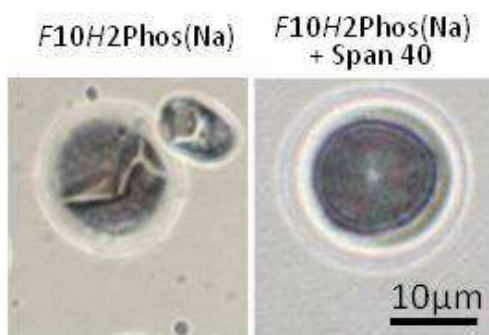


Figure III. 19. Comportement des bulles de *F10H2Phos1Na* sans et avec 11% de tensioactif hydrogéné *Span40* pendant le dégonflement.

Dans la Figure III. 19, ont été reportées les photos prises lors du dégonflement d'une bulle créée dans une solution de *F10H2Phos* à pH 9 avec et sans *Span 40* (11% en masse de *F10H2Phos*). Dans le cas du *Span 40* on n'observe plus de plis mais des petites rides à la surface de la bulle. Ces rides apparaissent toujours de manière alternée avec l'état sphérique de la paroi, donc ils présentent un état fripé de la paroi. La microscopie optique ne permet pas

de voir la morphologie de la paroi à l'échelle moléculaire, et il n'est pas clair comment la matière est expulsée de l'interface. Compte tenu de la structure non-homogène de la couche, qui a été observée par BAM (Figure II. 30), on peut supposer des mécanismes proches de ceux connus pour des bulles de phospholipides (Figure III. 1). Il est remarquable qu'une telle petite quantité (11%) de surfactant hydrogéné soit suffisante pour rendre la monocouche assez amorphe et flexible. Quand on ajoute plus de Span 40, la bulle se dégonfle sans déformation de la paroi.

### III.5. Discussion : stabilisation des bulles par les phosphates semi-fluorés

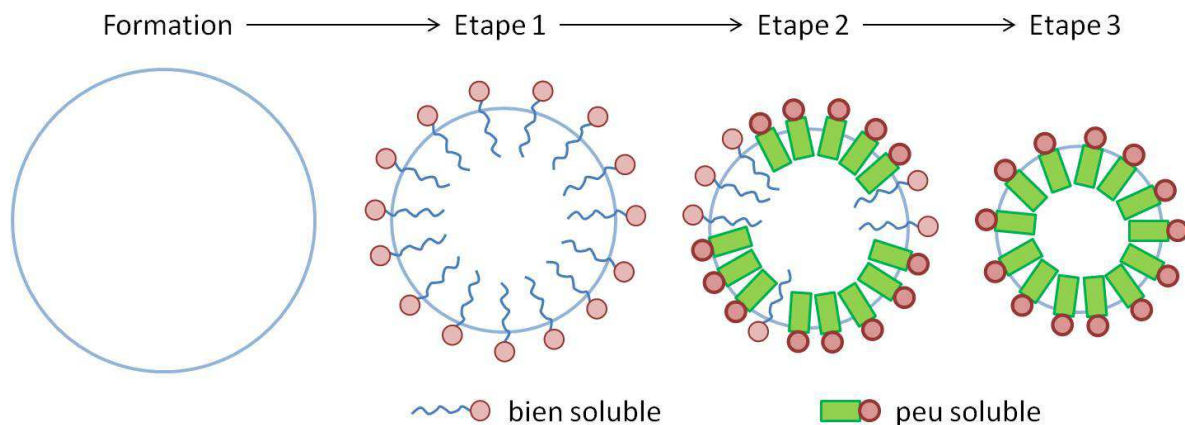


Figure III. 20. Schéma de la formation et de la stabilisation de bulles par les tensioactifs : 1) adsorption du tensioactif bien soluble à la surface de bulles qui ralentit le dégonflement en baissant la tension superficielle ; 2) adsorption du tensioactif peu soluble et expulsion du tensioactif soluble ; 3) stabilisation de la bulle par d'une couche dense du tensioactif peu soluble.

A partir des observations sur les bulles de *F8H2Phos*, *F10H2Phos* et *F8H11Phos*, nous avons proposé un modèle général de stabilisation de microbulles par les tensioactifs *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*, qui est résumé sur le schéma (Figure III. 20). Le point initial est l'injection d'une bulle dans la solution pendant l'agitation. A ce moment, on suppose que l'interface eau-air est vierge de toute molécule. Puis, les différentes molécules commencent à s'adsorber.

On peut diviser ce processus en trois étapes :

- 1) « moussage » de la solution – c'est l'étape d'adsorption rapide des tensioactifs très solubles qui détermine la quantité initiale des bulles ;
- 2) dégonflement/gonflement rapide de bulles et adsorption simultanée des tensioactifs peu solubles – cette étape contrôle la taille et la stabilité de bulles ;
- 3) dégonflement/gonflement lent de bulles stabilisées avec les tensioactifs peu solubles.

Les exemples de formes « bien solubles » du tensioactif sont *F8H2Phos2Na*, *F10H2Phos2Na* et Pluronic F68 (utilisé précédemment pour les bulles de *F8H11Phos*). En absence de ces formes (à pH acide), l'agitation produit peu de bulles. Les formes

*F8H2Phos1Na*, *F10H2Phos1Na* et *F8H11Phos2Na* sont « peu solubles » et stabilisent les bulles contre le dégonflement.

Les durées des trois étapes sont très différentes : le moussage dure quelques secondes, l'adsorption de la forme insoluble se fait en quelques minutes, et la dissolution des bulles stabilisées uniquement par la forme insoluble peut durer des jours, comme nous l'avons montré pour *F10H2Phos1Na*.

La dernière étape est particulièrement intéressante puisqu'elle détermine la durée de vie des bulles. Comme nous avons vu, les bulles couvertes avec la forme insoluble peuvent avoir différentes structures à la paroi pendant le dégonflement.

Le froissement de la paroi dépend des propriétés mécaniques de la couche de tensioactif à l'interface. Dans la littérature, on utilise souvent le terme « rigidité » pour la paroi de bulles sans relation avec les valeurs mécaniques qui peuvent être mesurées [100].

Pour être plus précis, nous proposons d'utiliser trois grandeurs : l'élasticité  $E$  de la couche, l'énergie de courbure  $E_{courbure}$ , et module de cisaillement  $G$ .

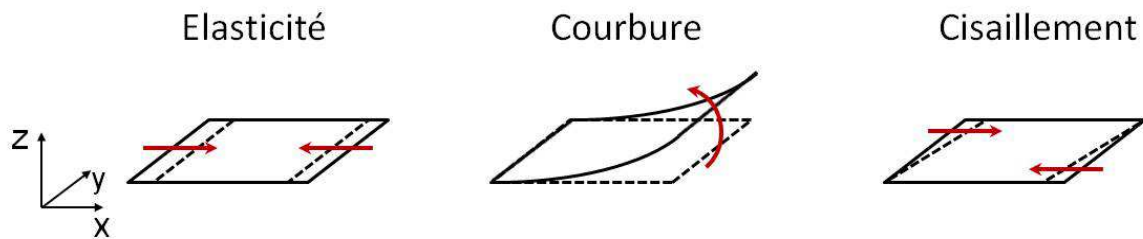


Figure III. 21. Déformations possibles de la paroi pendant le dégonflement des bulles.

La Figure III. 21 montre les déformations de la paroi qui sont caractérisées par ces valeurs. L'élasticité caractérise la résistance du film à une compression homogène, et au niveau moléculaire elle est liée au degré d'insolubilité de la paroi. L'énergie de courbure caractérise la résistance du film au froissement, et elle augmente avec l'épaisseur du film [101, 102]. Le module d'élasticité en cisaillement peut exister seulement dans les films solides (par analogie avec le cisaillement en 3D), et pour le moment les facteurs ayant influence sur ce module ne sont pas encore décrites (sauf dans le cas de la protéine Hydrophobine II [97]).

En utilisant ces caractéristiques, nous pouvons classer les monocouches de *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* en fonction des morphologies observées pendant le dégonflement (Figure III. 22). Quand le module élastique est élevé, la bulle se fripe pendant le dégonflement. Ceci est corrélé avec la stabilité des bulles.

L'augmentation de l'énergie de courbure change la morphologie de la paroi pendant le collapse : des bulles avec Span 40 et *F8H11PhosNa* avec une faible énergie de courbure se fripent à l'échelle moléculaire et forment des bicouches à la surface ; des bulles avec *F8H2Phos1Na* et *F10H2Phos1Na* ont des plis droits et longs à la paroi entre lesquels la surface reste lisse.

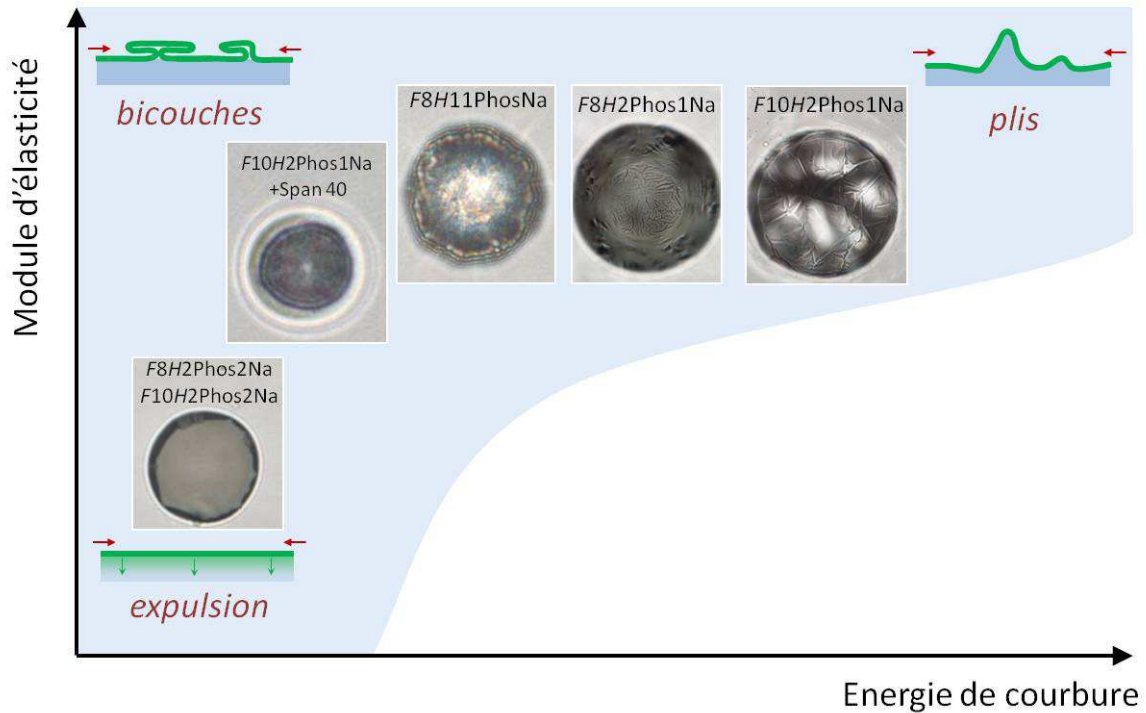


Figure III. 22. Caractéristiques mécaniques de la paroi de bulles à base de  $F_nH_mPhos$  liées avec les structures à la paroi de bulles pendant le collapse.

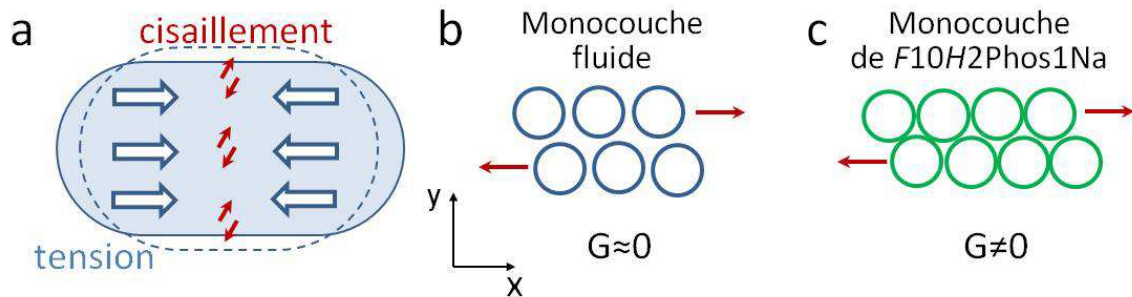


Figure III. 23. a) Schéma des forces de cisaillement créées à la paroi d'une bulle allongée. b) Comportement non-élastique ( $G$  – module de cisaillement) d'une monocouche fluide en cisaillement. c) Origine de l'élasticité de cisaillement d'une monocouche cristallisée de  $F_{10}H_2Phos_{1Na}$ .

De plus, la monocouche du tensioactif  $F_{10}H_2Phos_{1Na}$  a un module d'élasticité de cisaillement qui permet de stabiliser les bulles allongées. En effet, si seule la tension superficielle était présente dans la paroi, la pression de Laplace serait différente à l'extrémité et au centre de la bulle allongée, à cause de différents rayons de courbure (équation III.1). Comme la pression dans le gaz dans la bulle est homogène, une autre force, la force élastique sous cisaillement, doit exister. Le schéma sur la Figure III. 23a explique que le cisaillement est créé dans une direction inclinée par rapport à l'axe long. Le cisaillement conduit à la diminution de la longueur de la bulle et à l'augmentation de l'épaisseur, donc la bulle devient plus ronde. Ce mécanisme de relaxation est contrarié par l'élasticité  $G$  de la couche de

*F10H2Phos1Na* en cisaillement et la bulle est stabilisée dans la forme allongée. Le cisaillement dans une couche fluide (Figure III. 23b) est beaucoup plus facile que dans une couche cristallisée (Figure III. 23c). Dans le chapitre II, nous avons montré que *F10H2Phos1Na* forme des couches denses avec des chaînes alignées comme dans le volume de la solution, ainsi qu'à l'interface air-eau. Grâce à cette structure de monocouches, ce tensioactif peut stabiliser des bulles de forme non-sphérique.

### **III.6. Conclusion**

Les phosphates semi-fluorés *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* sont des agents efficaces de stabilisation des microbulles. Pendant la préparation des bulles, les formes bisodiques (*F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos2Na*) sont solubles et jouent le rôle d'agent moussant. Les formes monosodiques (*F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos1Na*) sont insolubles et forment de monocouches élastiques avec une énergie de courbure élevée. Le tensioactif *F10H2Phos1Na* est capable de stabiliser les microbulles allongées, ce qui est expliqué par la présence du comportement élastique en cisaillement. Nous avons visualisé les propriétés mécaniques de la paroi des bulles par le gonflement et le dégonflement avec la température.



# Chapitre IV. Microbulles de *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* décorées de nanoparticules magnétiques

Dans ce chapitre, nous présentons des objets combinant les propriétés acoustiques des bulles et les propriétés magnétiques de nanoparticules afin d'obtenir des agents de contraste à la fois en imagerie IRM et en échographie. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, parmi les différentes structures proposées, seules des microbulles à paroi fine peuvent présenter des propriétés acoustiques similaires à celles de bulles sans paroi. Dans les chapitres II et III, nous avons montré que les tensioactifs semi-fluorés *F8H2Phos* et *F10H2Phos* ont la capacité de stabiliser les bulles en formant une monocouche fine et élastique à leur surface. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à des microbulles à paroi composée de ces tensioactifs et de nanoparticules d'oxyde de fer ou de ferrite de cobalt.

Dans la première partie, nous présenterons des éléments bibliographiques sur la stabilité de nanoparticules en suspension et l'adsorption de particules aux interfaces.

Dans une deuxième partie, nous décrirons les études que nous avons effectuées pour caractériser les propriétés des nanoparticules nues ou avec *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* à leur surface. Les nanoparticules auxquelles nous nous sommes intéressés sont des nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétique ou de ferrite de cobalt ayant un comportement de monodomaine bloqué. L'adsorption des *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* à la surface des nanoparticules et les conditions de stabilité en solution sont étudiées, ainsi que la structure de la couche de molécules greffées.

Le protocole de synthèse et les caractéristiques des nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt sont reportées en annexe de la thèse, ainsi que les éléments bibliographiques sur la structure et les propriétés magnétiques de ces nanoparticules.

La troisième partie montre comment la présence de nanoparticules favorise la stabilisation des bulles obtenues avec *F8H2Phos* ou *F10H2Phos*.

## IV.1. Eléments bibliographiques sur la stabilité de nanoparticules en suspension et l'adsorption de nanoparticules aux interfaces

### IV.1.1. Stabilité de nanoparticules en suspension

#### *IV.1.1. Interactions entre les nanoparticules*

- Les interactions les plus importantes impliquées dans la stabilité colloïdale sont [103] :
- les interactions de van der Waals traduisant l'interaction entre dipôles permanents ou induits ;
  - les interactions électrostatiques entre les doubles-couches électriques des nanoparticules ;
  - la répulsion stérique entre chaînes greffées sur les nanoparticules ;
  - les interactions dipolaires magnétiques en présence de nanoparticules magnétiques ;

Les interactions de van der Waals existent pour tous les types d'objet et sont attractives. Dans le cas d'une suspension stable, elles s'opposent aux forces répulsives de type électrostatique ou stérique. Pour des nanoparticules, les forces de répulsion sont

essentiellement dues aux répulsions entre double couches électriques. Si les nanoparticules comportent des chaînes de polymères greffées sur la surface, les forces stériques interviennent aussi.

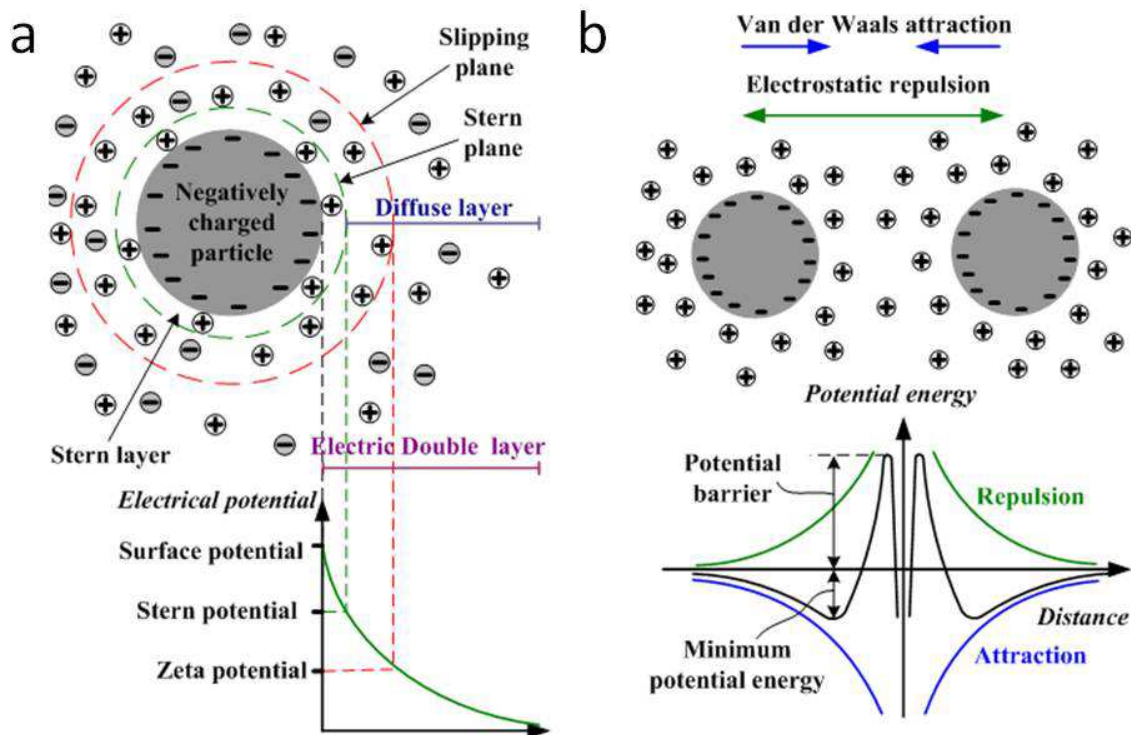


Figure IV. 1. a) Schéma de la structure de la double-couche électrique et distribution du potentiel électrique autour d'une particule chargée dans l'eau. b) Schéma des interactions attractives (van der Waals) et répulsives (électrostatiques) entre deux particules et représentation graphique de l'énergie potentielle en fonction de la distance entre les particules [104].

Un schéma de la structure de la double-couche électrique présente autour d'une particule en suspension dans l'eau est présenté sur la Figure IV. 1a. Dans le cas considéré, la surface de la particule est chargée négativement. Les contre-ions adsorbés à la surface forment une couche de Stern, qui écranterait partiellement le potentiel de la surface. La couche suivante contient des ions de charges opposées qui sont liés à la particule, de telle façon que pendant la diffusion de la particule dans le milieu, ces ions bougent avec elle. Des expériences d'électrophorèse permettent de déterminer le volume de diffusion et le potentiel électrostatique à la frontière de cette couche («slipping plane»). La taille du volume de diffusion est donnée par son diamètre appelé «diamètre hydrodynamique» et le potentiel est appelé potentiel zêta et noté  $\zeta$ -potentiel. Le potentiel zêta donne la charge effective de la particule dans l'eau. Il dépend non seulement de la particule elle-même mais aussi de son environnement, c'est-à-dire de la charge, la taille et la concentration de chaque type d'ions en solution. Le diamètre hydrodynamique peut aussi être déterminé par diffusion dynamique de la lumière, comme nous l'avons vu précédemment.

Selon la théorie DLVO [105] dont le principe est reporté sur la Figure IV. 1b, l'énergie potentielle totale est égale à la somme de l'attraction de van der Waals et de la répulsion

électrostatique. A une distance inférieure au diamètre hydrodynamique, l'interaction répulsive entre les deux particules de même charge est plus forte que l'attraction de van der Waals. Ceci empêche l'agrégation et la sédimentation des particules.

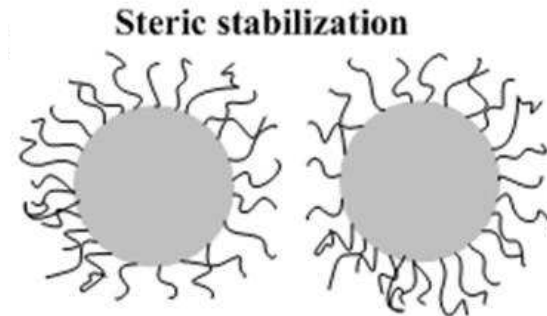


Figure IV. 2. Schéma de stabilisation stérique de nanoparticules par des chaînes de polymères greffées à la surface. [104]

Quand les interactions électrostatiques entre les nanoparticules sont faibles, on peut utiliser les forces répulsives stériques en greffant des chaînes de polymères à leur surface (Figure IV. 2).

#### IV.2. Adsorption des ions et des molécules sur des particules

Une des caractéristiques importantes pour la stabilisation électrostatique est la valeur du point isoélectrique (pie) qui correspond au pH pour lequel la charge est nulle. Selon la position du point isoélectrique, les oxydes se divisent en oxydes acides (pie à pH acide) comme  $\text{SiO}_2$ , amphotères (pie à pH neutre) comme  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et basiques (pie à pH basique) comme  $\text{MgO}$  [106].

Des ions ou des molécules adsorbés à la surface de nanoparticules peuvent modifier le point isoélectrique. Dans ce cas, on l'appelle le point de charge nulle, ou pcn. Par exemple, l'adsorption d'anions trivalents comme les citrates, sur des particules de magnétite peut décaler le point de charge nulle du pH 7.5 au pH 2-3 [107].

Les valeurs des points isoélectriques sont des données qu'il est nécessaire de connaître si on veut prédire les conditions de greffage de molécules organiques sur les nanoparticules [108]. Ce greffage est utilisé soit pour fonctionnaliser les nanoparticules avec des molécules biocompatibles ou bioactives (« vectorisation » de nanoparticules) [109, 110], soit pour modifier les propriétés de surface et la dispersibilité dans les solvants [111].

Par exemple, Daou et al. [112] ont greffé des dendrons portant des chaînes PEG biocompatibles sur des nanoparticules de magnétite. L'agent de couplage était un groupement phosphonate chargé négativement aux pH supérieurs à 2-3. Dans ce cas, le greffage est efficace aux pH compris entre 3 et 6 car la magnétite est chargée positivement à ces pH ( $\text{pH} < \text{pie}$ ) [113].

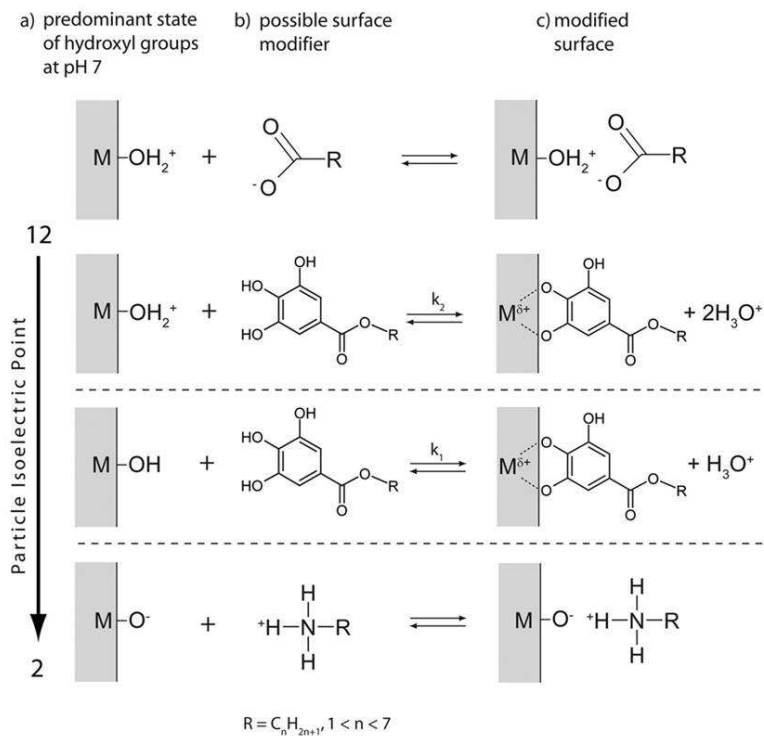


Figure IV. 3. a) groupes hydroxyles majoritaires à pH 7 à la surface des particules selon la valeur du point isoélectrique. b) de haut en bas, ligands possibles pour une surface positive, neutre ou négative : respectivement les acides carboxyliques, les gallates alkylés, les amines alkylées. c) Structures des complexes sur les surfaces modifiées [114].

Un autre exemple de greffage est donné dans le travail de Gonzenbach et al. [114, 115]. Les auteurs ont stabilisé des mousses en utilisant des oxydes sur lesquels avaient été greffées des chaînes hydrophobes. Les oxydes choisis avaient des points isoélectriques différents. Pour des oxydes ayant un point isoélectrique à  $pH > 7$  ( $Al_2O_3$ ), des carboxylates et des acides phénoliques ont été utilisés en tant qu'agents de couplage (Figure IV. 3). Sur des oxydes acides ( $SiO_2$ ), les amines chargées positivement sont favorables au greffage dans une grande zone de pH. Pour des oxydes amphotères ( $ZrO_2$ ), des oxydes phénoliques ont été utilisées.

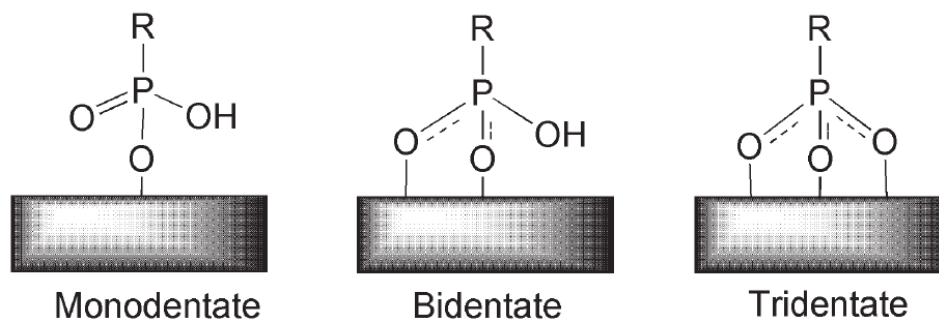


Figure IV. 4. Différents complexes de phosphate ou phosphonate à la surface solide [116].

Si l'adsorption est forte dans un milieu aqueux ou non-aqueux, les acides peuvent directement coordonner les atomes du métal à la surface. Les phosphates et les phosphonates occupent une place spéciale parmi les autres ligands anioniques parce qu'ils peuvent former des chélates avec les atomes métalliques [116] (voir la Figure IV. 4). A cause de la stabilité de

ce complexe, les ligands comportant des groupes phosphonates ont des taux de greffage plus élevés [117] et peuvent remplacer les carboxylates à la surface de l'oxyde de fer [118]. Ainsi, les tensioactifs étudiés dans cette thèse, de par la présence d'un groupement phosphate, ont une structure favorable au greffage sur les oxydes de fer à  $\text{pH} < 7$ .

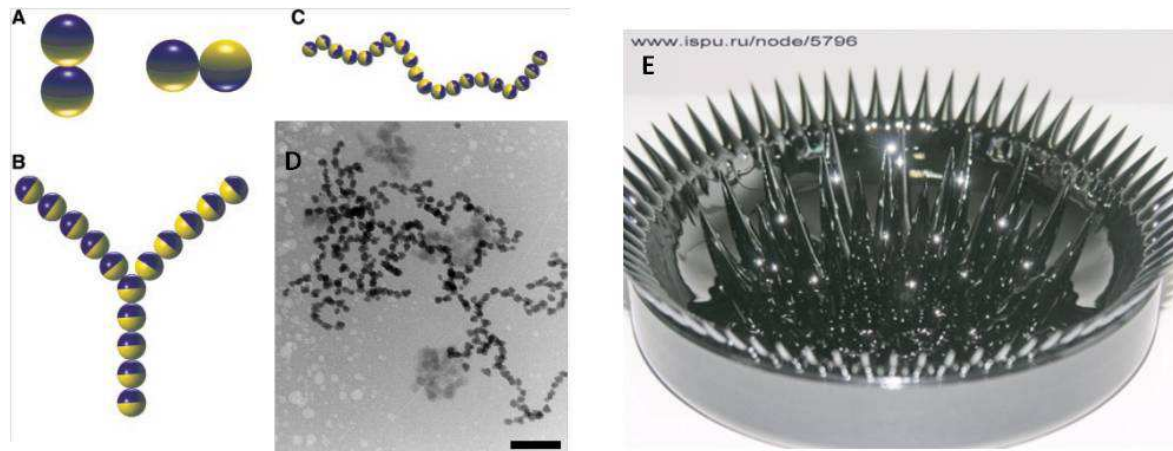


Figure IV. 5. a) Interactions dipolaires entre les nanoparticules magnétiques ; b, c) assemblage de nanoparticules dans des chaînes et des réseaux à cause des interactions dipolaires [119] ; d) observation par cryo-MET des chaînes de nanoparticules magnétiques dans un ferrofluide dans un champ magnétique nul [120] ; e) aspect d'un ferrofluide dans un champ magnétique externe [121].

### IV.3. Problèmes spécifiques afférents aux nanoparticules magnétiques

Les suspensions de nanoparticules magnétiques qui conservent leur stabilité colloïdale dans un champ magnétique externe ont été appelées « ferrofluides » [122]. Chaque nanoparticule dans un ferrofluide présente un petit dipôle magnétique d'une valeur absolue constante. De Gennes et Pincus ont prédit une agrégation de nanoparticules dans un ferrofluide sous la forme de chaînes et de réseaux à cause des interactions magnétiques dipolaires [123] (Figure IV. 5 a-c). L'agrégation de nanoparticules dépend aussi des forces non-magnétiques entre les nanoparticules [124] et de la concentration des suspensions, car cette dernière modifie la distance moyenne entre les nanoparticules [119]. Récemment, la formation en l'absence de champ magnétique, de chaînes de nanoparticules dans un ferrofluide de fer métallique a été confirmée par cryo-MET [120] (Figure IV. 5d). Aussi, des agrégats plus denses ont été observés pour d'autres types de ferrofluides [125].

A cause d'une susceptibilité élevée, les ferrofluides peuvent être aimantés par les aimants ordinaires, et leur surface peut présenter des formes sophistiquées dans un champ magnétique (Figure IV. 5e).

Les phénomènes liés à la stabilité des suspensions magnétiques sont plus compliqués que ceux associés à des suspensions classiques. Si la stabilisation stérique ou électrostatique est forte, le potentiel magnétique a une contribution marginale dans le potentiel total d'interaction (Figure IV. 6). Cependant, si les forces électrostatiques ou stériques ne sont pas assez fortes, on va observer une précipitation due aux interactions magnétiques [126]. La

facilité d'agglomération va dépendre des interactions magnétiques dipolaires, qui, à leur tour, dépendent de la structure, la taille et de la forme des nanoparticules.

Les nanoparticules utilisées dans cette thèse sont composées de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ce sont des oxydes ferrimagnétiques de structure spinelle. Les nanoparticules portent un moment magnétique permanent à température ambiante.

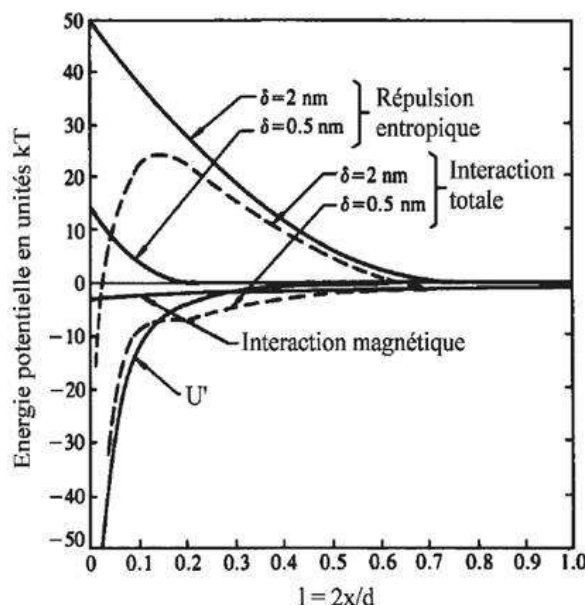


Figure IV. 6. Energie d'interaction de van der Waals  $U'$ , dipolaire magnétique et répulsive stérique (entropique) en fonction de la distance  $x$  séparant deux particules dans un ferrofluide stable ;  $d = 10 \text{ nm}$  est le diamètre de particule et  $\delta$  la longueur de la molécule adsorbée en surface [126].

Pour des tailles inférieures à environ 20 nm pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et 10 nm pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , l'agitation thermique est suffisante pour que la direction du moment magnétique de la nanoparticule fluctue dans le temps. L'aimantation globale de la poudre est alors nulle en absence de champ magnétique. Les particules sont dites 'superparamagnétiques'.

Pour les tailles supérieures à 20 nm pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et 10 nm pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , l'agitation n'est pas suffisante et le moment magnétique a une direction privilégiée liée au réseau cristallin et à la forme de la particule. Ce comportement est un comportement dit 'monodomaine'.

Pour étudier l'agrégation dans des suspensions magnétiques, on peut mesurer l'effet du champ magnétique sur l'aimantation de la solution, donné par la valeur de susceptibilité magnétique dans un champ magnétique alternatif.

Sous l'effet d'un champ magnétique alternatif, les particules en suspension vont suivre le champ magnétique. A cause de la viscosité du milieu, le réarrangement n'est pas instantanément, et la susceptibilité magnétique  $\chi$  va avoir une valeur complexe :

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\chi_0 - \chi_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{i\omega\tau(\chi_0 - \chi_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (IV.1)$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire du champ,  $\chi_\infty$  est la susceptibilité à la fréquence  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\chi_0$  est la susceptibilité dans le champ permanent,  $\tau$  est le temps caractéristique de la relaxation.

La susceptibilité  $\chi$  dépend de la fréquence du changement du champ, comme représenté sur la Figure IV. 7a.

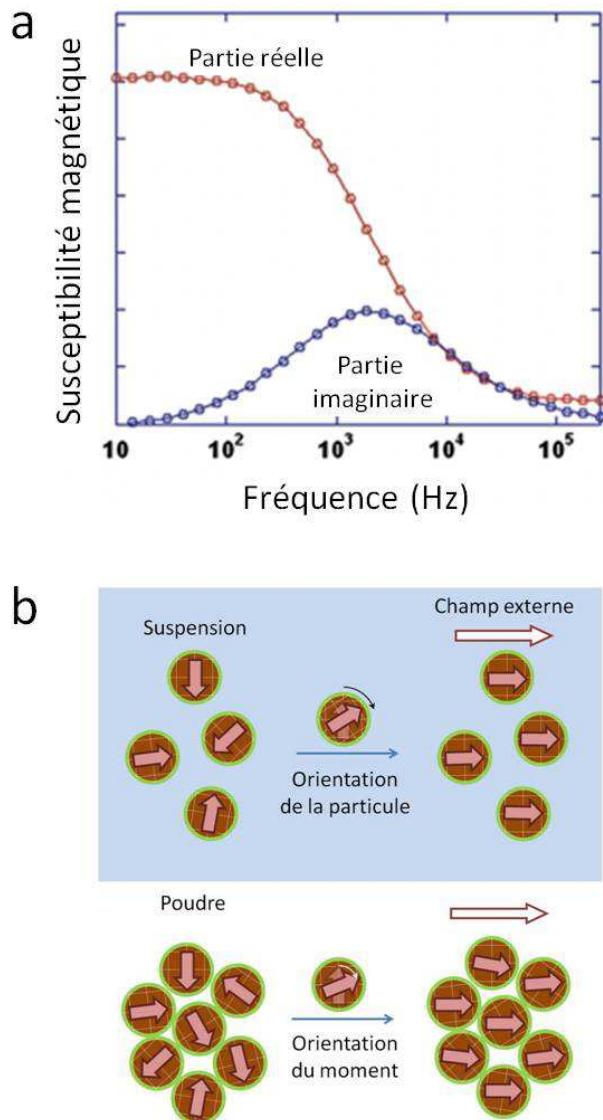


Figure IV. 7. a) Susceptibilité magnétique dynamique (Equation IV.1) d'une suspension stable de nanoparticules magnétiques. b) Comportement de nanoparticules dans un champ magnétique externe : si les nanoparticules sont sous forme d'une suspension, elles peuvent s'orienter dans le champ magnétique par rotation de la particule elle-même. Sous forme d'une poudre, la particule ne peut pas tourner.

Les nanoparticules magnétiques ont, dans un champ magnétique, un comportement différent en solution et en poudre (Figure IV. 7b). En solution, elles tournent librement et elles s'orientent dans le champ. En poudre, leurs mouvements sont bloqués, et seule la rotation du moment magnétique est autorisée.

#### IV.1.2. Stabilité des nanoparticules à l'interface

Le comportement de particules solides ou de gouttelettes liquides adsorbées aux interfaces gaz-liquide ou liquide-liquide est à la base de plusieurs procédés industriels, comme par exemple, la fabrication des agents anti-moussants, les émulsions de pétrole et la flottation des minéraux [127, 128]. Cependant, les facteurs déterminant l'adsorption de particules et leur structure dans la couche adsorbée ne sont pas entièrement compris.

Le mécanisme d'adsorption de particules est différent de celui de tensioactifs classiques, qui possèdent deux parties ayant chacune des solubilités différentes avec les fluides composants l'interface (Figure IV. 8). En revanche, les nanoparticules ont des propriétés homogènes sur toute leur surface, à l'exception notable de particules « Janus » dont la surface est composée de deux zones de composition différente [129]. L'élaboration de ces particules est compliquée et la quantité obtenue est, pour l'instant, insuffisante pour des applications.

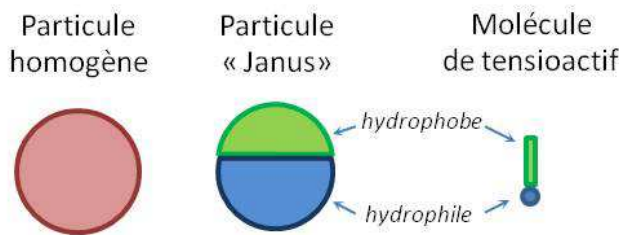


Figure IV. 8. Représentation de particules homogène (à gauche) et « Janus » (au centre) et d'une molécule de tensioactif possédant une chaîne hydrophobe et une tête hydrophile.

Selon les caractéristiques de la surface, les particules peuvent s'adsorber à l'interface air-liquide ou liquide-liquide, ou rester en suspension dans une seule des phases. Le facteur déterminant de l'adsorption à l'interface, est la valeur de l'angle de contact  $\theta$  entre la nanoparticule et l'interface (Figure IV. 9). La valeur de cet angle dépend des tensions superficielles des trois interfaces, et est donnée par l'équation de Young [80] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{p/air} - \gamma_{p/eau}}{\gamma_{air/eau}} \quad (IV. 2)$$

dans laquelle  $\gamma_{p/air}$ ,  $\gamma_{p/eau}$  et  $\gamma_{air/eau}$  sont respectivement les valeurs de tension aux interfaces particule/air, particule/eau et air/eau. Pour des nanoparticules hydrophiles, l'angle de contact est aigu ( $\cos\theta > 0$ ) et pour des nanoparticules hydrophobes il est obtus ( $\cos\theta < 0$ ).

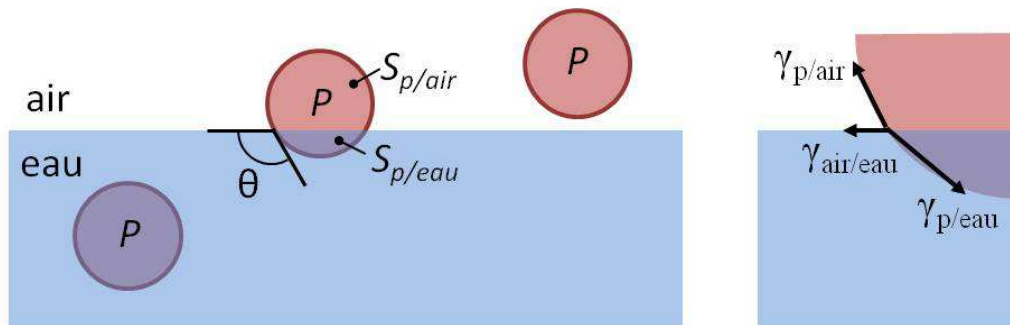


Figure IV. 9. Angle de contact  $\theta$  caractéristique des propriétés hydrophobes et hydrophiles des particules et de leur adsorption à l'interface. La valeur de  $\theta$  est donnée par l'équilibre des forces de surface (équation de Young).



La stabilité de la particule à l'interface est caractérisée par l'énergie nécessaire à sa désorption. Pour la désorption d'une particule sphérique de l'interface air-eau dans le volume de l'eau, cette énergie est donnée par l'équation :

$$\begin{aligned} \Delta E_{interface \rightarrow eau} &= (\gamma_{p/air} - \gamma_{p/eau})S_{p/air} - \gamma_{air/eau}S_{air/eau} = \\ &= \pi r^2 \gamma_{air/eau} (1 - \cos\theta)^2 \end{aligned} \quad (IV.3)$$

dans laquelle  $S_{p/air}$  est l'aire de la particule en contact avec l'air avant la désorption,  $S_{air/eau}$  l'aire d'interface air-eau créée après la désorption, et  $r$  le rayon de particule. Les détails du calcul sont présentés par Binks et Horozov [127].

Cette équation montre que l'énergie dépend de la taille de particule, de la tension superficielle à l'interface air-eau, et de l'angle de contact. Le maximum de la stabilité est atteint pour des particules d'hydrophobicité moyenne ( $\theta=90^\circ$ ) à l'interface de l'eau sans tensioactifs ( $\gamma_{air/eau}=72$  mN/m). Pour des nanoparticules hydrophiles, la désorption se fait plus facilement dans la phase aqueuse (Figure IV. 10a); pour des nanoparticules hydrophobes, elle se fait plus facilement dans la phase non-polaire (l'air ou l'huile). La Figure IV. 10b montre la variation de l'énergie de désorption en fonction du rayon de particule, calculée en utilisant l'équation (IV.2). On voit que pour des tailles de particule en dessous de 5 nm, cette énergie devient comparable à l'énergie d'agitation thermique  $kT$ , c'est-à-dire que ces particules se désorbent spontanément. L'adsorption et désorption de petites nanoparticules sous l'effet de la température a été observée expérimentalement sur des nanoparticules de CdSe de taille 2.8 nm à l'interface eau-toluène [130].

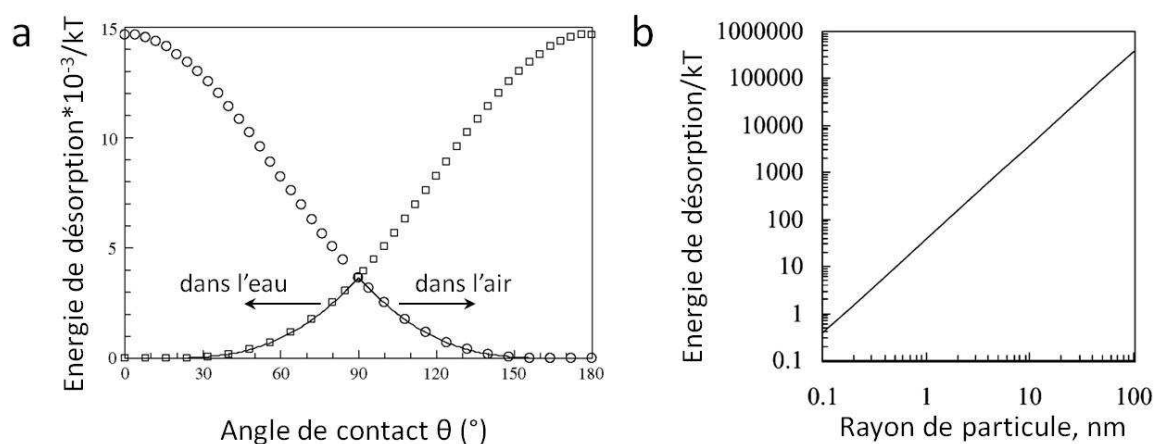


Figure IV. 10. a) Energie de désorption d'une particule de rayon  $r=10$  nm de l'interface air/eau dans l'eau ou dans l'air en fonction de l'angle de contact [127]. La tension superficielle  $\gamma$  est égale à 50 mN/m. b) Energie de désorption d'une particule en fonction de son rayon pour un angle de contact  $\theta$  de  $90^\circ$  et une tension superficielle de 50 mN/m, [131].

L'énergie des petites particules adsorbées à l'interface comporte un terme complémentaire lié à la tension de ligne à la frontière nanoparticule – air – eau [132]. Les nanoparticules isolées ont une longueur totale de bord plus élevée que celles qui se trouvent dans l'état agrégé, ce que montre le schéma sur la Figure IV. 11a. L'énergie de ligne est proportionnelle à la longueur du bord, et la minimisation d'énergie conduit à une formation

d'agrégats bidimensionnels. Cela a été confirmé expérimentalement pour des nanoparticules d'argent avec une taille de 4-6 nm greffées avec des thiols alkylés déposées à l'interface air-eau [133] (Figure IV. 11b). Cependant, le calcul des interactions entre les nanoparticules à l'interface en tenant compte de l'énergie de ligne reste compliqué.

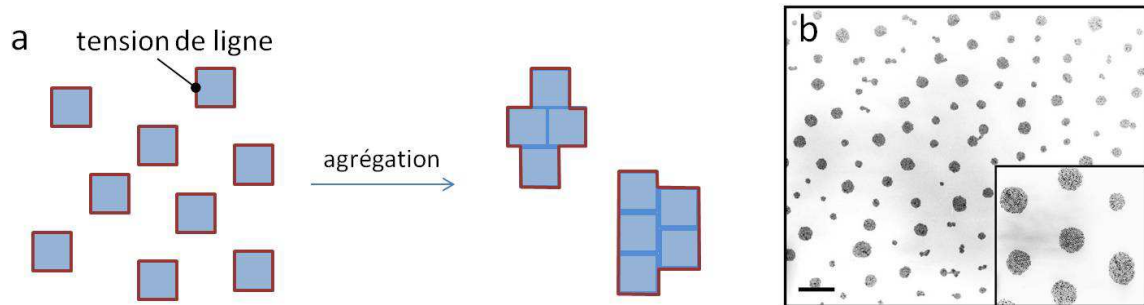


Figure IV. 11. a) Schéma montrant la minimisation de l'énergie de ligne pendant l'agrégation de particules adsorbées à l'interface (vue du haut). b) Agrégats de nanoparticules d'argent, formés à l'interface air-eau pendant le séchage d'une suspension et observés par MET [133].

### IV.1.3. Conclusion

La stabilité de suspension des nanoparticules chargées est obtenue grâce à la répulsion des double-couches électriques des ions adsorbés à la surface de nanoparticules. Des ions et des molécules ionisées peuvent s'adsorber sur les nanoparticules, et l'adsorption est favorisée quand les charges de surface et de l'espèce adsorbée sont opposées. Le greffage des molécules peut fortement influencer la stabilité en suspension et changer le taux d'hydrophobicité de leur surface. L'hydrophobicité est caractérisée par un angle de contact de particule à l'interface. Pour être stable à l'interface, les nanoparticules doivent avoir des valeurs d'angle de contact proches de  $90^\circ$ . La stabilité de nanoparticules augmente avec leur taille.

## IV.2. Interaction de nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt avec des tensioactifs *FnHmPhos*

L'interaction entre les molécules en solution et les nanoparticules contrôle la stabilité en suspension et l'adsorption aux interfaces. C'est pourquoi, avant de nous intéresser à l'élaboration et à la stabilisation de microbulles recouvertes de nanoparticules, nous avons étudié l'interaction entre les *FnHmPhos* d'une part et les nanoparticules de magnétite ou de ferrite de cobalt d'autre part.

Les nanoparticules ont été synthétisées par J. Jouhannaud (IPCMS). La méthode utilisée est une méthode de co-précipitation dans une solution de tétraméthyl ammonium, mise au point à l'IPCMS [134, 135] et décrite dans l'Annexe 3. La co-précipitation a été préférée à d'autres méthodes parce que les nanoparticules obtenues sont nues, contrairement à celles obtenues par décomposition thermique. Elles forment une suspension stable en milieu aqueux à pH8, grâce à la présence des ions de la base en faible concentration.

Le premier type de nanoparticules est un oxyde de fer magnétique de structure spinelle, de paramètre de maille  $a=0.8390(3)$  nm (voir Annexe 5). Les études précédentes ont montré que sa composition est intermédiaire entre la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [18]. Nous l'appellerons dans la suite de ce manuscrit « oxyde de fer » [110]. Une photo de microscopie électronique de ces nanoparticules est présentée dans la Figure IV. 12a. Les nanoparticules sont facettées. Les tailles sont comprises entre 6 et 18 nm avec un maximum de particules dont les tailles sont comprises entre 10 et 12 nm.

Le deuxième lot de nanoparticules est du ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) chimiquement stable dans l'eau et dans l'air. Ces nanoparticules ont une composition homogène contrairement à l'oxyde de fer et une distribution de taille plus étroite autour de 23 nm (Figure IV. 12b). Le paramètre de maille est celui du ferrite de cobalt  $a = 0.8394(2)$  nm.

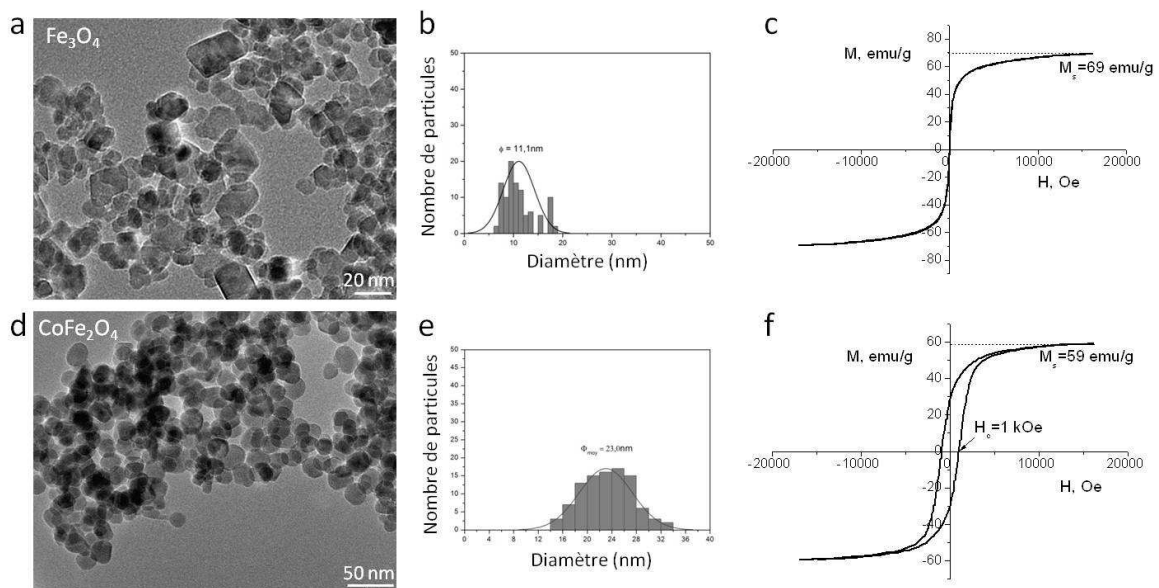


Figure IV. 12. Images de MET, distributions de taille et cycle d'aimantation des nanoparticules de d'oxyde de fer (a, b et c) et de ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (d, e et f) utilisées dans ce travail.  $M_s$  – aimantation de saturation,  $H_c$  – champ coercitif.

Les nanoparticules d'oxyde de fer sont superparamagnétiques à température ambiante, car leur taille est inférieure à 20 nm. Pour cette taille, l'énergie thermique prédomine sur l'anisotropie magnétique des nanoparticules, et en absence d'un champ magnétique externe, l'aimantation est égale à zéro (Figure IV. 12 c). Le champ coercitif  $H_c$  est donc nul. L'aimantation à saturation  $M_s$  pour cet échantillon est de 69 (2) emu/g. Le ferrite de cobalt, dont les tailles de particules sont supérieures à la limite du domaine de superparamagnétisme, a un comportement de monodomaine bloqué. Si cette poudre est mise dans un champ magnétique, elle reste aimantée quand on supprime le champ externe. Ceci est mis en évidence sur le cycle d'aimantation ouvert caractérisé par un champ coercitif d'environ 1 kOe (Figure IV. 12 f). L'aimantation de saturation de ces nanoparticules est d'environ 59(2) emu/g. Suite à l'absence d'aimantation rémanente, les nanoparticules d'oxyde de fer sont supposées avoir des forces d'interactions dipolaires magnétiques moins fortes, que pour  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

#### IV.2.1. Stabilité de suspensions de nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt en présence de *FnHmPhos*

Dans le chapitre II, nous avons montré que les phosphates *F8H2Phos* et *F10H2Phos* peuvent exister dans l'eau sous deux formes différentes, la forme monosodique *FnHmPhos1Na* et la forme bisodique *FnHmPhos2Na*. La solubilité des formes monosodiques est plus faible, et diminue fortement en présence d'électrolytes, comme NaCl. Aussi, les études d'adsorption sur les nanoparticules ont été menées avec les formes bisodiques *F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na*, qui sont dominantes aux pH supérieurs à 7 et à 9, respectivement. Dans ces conditions, les nanoparticules d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt sont chargées négativement. On s'attend à une faible adsorption des phosphates puisqu'ils portent, dans ce domaine de pH, deux charges négatives.

Pour étudier la stabilité, nous avons caractérisé ces nanoparticules en suspension par la diffusion dynamique de la lumière (DLS) couplée avec la mesure du potentiel zêta et par la mesure de leur susceptibilité magnétique en champ alternatif (SM). Nous avons utilisé respectivement un appareil Zetasizer (Malvern, UK) et un appareil DynoMag (Imego, Suède) dont les principes de mesures sont détaillés en annexe.

Pour toutes les mesures de DLS, les concentrations en nanoparticules et en tensioactif sont respectivement de 0.2 mg/mL et de 0.2 mM alors que pour les mesures de SM, les concentrations en nanoparticules et en tensioactif sont respectivement de 2 mg/mL et de 2 mM. Il est nécessaire de diluer les solutions pour les mesures en DLS à cause de l'adsorption de la lumière par des suspensions concentrées de nanoparticules. Dans les deux cas, les suspensions ont été analysées sans filtration, après une agitation manuelle du mélange des composants pendant 5 min.

##### *a) Stabilité en présence de la forme bisodique*

En DLS, le diamètre hydrodynamique  $d_H$  est lié au temps de corrélation  $\tau$  par la relation [136] :

$$d_H = \frac{2k_B T q^2}{3\pi\eta_o} \tau \quad (IV.3)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $q = 4\pi n_o \sin(\varphi/2)/\lambda$  est le vecteur d'onde de diffusion,  $n_o$  l'indice de réfraction du milieu,  $\varphi$  l'angle de diffusion,  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière,  $\eta_o$  la viscosité du milieu.

Les fonctions de corrélation et les distributions de taille obtenues pour des nanoparticules nues d'oxyde de fer à pH9 sont présentées sur la Figure IV. 13. Le diamètre hydrodynamique est d'environ 100 nm, ce qui signifie que les nanoparticules forment des agrégats composées de 10-20 particules élémentaires. Un ajout de 10 mM de NaCl est suffisant pour faire agréger la suspension, ce qui conduit à la formation d'agglomérats micrométriques. On observe que la fonction de corrélation est décalée vers les temps longs.

Quand du tensioactif *F10H2Phos2Na* est ajouté, plus de 50 mM de NaCl sont nécessaires pour observer le même phénomène. La stabilité de la suspension est donc améliorée en présence de tensio-actif comme le montre la Figure IV. 14. La taille des agglomérats devient micrométrique seulement après avoir ajouté 100 mM de NaCl.

Or, nous avons montré dans le chapitre II, que *F10H2Phos2Na* s'organise en bicelles de taille submicrométrique, qui peuvent masquer le signal de DLS des nanoparticules. La mesure de susceptibilité magnétique en champ alternatif, sensible uniquement à l'état d'agrégation des objets magnétiques en suspension est une méthode complémentaire pour caractériser les agrégats.

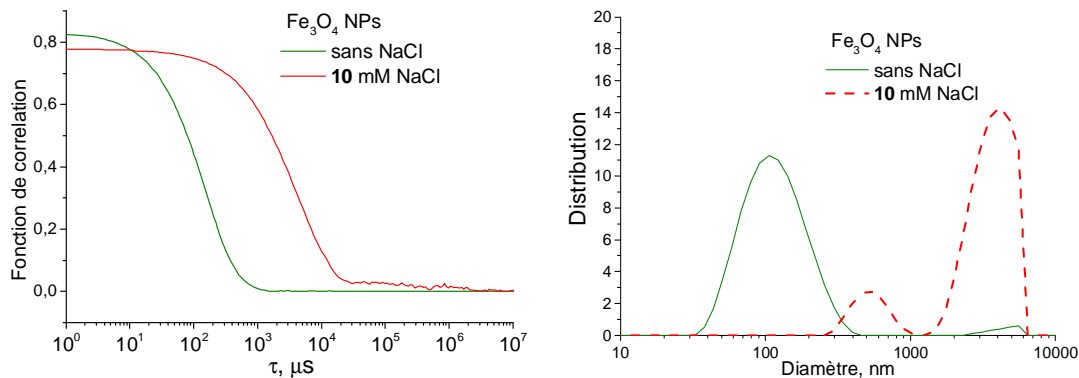


Figure IV. 13. Fonctions de corrélation et distribution de diamètre hydrodynamique de nanoparticules d'oxyde de fer sans et avec 10 mM de NaCl obtenues par DLS. Les résultats d'ajustement pour une concentration de 10 mM de NaCl n'ont pas de signification physique compte tenu de la forme de la fonction de corrélation.

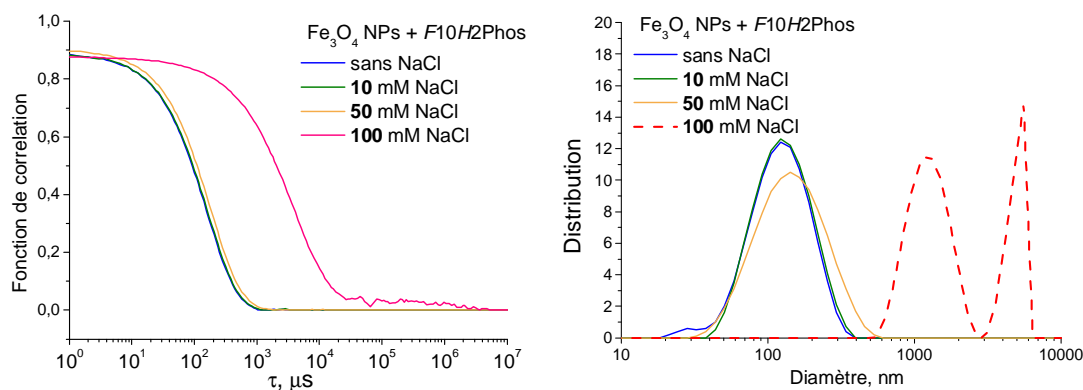


Figure IV. 14. Fonctions de corrélation et distribution de taille hydrodynamique de nanoparticules de magnétite en présence de *F10H2Phos2Na*, avec différentes concentrations de NaCl, obtenues par DLS. Les résultats d'ajustement pour une concentration de 100 mM de NaCl n'ont pas de signification physique compte tenu de la forme de la fonction de corrélation.

Les susceptibilités magnétiques dynamiques sont présentées sur la Figure IV. 15. Pour chaque échantillon, on mesure la susceptibilité dynamique en fonction de la fréquence du champ magnétique. Le temps de relaxation  $\tau$  est inverse de la fréquence de relaxation du champ qui correspond au maximum de la partie imaginaire  $\chi''$  et au point d'inflexion de la partie réelle  $\chi'$ . On obtient un temps  $\tau_B$  caractéristique de la relaxation brownienne de la

suspension magnétique. Le diamètre hydrodynamique  $d_H$  est lié au temps  $\tau_B$  par l'équation [137, 138] :

$$d_H = \sqrt[3]{\frac{2k_B T \tau_B}{\pi \eta_o}} \quad (IV.4)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, T la température absolue,  $\eta_o$  la viscosité du milieu.

En l'absence de NaCl, les nanoparticules nues sont caractérisées par une fréquence de résonance d'environ 1 kHz, ce qui correspond à un diamètre hydrodynamique de 80 nm. Pour la suspension contenant 10 mM de sel, la relaxation a lieu à des fréquences inférieures à 10 Hz, ce qui correspond à des agrégats microscopiques. La taille des agrégats a donc fortement augmenté.

Quand *F10H2Phos2Na* est ajouté, le diamètre hydrodynamique sans NaCl est d'environ 100 nm et augmente jusqu'à 200 nm pour une concentration de NaCl égale à 50 mM. La concentration de 100 mM de NaCl conduit à une précipitation complète de la solution.

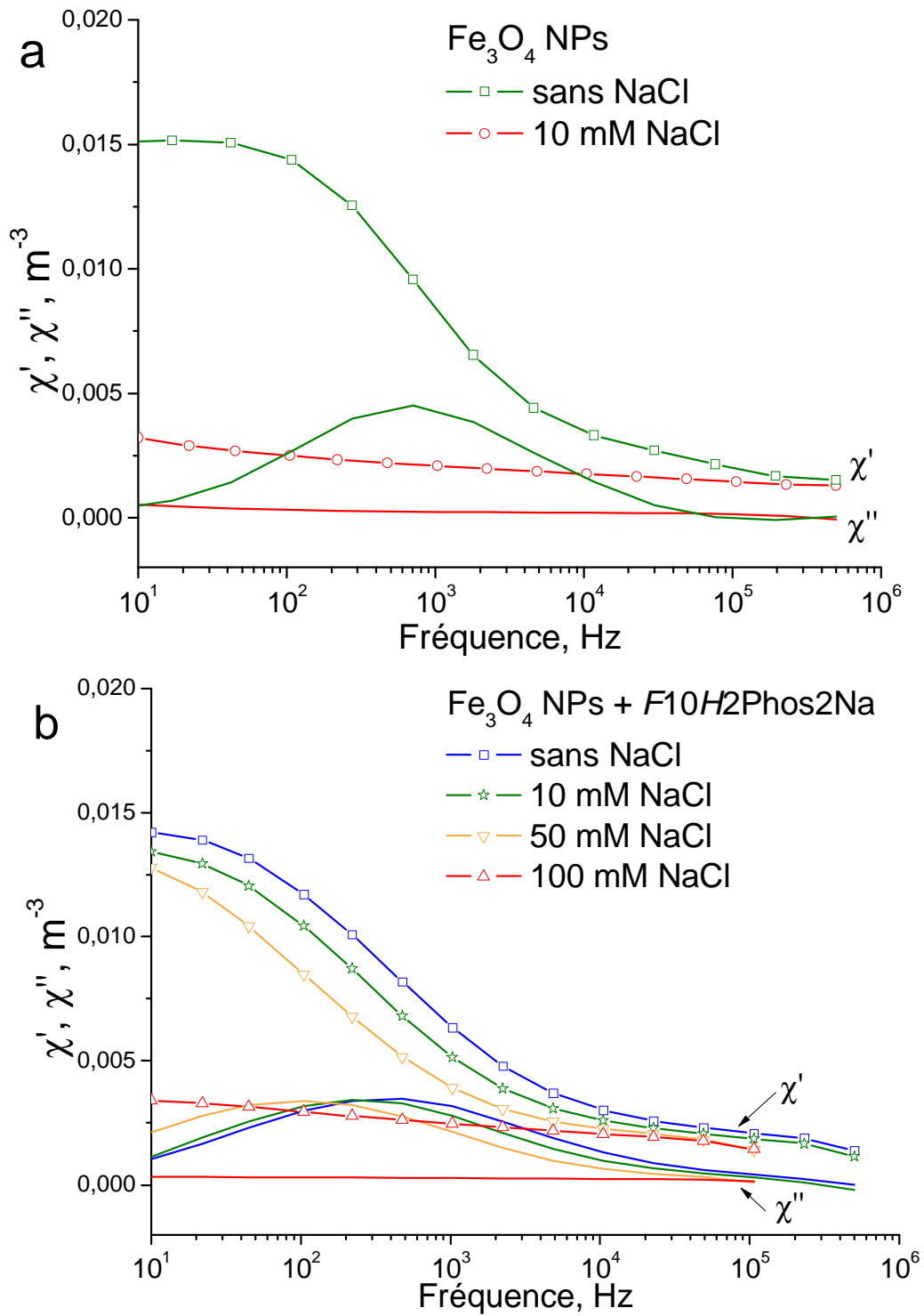


Figure IV. 15. Partie réelle (ligne avec des symboles) et imaginaire (ligne sans symboles) de la susceptibilité magnétique des suspensions de nanoparticules d'oxyde de fer en fonction de la fréquence du champ magnétique, sans (a) et avec (b) des molécules de F10H2Phos2Na. La valeur du pH est d'environ 8.5.

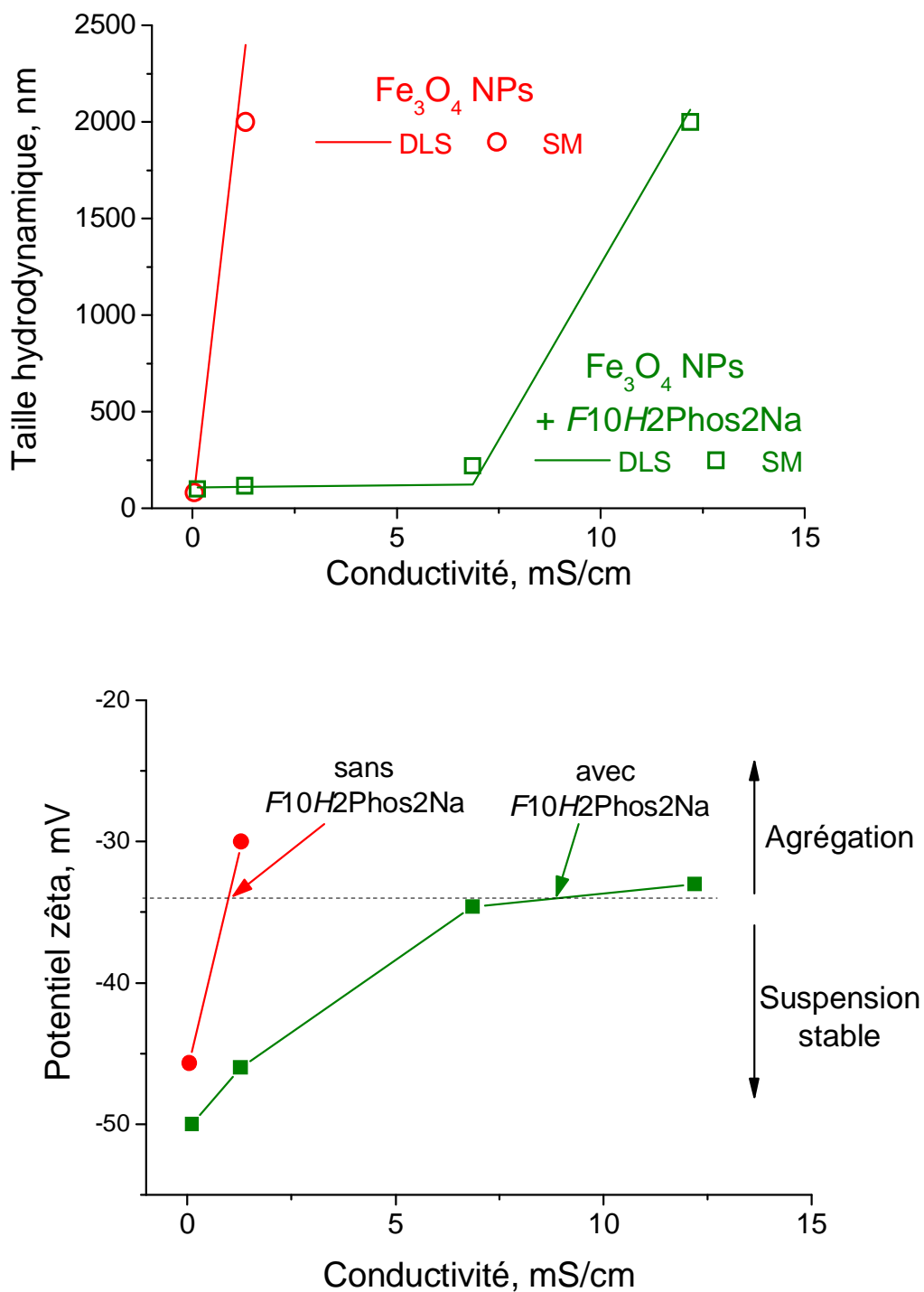


Figure IV. 16. Taille hydrodynamique mesurée par DLS et susceptibilité magnétique (SM) (à gauche) et potentiel zêta (à droite) pour des nanoparticules d'oxyde de fer nues et en présence de F10H2Phos2Na en fonction de la conductivité du milieu. La variation de la conductivité est obtenue par ajout de NaCl

Sur la Figure IV. 16, nous récapitulons les valeurs des diamètres hydrodynamiques obtenues par DLS et par spectroscopie magnétique des suspensions, ainsi que le potentiel zêta des suspensions, en fonction de la conductivité de la solution. La variation de conductivité



reflète la variation de concentration des ions dans la solution. La valeur de la conductivité à laquelle la taille des agrégats devient supérieure au micron est beaucoup plus élevée en présence de *F10H2Phos2Na*. La valeur absolue du potentiel zêta est augmentée. L'agglomération se produit quand les interactions électrostatiques sont écrantées par NaCl, ce qui abaisse la valeur absolue de  $\zeta$ -potentiel en dessous de 30 mV.

### b) Stabilité en fonction du pH

Pour nous, il était intéressant de caractériser l'état des nanoparticules quand *F10H2Phos* est sous la forme peu soluble *F10H2Phos1Na*. A cause de la précipitation du tensioactif quand le pH diminue, on ne peut pas utiliser la DLS. En effet, la présence d'agrégats de molécule masque le signal des nanoparticules. Cependant, la SM qui n'est sensible qu'aux moments magnétiques et ne détecte que l'oxyde, donne l'information désirée.

Les susceptibilités magnétiques dynamiques des suspensions d'oxyde de fer avec *F10H2Phos* mesurées à différent pH, sont présentées sur la Figure IV. 17.

On voit que les suspensions à  $\text{pH} > 7$  ont une fréquence de relaxation d'environ 0.8 kHz ce qui correspond au diamètre hydrodynamique de 100 nm. Bien qu'à pH 8, le composé *F10H2Phos* précipite, ceci n'a pas d'effet important sur la taille des agrégats de nanoparticules magnétiques. A pH 5, on observe une augmentation de la taille des agrégats, c'est-à-dire que les nanoparticules forment un précipité avec *F10H2Phos*. Puisque l'interaction entre le phosphate et les nanoparticules est favorisée à ce pH, on suppose que les nanoparticules se lient aux agrégats de *F10H2Phos*.

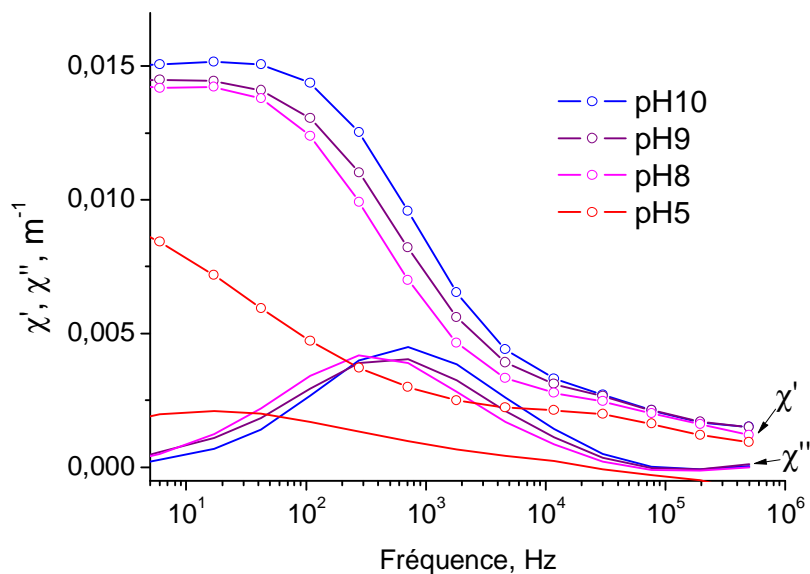


Figure IV. 17. Spectres de susceptibilité magnétique de suspensions de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mélangées avec la solution de *F10H2Phos* à différents pH.

En résumé, nous avons montré que la stabilité colloïdale des nanoparticules d'oxyde de fer est augmentée en présence de molécules *F10H2Phos2Na* dans la solution, car la valeur

absolue du potentiel zêta devient supérieure à 40 mV. Il est nécessaire d'écranter les interactions en augmentant la quantité de NaCl si on veut observer l'agglomération des particules.

#### IV.2.2. Isotherme d'adsorption du *F8H2Phos2Na* sur les nanoparticules de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Les observations consignées dans le paragraphe précédent ne sont pas suffisantes pour déterminer la structure de la couche du tensioactif à la surface de la nanoparticule. Pour mieux décrire l'état de la couche, il faut pouvoir déterminer la quantité de molécules de tensioactif à la surface, et l'état de ces molécules. A cause des difficultés liées à l'agrégation et à la précipitation de *F10H2Phos*, nous n'avons pu effectuer ces expériences que sur la molécule la plus soluble, *F8H2Phos*. De plus, pour les expériences quantitatives, nous avons choisi les nanoparticules les plus homogènes en taille et en composition et les plus stables chimiquement, à savoir le ferrite de cobalt,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Nous avons d'abord déterminé la quantité de molécules adsorbées sur les nanoparticules [139]. L'adsorption  $\Gamma$  caractérise la partition des molécules entre la surface des nanoparticules et le volume de la solution (Figure IV. 18). Elle dépend de la concentration, de la force ionique et du pH de la solution. Nous avons choisi d'exprimer la valeur de  $\Gamma$  en nombre de moles par unité de surface, ce qui permet de comparer l'adsorption des molécules sur les nanoparticules avec celle obtenue à l'interface air-eau.

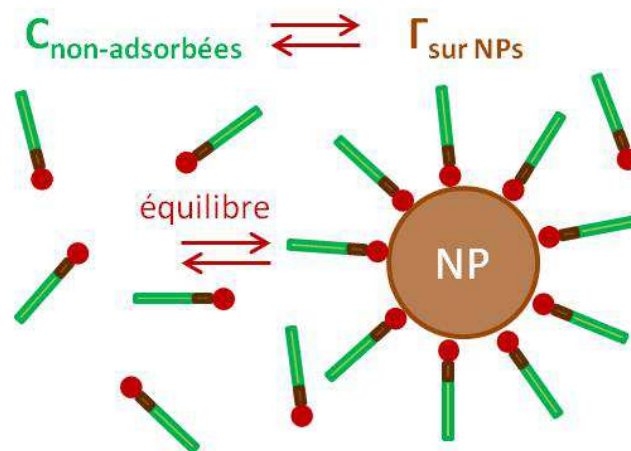


Figure IV. 18. Présentation de l'adsorption comme un équilibre entre les molécules dans le milieu et à la surface de nanoparticules.

Plusieurs mélanges d'une solution de *F8H2Phos* et d'une suspension de nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ont été préparés. La concentration de la molécule varie de 0.05 mM à 1.5 mM et la concentration de nanoparticules est constante et égale à 1 mg/ml. Après un jour d'agitation à pH8.5, les nanoparticules ont été séparées par un aimant, séchées sous vide à 50°C pendant une nuit et analysées par analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse chimique du phosphate dans les surnageants a été effectuée par une méthode chimique complémentaire, la spectroscopie d'émission atomique avec une atomisation par torche à plasma (ICP-AES), à l'ECPM par Anne Boos et Pascale Ronot.

Les résultats d'ATG sont présentés sur la Figure IV. 19. On voit que la perte de masse augmente avec la concentration de molécules. Nous avons attribué la perte de masse dans la région 200-430°C à la décomposition et l'élimination des molécules  $F8H2Phos$ . Le résidu à 430°C correspond à la partie inorganique.

Les valeurs d'adsorption  $\Gamma$  ont été calculées en supposant des nanoparticules sphériques et monodisperses recouvertes d'une couche homogène de molécules. On peut écrire :

$$\Gamma = \frac{n_{F8H2Phos}}{S_{NPs}} = \frac{m_{F8H2Phos}/M_{F8H2Phos}}{m_{NPs} * S_{NPs}/m_{NPs}} = \frac{\psi_{F8H2Phos}}{100 - \psi_{F8H2Phos}} * \frac{\rho R}{3 M_{F8H2Phos}} \quad (IV. 3)$$

où  $\psi_{F8H2Phos}$  est le pourcentage massique de molécules,  $\rho = 5,3 \text{ g/cm}^3$  la masse volumique de  $CoFe_2O_4$ ,  $R=11.5 \text{ nm}$  le rayon moyen des nanoparticules d'oxyde,  $M_{F8H2Phos}$  la masse molaire (544 g/mol).

Pour relier les valeurs de l'adsorption aux dimensions des molécules, nous avons calculé le taux de la couverture de la surface des nanoparticules :

$$tx = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} * 100\% \quad (IV. 4)$$

où  $\Gamma_{max}=1.8*10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  est l'adsorption maximale à l'interface air-eau.

Pour calculer la concentration des molécules non-greffées (ou « libres ») dans la solution, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$C_{F8H2Phos}^{libre} = C_{F8H2Phos} - \frac{C_{NPs} * \psi_{F8H2Phos}}{100\% * M_{F8H2Phos}} \quad (IV. 5)$$

Les valeurs calculées de l'adsorption sur les nanoparticules et du taux de couverture de la surface sont résumées dans le Tableau IV. 1.

*Tableau IV. 1. Perte de masse à 430°C mesurée par ATG (dans l'air), pourcentage massique de molécule adsorbée, adsorption  $\Gamma$  de molécules  $F8H2Phos$  et taux de couverture de surface  $tx$  sur les nanoparticules de ferrite de cobalt pour différentes concentrations  $C_{F8H2Phos}$  de molécules dans la solution. La concentration de  $CoFe_2O_4$  est égale à 1 mg/ml.*

$C_{F8H2Phos}$ , mM	Masse par ATG à 430°C, %	$C_{F8H2Phos}^{libre}$ , mM	$\psi_{F8H2Phos}$ , %	$\Gamma*10^{10}$ , mol/cm <sup>2</sup>	tx, %
1.5	90.26	0.997	5.1	2.2	122
1	90.73	0.547	4.6	2	111
0.5	93.8	0.363	1.6	0.65	36
0.25	94.55	0.187	0.8	0.3	17
0.1	95.02	0.083	0.35	0.14	7
0.05	95.17	0.047	0.2	0.08	4

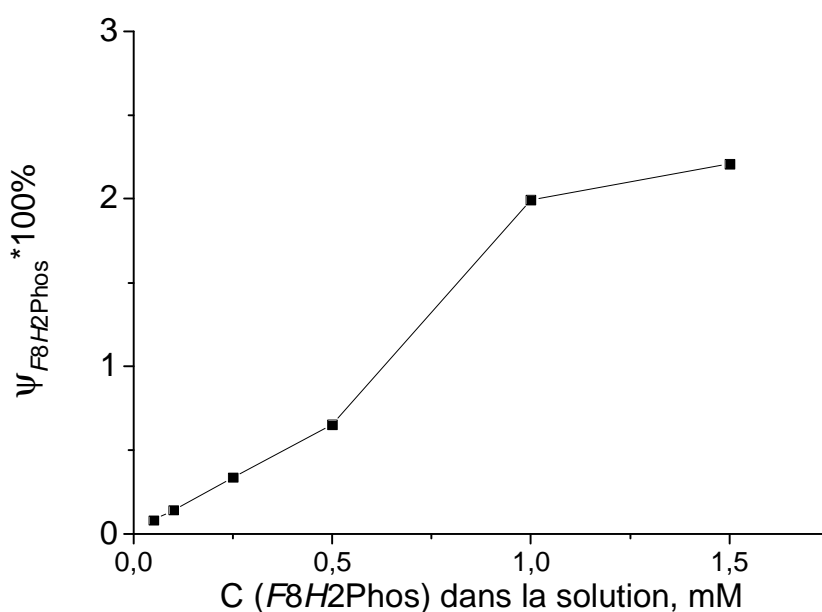
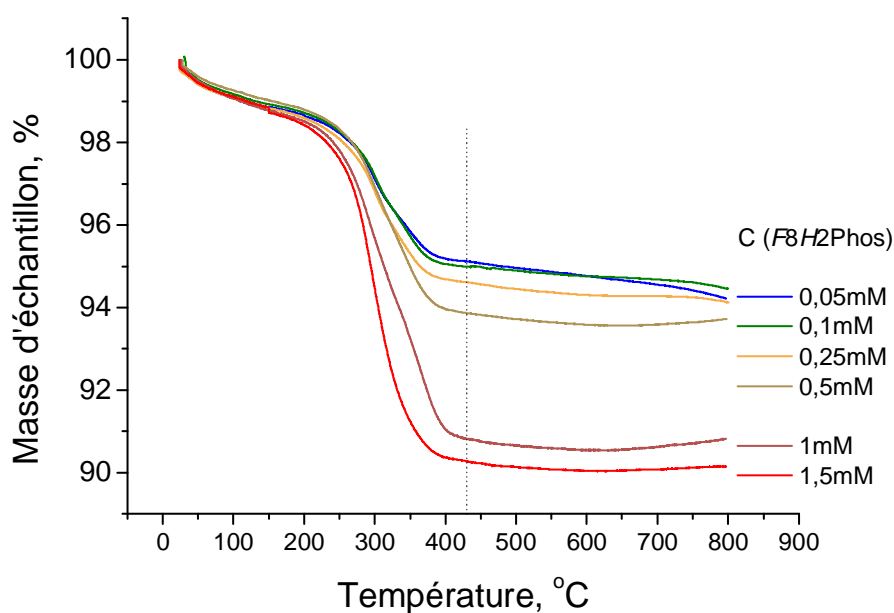


Figure IV. 19. a) Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) sous air des nanoparticules  $CoFe_2O_4$  greffées avec F8H2Phos pour des concentrations de molécule allant de 0,05 mM à 1,5 mM. b) Pourcentage massique  $\psi$  d'organique calculée à partir de l'ATG en fonction de la concentration de la molécule restant en solution.

Les valeurs de taux de couverture de surface sont entachées d'erreur, car la valeur d'adsorption  $\Gamma_{max}$  calculée pour l'interface air-eau (chapitre II) dépend beaucoup du pH et de la force ionique de la solution.

Nous avons utilisé l'ICP-AES comme une technique alternative pour déterminer la concentration de molécules non-greffées dans les surnageants par l'analyse du phosphore. L'atomisation a été effectuée à pH basique pour éviter la précipitation des molécules (la

minéralisation traditionnelle par un acide concentré a échoué à cause de la résistance chimique de *F8H2Phos*). Les concentrations obtenues (Tableau IV. 2) sont proches, mais différentes de celles calculées à partir de l'ATG. On attribue cette différence aux erreurs expérimentales qui peuvent s'accumuler durant les différentes étapes du greffage (erreurs de concentration de nanoparticules ou de molécules pendant le prélèvement, adsorption du tensioactif aux parois des récipients etc.). C'est pourquoi, nous considérons les résultats d'ATG comme plus fiables.

Tableau IV. 2. Résultats d'analyses de la concentration de *F8H2Phos* dans les surnageants calculés à partir des analyses du phosphore par ICP-AES et ATG

C( <i>F8H2Phos</i> ) totale, mM	Analyse de surnageants par ICP-AES		Calcul à partir de l'ATG
	C(P), mg/kg	C( <i>F8H2Phos</i> ), mM	C( <i>F8H2Phos</i> ), mM
0.2	3.87±0.02	0.125	0.17
1	23.27±0.01	0.75	0.53
1.5	35.39±0.01	1.14	0.98

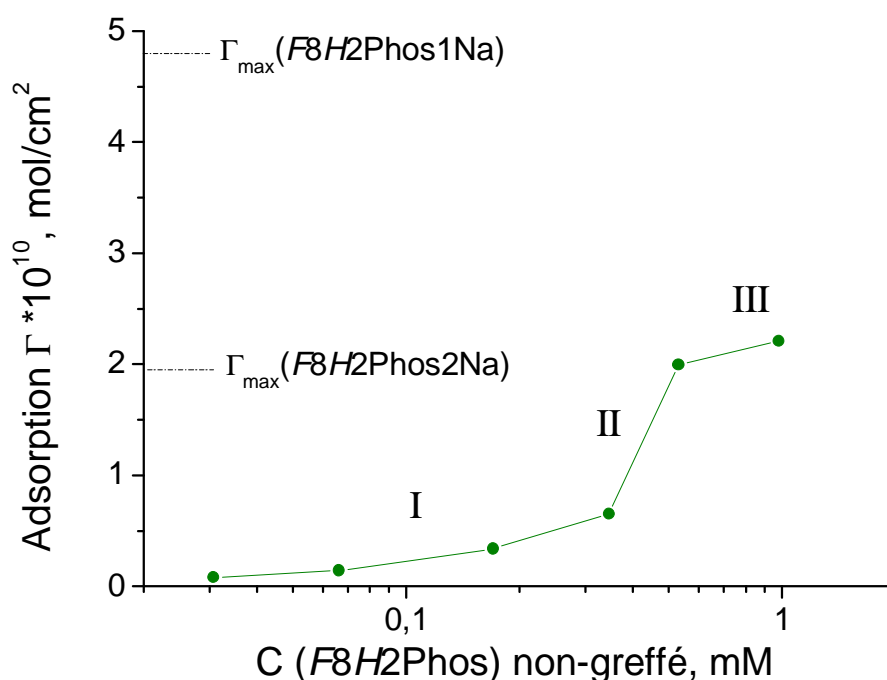


Figure IV. 20. Adsorption de molécules *F8H2Phos* sur les nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calculée à partir des résultats d'ATG en fonction de la concentration de molécules dans la solution.

A partir des résultats d'ATG, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption des molécules *F8H2Phos* à la surface des nanoparticules  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Figure IV. 20). En coordonnées logarithmiques (en concentration), cette isotherme possède une forme en S qui est généralement attribuée à une adsorption non-spécifique des tensioactifs. Dans ce cas, les molécules doivent franchir une barrière électrostatique pour s'adsorber à la surface [108,

139]. Si on reprend l'interprétation de Somasundaran et al. [139, 140] pour des tensioactifs à chaîne hydrogénée, l'isotherme peut être séparée en trois parties :

- dans la partie I de cette courbe, la couche adsorbée est constituée de molécules isolées qui sont souvent parallèles à la surface. A cause de la répulsion entre la surface et les molécules, une augmentation de la concentration de molécules dans l'eau conduit à une faible augmentation de l'adsorption.

- le début de la partie II de l'isotherme correspond au moment où la surface est complètement couverte par les molécules, mais celles-ci ne sont pas orientées régulièrement et la couche n'a pas atteint la densité maximale. Les chaînes non-polaires adsorbées en surface et exposées vers l'eau diminuent la charge de surface. La barrière électrostatique que de nouvelles molécules doivent franchir pour être adsorbées est diminuée. Ceci produit une augmentation significative de l'adsorption. A cause des interactions hydrophobes entre les chaînes, les molécules adsorbées s'organisent dans des agrégats appelées « héli-micelles ».

- la partie III correspond à un état proche de la saturation de l'adsorption. Différentes structures de cette couche ont été proposées. Dans notre cas, l'adsorption se sature à un niveau proche de l'adsorption maximale  $\Gamma_{\max}$  observée pour *F8H2Phos2Na* à l'interface air-eau. Pour mieux comprendre la structure de cette monocouche, nous avons procédé à une étude par spectroscopie infrarouge des nanoparticules greffées.

#### **IV.2.3. Caractérisation du greffage de *F8H2Phos* sur les nanoparticules de ferrite de cobalt par spectroscopie infrarouge**

Les spectres infrarouges (IR) des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  greffées avec des chaînes *F8H2Phos* ont été obtenus sur des poudres. Les poudres ont été préparées en suivant le même protocole que pour les analyses thermogravimétriques.

Tout d'abord, nous avons enregistré les spectres des trois formes différentes de *F8H2Phos* à l'état solide : la forme acide avec  $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ , la forme monosodique  $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})(\text{O}^-\text{Na}^+)$ , et la forme bisodique  $\text{R}_f(\text{CH}_2)_2\text{OP}(\text{O})(\text{O}^-\text{Na}^+)_2$ , ou  $\text{R}_f=\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7$ . Nous avons comparé ces spectres à celui de l'alcool correspondant, *F8H2OH* (Figure IV. 21). La région choisie sur le graphique est celle de l'adsorption caractéristique des chaînes fluorées et des groupes phosphates. Les bandes les plus intenses de 1250 à 1150  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations C-F dans les chaînes fluorées et leur position dépend beaucoup de la longueur et de l'environnement des chaînes [141]. On voit que la position et la forme de ces bandes sont similaires pour les quatre molécules. Une bande attribuée à la vibration  $\nu(\text{C}-\text{O})$  autour de 1113  $\text{cm}^{-1}$  est présente sur les quatre spectres [142, 143]. Les bandes dans la région 1100-950  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la tête phosphate [144] et ne sont pas présentes sur les spectres de la forme *F8H2OH*. La bande P-O-C est toujours visible, mais se décale de 1057 à 1067  $\text{cm}^{-1}$  pour la forme acide du phosphate. La bande P-O-H se situe à 1021  $\text{cm}^{-1}$  [145]. La bande P=O à 1230  $\text{cm}^{-1}$  est observée dans le spectre de *F8H2Phos2Na* [143]. On ne voit pas cette bande dans le cas de l'acide probablement à cause des liaisons hydrogènes auxquelles elle participe. L'attribution et les positions des bandes sont résumées dans le Tableau IV. 3.

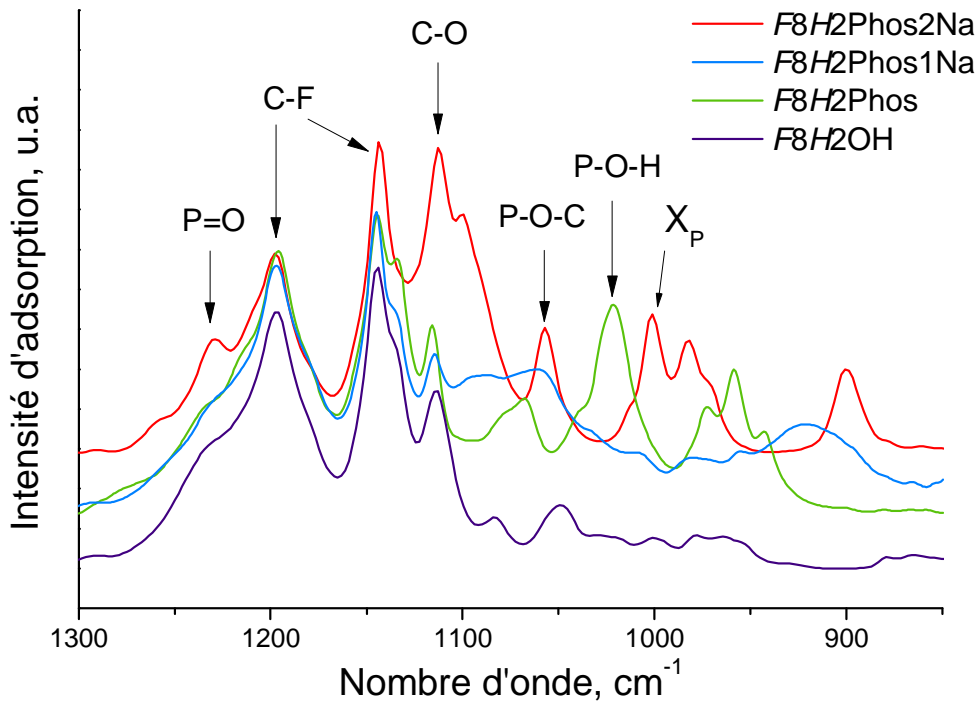


Figure IV. 21 Spectre d'adsorption IR des molécules semi-fluorées sous ses trois formes : *F8H2Phos*, *F8H2Phos1Na* et *F8H2Phos2Na* et de l'alcool correspondant *F8H2OH*.

Tableau IV. 3. Position des bandes infrarouges du tensioactif *F8H2Phos* à l'état solide sous trois formes d'ionisation et greffés sur les nanoparticules de ferrite de cobalt.

Bande	<i>F8H2Phos2Na</i>	<i>F8H2Phos1Na</i>	<i>F8H2Phos</i>	NPs+ <i>F8H2Phos2Na</i>
P=O	1230 cm <sup>-1</sup>	1229 cm <sup>-1</sup>	-	1247 cm <sup>-1</sup>
C-F	1197 cm <sup>-1</sup> 1145 cm <sup>-1</sup>	1197 cm <sup>-1</sup> 1145 cm <sup>-1</sup>	1197 cm <sup>-1</sup> 1145 cm <sup>-1</sup>	1216 cm <sup>-1</sup> , 1206 cm <sup>-1</sup> 1148 cm <sup>-1</sup>
C-O	1113 cm <sup>-1</sup>	1115 cm <sup>-1</sup>	1115 cm <sup>-1</sup>	1113 cm <sup>-1</sup>
P-O-C	1057 cm <sup>-1</sup>	1061 cm <sup>-1</sup>	1067 cm <sup>-1</sup>	1074 cm <sup>-1</sup>
P-O-H	-	-	1021 cm <sup>-1</sup>	-
P-O-Fe	-	-	-	1028 cm <sup>-1</sup>
X <sub>p</sub>	1000 cm <sup>-1</sup> 980 cm <sup>-1</sup>	1008 cm <sup>-1</sup> 977 cm <sup>-1</sup>	950 cm <sup>-1</sup> 970 cm <sup>-1</sup>	dépend de la concentration

Les spectres infrarouges des nanoparticules de ferrite de cobalt greffées avec *F8H2Phos* à pH8.5 sont présentés sur la Figure IV. 22 pour des concentrations de molécules dans la solution initiale allant de 0.05 à 1.5 mM (Tableau IV. 1). Des bandes d'adsorption proches de celles des phosphates sont observées, mais les intensités et les positions des bandes sont différentes à cause de l'interaction entre la molécule et la surface. La bande P=O est très

intense et décalée vers les grands nombres d'onde. Comme dans le cas de l'acide *F8H2Phos*, la bande P-O-C se trouve près de  $1070\text{ cm}^{-1}$  et une bande apparaît à  $1028\text{ cm}^{-1}$  près de la bande P-O-H du *F8H2Phos*. Comme les têtes phosphates sont ionisées à pH 8.5 (pH auquel les expériences d'adsorption ont été effectuées), on attribue la bande à  $1028\text{ cm}^{-1}$  à une vibration P-O-Fe par analogie avec la vibration P-O-H. Les bandes non-caractéristiques des phosphates autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , dénommées  $X_P$ , sont sensibles non seulement au pH mais aussi à l'état d'hydratation de la poudre. On peut dire qu'avec l'augmentation de la concentration de molécules et par voie de conséquence avec l'augmentation de la quantité du tensioactif sur les nanoparticules, les bandes  $X_P$  se décalent vers les nombres d'onde plus élevés et se rapprochent des bandes  $X_P$  de *F8H2Phos2Na*. Ceci peut signifier la présence dans la couche adsorbée de molécules avec les têtes phosphates non-greffées. Comme le potentiel zêta de nanoparticules greffées est fortement négatif, on peut supposer que les groupes phosphates non-greffés sont exposés vers l'eau. Les positions des bandes sont résumées dans le Tableau IV. 3

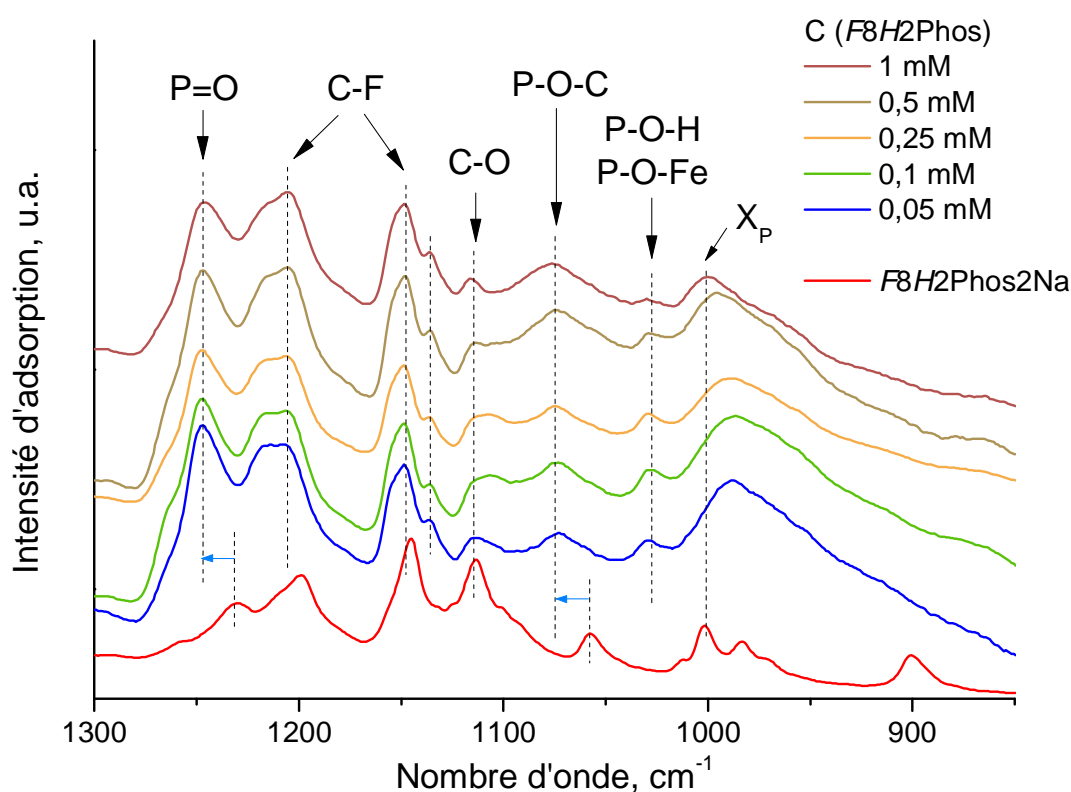
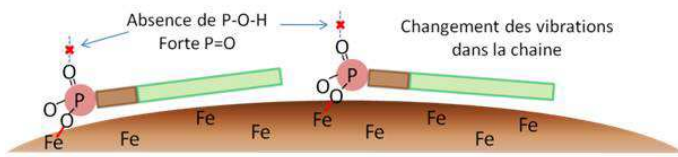


Figure IV. 22. Spectres infrarouges de nanoparticules de ferrite de cobalt greffées avec le *F8H2Phos* à pH 8.5 en comparaison avec le spectre du *F8H2Phos2Na* au même pH.



### Adsorption (faible concentration)



### Adsorption maximale

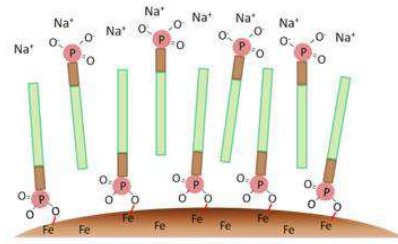


Figure IV. 23. Schéma d'adsorption des molécules  $F8H2Phos2Na$  à la surface des nanoparticules de  $CoFe_2O_4$  à faible et forte concentration

#### IV.2.4. Conclusion

Notre vision de l'adsorption de molécules  $F8H2Phos2Na$  sur les nanoparticules de ferrite de cobalt est présentée sur la Figure IV. 23. Les premières molécules se mettent horizontalement à la surface grâce à l'interaction chimique de la tête phosphate avec le fer et le cobalt et grâce aux interactions hydrophobes de la chaîne semi-fluorée. Dans cette conformation, les bandes de la chaîne sont décalées et moins intenses. Par contre, la vibration  $P=O$  est favorisée par l'absence des liaisons H (en comparaison avec  $F8H2Phos$ ). Pendant la saturation de la surface de l'oxyde, les molécules s'orientent verticalement et forment une couche avec deux orientations possibles pour les molécules – la tête vers l'oxyde de fer ou la tête vers l'extérieur. La présence des têtes phosphates non-greffées orientées vers l'extérieur explique le potentiel zêta plus négatif des nanoparticules greffées par rapport à celui des nanoparticules nues.

### IV.3. Stabilisation de microbulles par des nanoparticules

Dans cette section, nous allons présenter les travaux que nous avons effectués sur la stabilisation de bulles par des nanoparticules d'oxyde de fer ou de  $CoFe_2O_4$  greffées avec les tensioactifs  $F8H2Phos$  ou  $F10H2Phos$ . En absence de tensioactifs, les nanoparticules utilisées ne stabilisent pas de bulles, et se trouvent, suivant le pH et la force ionique, soit sous forme d'une suspension stable, soit sous forme d'un précipité. Lorsqu'un tensioactif est ajouté, une partie des molécules se greffent sur les nanoparticules; l'autre partie reste en solution et peut jouer un rôle dans la création et la stabilisation de bulles.

Nous avons montré dans le chapitre III, que les bulles obtenues avec  $F8H2Phos$  ont un temps de vie de quelques minutes, et qu'elles sont stabilisées par la forme monosodique  $F8H2Phos1Na$  qui forme une couche élastique à la paroi. La forme bisodique favorise la création de bulles, mais n'apporte pas de stabilité. Le pH optimal pour l'élaboration des bulles de  $F8H2Phos$  est d'environ 8 correspondant à la coexistence de deux formes.

Les bulles stabilisées par  $F10H2Phos$  ont une durée de vie plus longue, allant de quelques heures à quelques jours, grâce à la capacité de la forme monosodique

*F10H2Phos1Na* de former des monocouches élastiques en étirement, comme en cisaillement. Le pH optimal de l'élaboration de bulles avec *F10H2Phos* est d'environ 9.

Quand des nanoparticules sont présentes, deux situations sont possibles (Figure IV. 24). Dans le cas où le tensioactif ne stabilise pas les bulles à long terme, la stabilisation des bulles peut être améliorée par les nanoparticules adsorbées à leur surface. Si le tensioactif seul est capable de stabiliser les bulles, on peut avoir des bulles possédant trois types de paroi :

- tensioactif seul,
- nanoparticules seules,
- couche mixte de nanoparticules et de tensioactif.

Nous allons commencer par présenter les propriétés des bulles stabilisées par *F8H2Phos* et par des nanoparticules de ferrite de cobalt. Ensuite, nous allons étudier des bulles stabilisées par des nanoparticules d'oxyde de fer et par des molécules de tensioactif *F10H2Phos*, ce dernier étant un agent efficace pour la stabilisation de bulles.

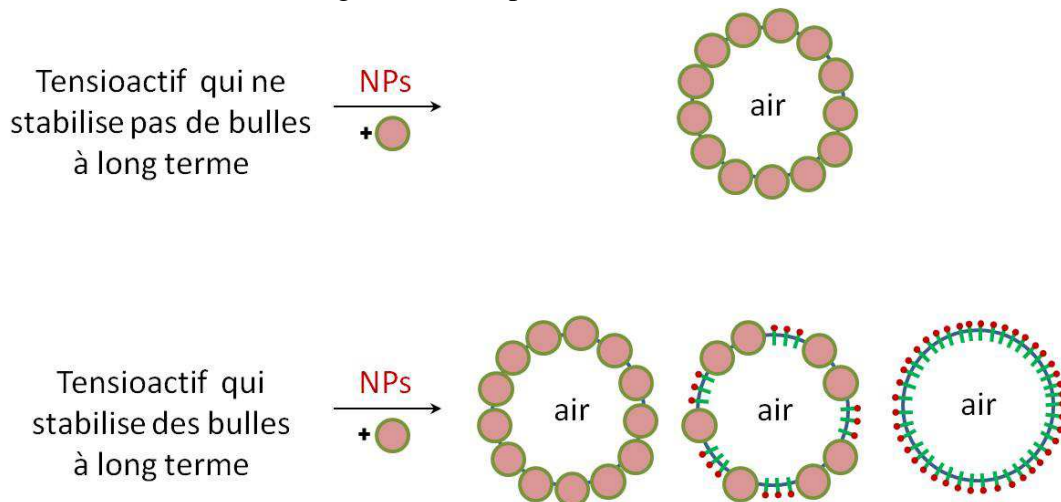


Figure IV. 24. Schéma montrant les types de bulles possibles en fonction de la capacité du tensioactif à stabiliser les bulles.

#### IV.3.1. Microbulles de *F8H2Phos* et de nanoparticules de ferrite de cobalt

Toutes les suspensions étudiées ont une concentration en ferrite de cobalt de 1 mg/ml. Trois suspensions ont été soumises à une agitation avec la turbine UltraTurrax:

- une suspension de nanoparticules nues à pH8.5,
- une suspension de nanoparticules et de *F8H2Phos1Na* de concentration 2 mM
- une suspension de nanoparticules et de *F8H2Phos2Na* de 2 mM.

Ces concentrations en nanoparticules et en tensioactifs correspondent à la partie III de l'isotherme d'adsorption de la Figure IV. 20, c'est-à-dire aux conditions dans lesquelles l'adsorption de molécules à la surface des nanoparticules est maximale.

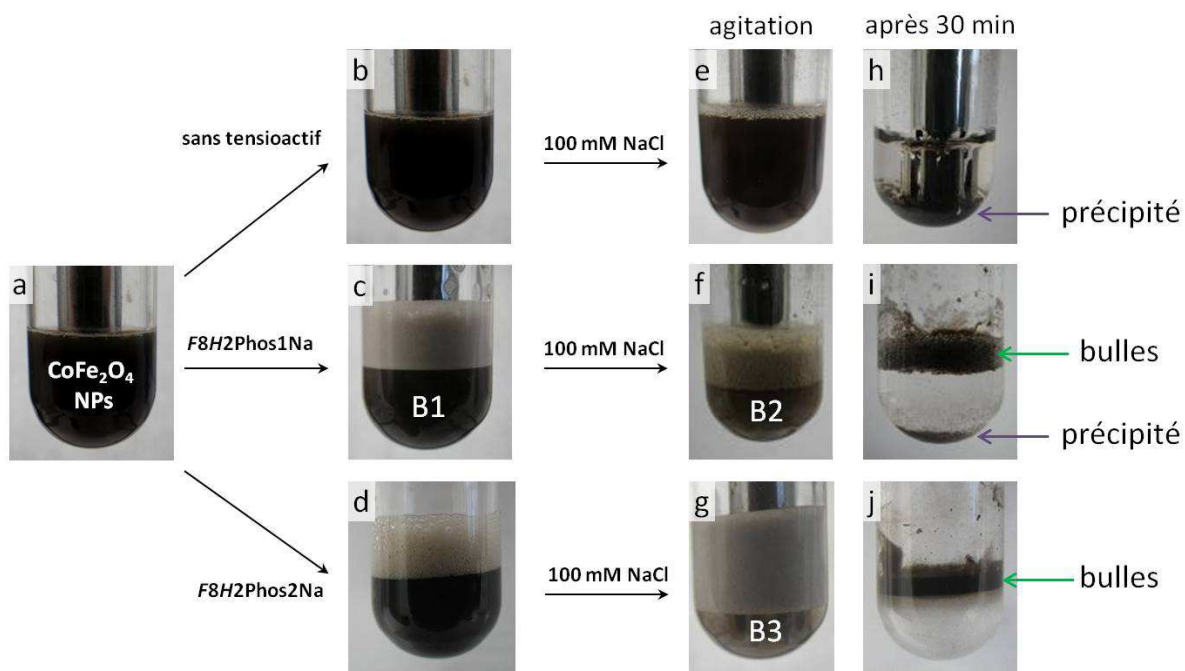


Figure IV. 25. Schéma des expériences pour obtenir des bulles stabilisées par F8H2Phos et des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Tubes dans lesquels sont produites des bulles par agitation avec la turbine Ultraturrax. Les échantillons B1, B2 et B3 ont été étudiés par microscopie optique.

Le résultat de l'agitation de ces solutions apparaît sur la Figure IV. 25. La couleur brune des solutions est due aux nanoparticules. Le premier résultat important est qu'en l'absence de tensioactif, aucune bulle ne se forme.

Avec F8H2Phos1Na (Figure IV. 25c), les microbulles ont les mêmes caractéristiques que celles obtenues avec une solution sans nanoparticules : elles ont une paroi lisse et non-colorée, et elles disparaissent après 5-10 minutes suite au murissement d'Ostwald. Une image de cet échantillon, qu'on appelle B1 est présentée sur la Figure IV. 26. On peut conclure que dans ces conditions, les nanoparticules restent en suspension sans s'adsorber sur les microbulles. Ceci peut être dû à la répulsion électrostatique entre les nanoparticules et la surface de la microbulle, car les deux sont chargées négativement. Pour diminuer les forces électrostatiques, nous avons augmenté la force ionique de la solution par ajout de NaCl. Dans ces conditions, les particules n'apportent pas d'amélioration à la stabilisation des bulles. Dans la solution sur la Figure IV. 25d (tensioactif F8H2Phos2Na), seule une mousse, qui est composée de bulles macroscopiques, est observée.

Nous avons montré précédemment que la suspension de nanoparticules nues est déstabilisée à pH8.5 par un ajout de NaCl de concentration 10 mM et qu'en présence de tensioactif, il est nécessaire d'ajouter 100 mM de NaCl. Nous avons donc soumis les solutions précédentes modifiées par l'ajout de différentes concentrations de NaCl, à l'Ultraturrax. Pour des concentrations de NaCl inférieures à 100 mM, les résultats obtenus sont semblables aux résultats précédents. Pour 100 mM, les bulles stabilisées par les nanoparticules montent vers la surface et forment une couche brune. Dans le cas de la solution contenant F8H2Phos1Na, des bulles sont stabilisées (on appelle cet échantillon B2), mais elles se dégonflent au bout de

5 min. De plus, un précipité apparaît au fond du tube. Dans le cas de *F8H2Phos2Na* avec 100 mM de NaCl (échantillon B3), les bulles obtenues sont stables pendant au moins une semaine.

Nous avons prélevé des échantillons de bulles dans les tubes B2 et B3, et nous les avons

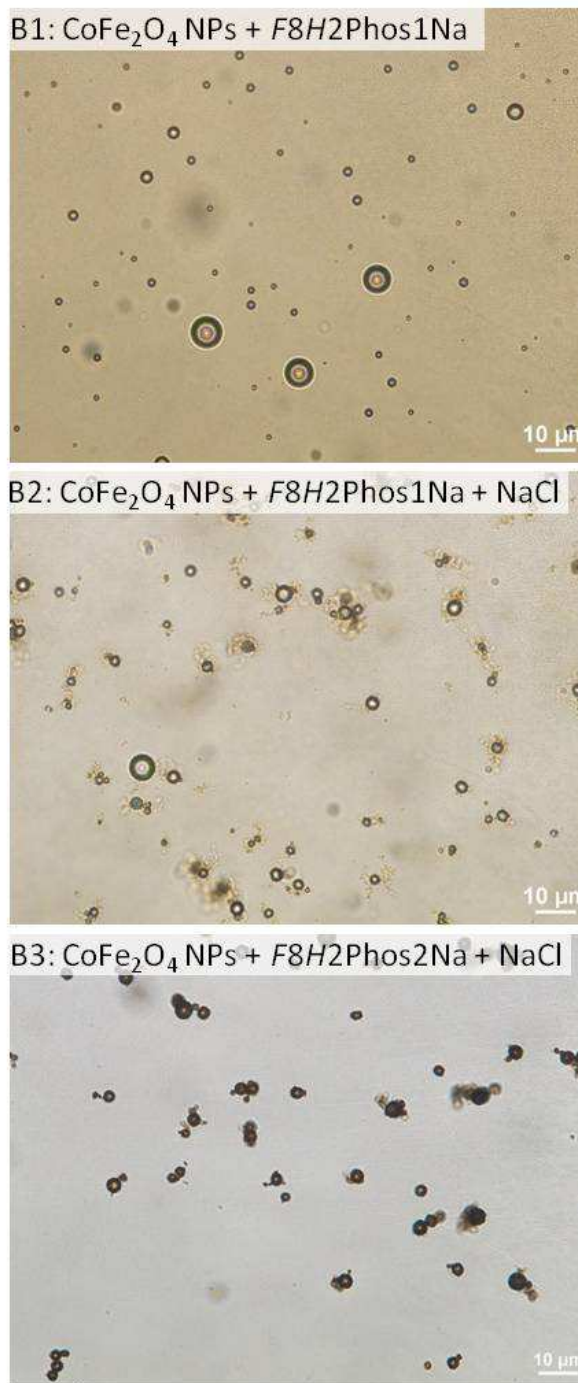


Figure IV. 26. Images microscopiques de bulles dans les solutions des nanoparticules (NPs) de  $CoFe_2O_4$  et *F8H2Phos*.

nanoparticules présentes dans la mousse, ces prélèvements ont été effectués 30 min après l'agitation.

observés avec un microscope optique. Les images obtenues juste après le prélèvement sont présentées dans la Figure IV. 26.

Dans le cas de *F8H2Phos1Na* (échantillon B2), on observe à la paroi des bulles, des agrégats de nanoparticules et de tensioactif. Ceci s'explique par la faible solubilité de *F8H2Phos1Na* en présence du sel et par la déstabilisation de la suspension de nanoparticules pour cette concentration de sel. Les bulles emprisonnées dans les agrégats de nanoparticules ont la même stabilité que celles obtenues pour *F8H2Phos1Na*, que ce soit sans ou avec NaCl. Ceci montre que les nanoparticules dans cette configuration n'apportent pas de propriétés mécaniques supplémentaires permettant d'éviter le dégonflement.

Dans le cas de *F8H2Phos2Na* (échantillon B3), les bulles sont couvertes d'une paroi de nanoparticules homogène et brune. On voit que le fond de l'image est clair ce qui indique l'absence de nanoparticules dans l'eau. Progressivement, les bulles s'agrègent entre elles, cela est dû vraisemblablement aux interactions dipolaires entre les nanoparticules magnétiques. La stabilité de ces bulles est très élevée: aucun changement de taille n'a été observé après un mois de stockage des bulles à la température ambiante.

Pour savoir si les bulles obtenues avec *F8H2Phos2Na* (échantillon B3) ont gardé leurs propriétés acoustiques, les bulles ont été prélevées et injectées dans la cellule acoustique et les spectres d'atténuation ont été mesurés. Pour s'affranchir de grosses bulles sans

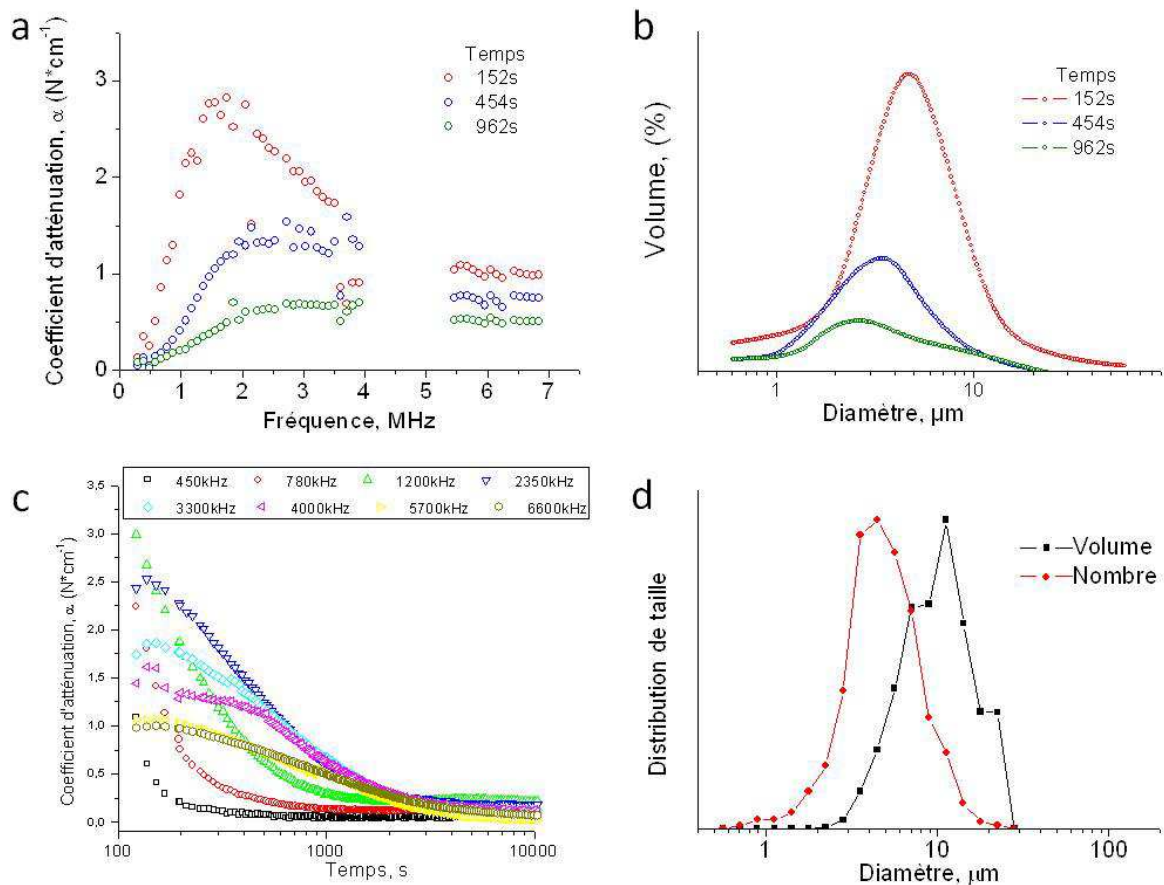


Figure IV. 27. Caractérisation des bulles obtenues avec  $F8H2Phos2Na$  et les nanoparticules de ferrite de cobalt (échantillon B3) : a) courbes d'adsorption acoustique ; b) distribution de taille de ces bulles calculées dans le modèle de bulle à paroi fine ; c) coefficient d'atténuation pour les bulles à différentes fréquences en fonction du temps. Les fréquences caractéristiques  $f_0$  (équation III.4) correspondent aux valeurs de diamètre de bulles ci-dessous : 13.3 $\mu m$  (450kHz), 8 $\mu m$  (780kHz), 5 $\mu m$  (1200kHz), 2.5 $\mu m$  (2400kHz), 1.8 $\mu m$  (3300kHz), 1.04 $\mu m$  (5700kHz), 0.9 $\mu m$  (6600kHz) ; d) distribution de taille des bulles calculée par traitement des images obtenues en microscopie optique.

Les résultats de mesure d'adsorption des microbulles sont présentés sur la Figure IV. 27a. On voit que contrairement aux bulles obtenues dans la solution de  $F10H2Phos1Na$  (Figure III.13), la courbe d'adsorption a un maximum bien défini autour de 2 MHz, qui se décale vers 3 MHz après 10 minutes. Le calcul des tailles avec le modèle des bulles à paroi fine donne les distributions présentées sur la Figure IV. 27b. Le maximum de la distribution initiale se situe autour de 5  $\mu m$  et il se décale vers 2-3  $\mu m$  après 10 minutes. L'intensité d'adsorption baisse avec le temps (Figure IV. 27c). Comme la microscopie optique confirme que ces bulles sont stables, on peut en déduire que soit elles flottent à la surface dans la cellule acoustique, soit elles sont attirées et détruites par l'agitateur magnétique. La comparaison de la distribution initiale avec celle obtenue par microscopie optique (Figure IV. 27d) montre que la taille calculée par mesure acoustique est légèrement inférieure. On peut supposer, que le déplacement vers la surface des bulles de taille supérieure à 10  $\mu m$ , qui sont présentes initialement dans l'échantillon, est suffisamment rapide pour qu'elles disparaissent de la

cellule acoustique pendant les premières minutes de la mesure. Une autre explication possible est l'influence de la paroi sur la fréquence caractéristique de la bulle, ce qui est observé pour des capsules à paroi de polymères [6].

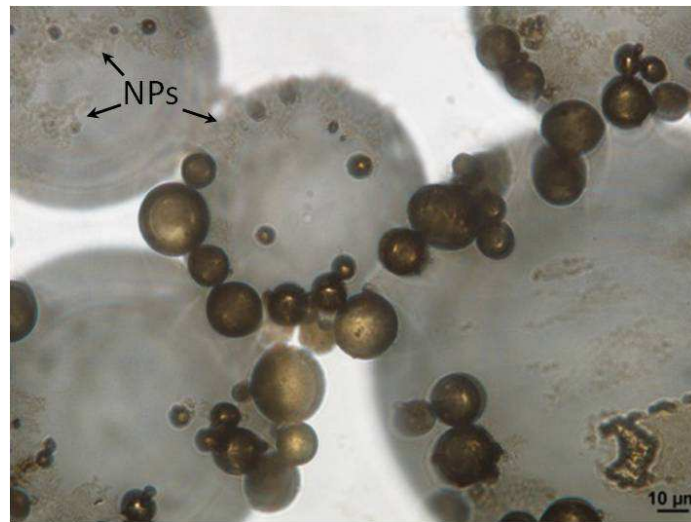


Figure IV. 28. Image en microscopie optique de la mousse contenant des bulles de taille inférieure à 30 μm stabilisées par la paroi dense de nanoparticules, et des bulles de taille supérieure à 50 μm qui contiennent des particules à la paroi, mais grossissent à cause du murissement d'Ostwald.

Le mécanisme de la formation des bulles couvertes avec des nanoparticules devient plus clair quand on étudie le vieillissement de la mousse formée initialement dans la solution B3 (Figure IV. 25g). Une image en microscopie optique de cette mousse est présentée sur la Figure IV. 28. On voit que non-seulement les nanoparticules couvrent des bulles de petite taille qui ont le même aspect que celles de la Figure IV. 26, mais se trouvent aussi dans la paroi des macrobulles. Ces dernières augmentent en taille à cause du murissement d'Ostwald. Des îlots de particules apparaissent et la distance les séparant augmente. Si on attend suffisamment longtemps, ces bulles éclatent. En revanche, les microbulles se dégonflent mais à une certaine taille, leur dégonflement est bloqué par des nanoparticules qui rigidifient la paroi.

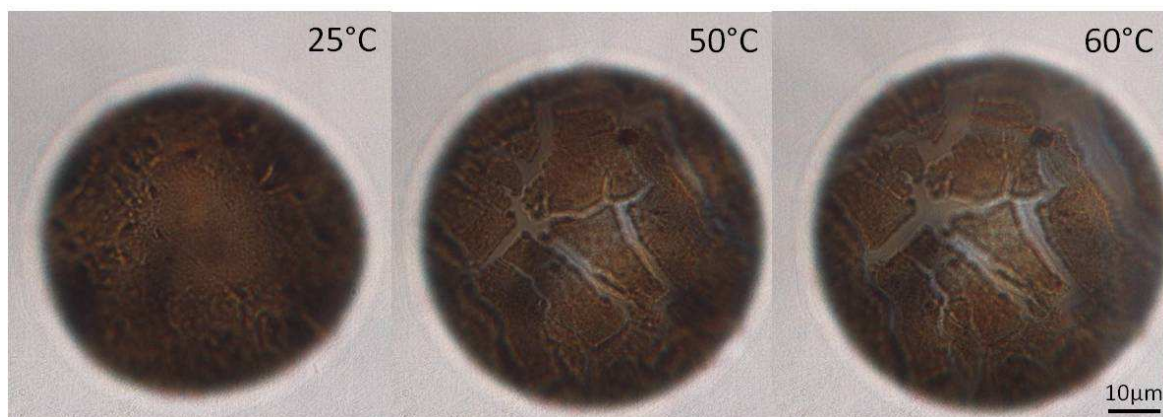


Figure IV. 29. Gonflement d'une bulle avec une paroi couverte de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et des molécules  $\text{F8H2Phos2Na}$  en fonction de la température

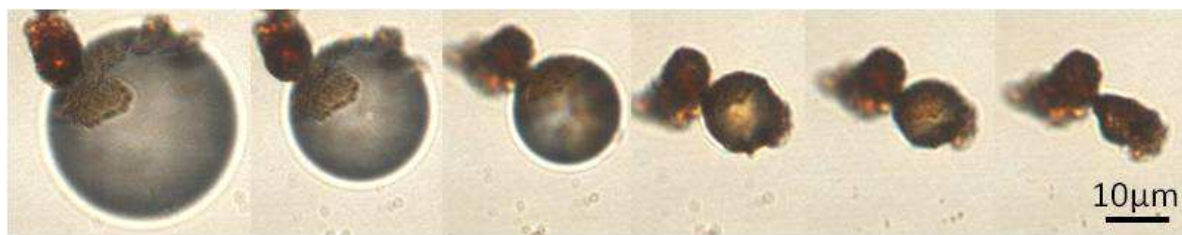


Figure IV. 30. Dégonflement d'une bulle avec des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et des molécules  $\text{F8H2Phos}$ .

Pour mettre en évidence les propriétés des nanoparticules fixées à la paroi, nous avons utilisé la méthode de gonflement et dégonflement des bulles, décrite dans le chapitre III pour des bulles sans nanoparticules. L'expérience est plus parlante sur des bulles de quelques dizaines de micron. Ces bulles sont fabriquées par agitation de solutions de nanoparticules avec  $\text{F8H2Phos2Na}$  à faible puissance. Les images sont présentées sur la Figure IV. 29 pour trois températures.

Pendant la montée en température, des fissures apparaissent dans la couche de nanoparticules et s'aggrandissent. La paroi de nanoparticules ne se réorganise pas et ne reste pas homogène sur toute la surface. La couche de nanoparticules subit une cassure mécanique pendant le gonflement. Comme dans la solution, il n'y a pas de nanoparticules, les espaces entre les zones de nanoparticules restent disponibles pour l'adsorption de molécules  $\text{F8H2Phos2Na}$ . L'agrégation de nanoparticules en îlots a été observée pour des couches de nanoparticules de différente nature [38, 133, 146-148] et signifie que les forces d'attraction entre les particules (les forces de van der Waals et les interactions magnétiques) sont plus fortes que les forces de répulsion (la répulsion électrostatique). Dans le cas présent, les charges sur les nanoparticules sont faibles et écrantées par le sel de fond. De plus, l'énergie d'agitation thermique n'est pas suffisante pour redisperser les nanoparticules dans le volume ou à l'interface.

Pendant le dégonflement, la paroi de nanoparticules est comprimée jusqu'à un état rigide dans lequel les nanoparticules forment un réseau percolé. Si la taille de la bulle est assez petite, la force de compression peut devenir suffisamment grande pour déformer la bulle comme on peut le voir sur la Figure IV. 30. En effet, la plus grosse bulle a peu de nanoparticules à la paroi. Après dégonflement, sa forme n'est plus sphérique. Cependant, nous n'avons pas observé d'expulsion de nanoparticules de la paroi vers la phase aqueuse. Ceci veut dire que l'adsorption de nanoparticules à la paroi de bulles est quasi-irréversible.

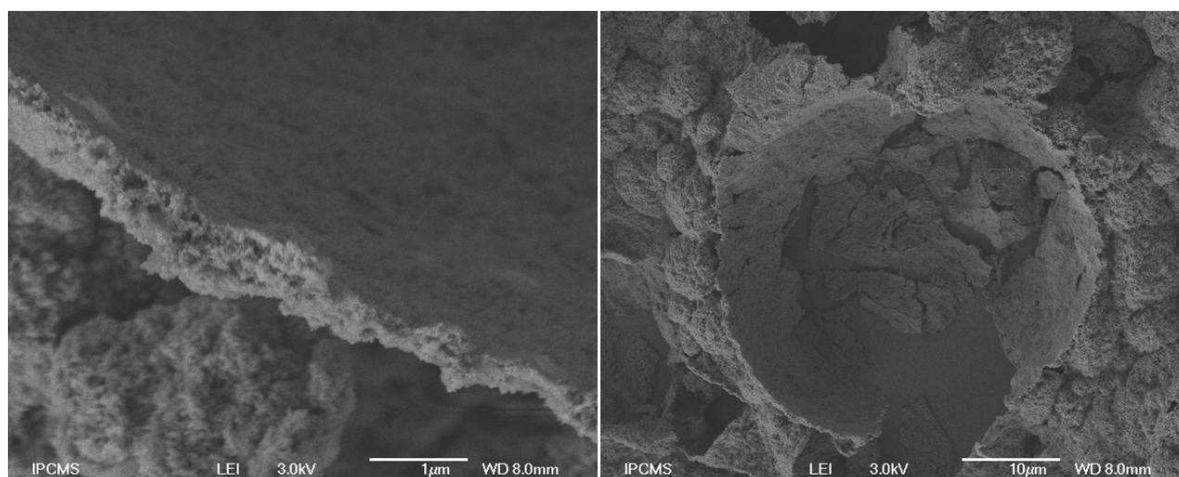


Figure IV. 31. Images de microscopie électronique en balayage (MEB) de bulles avec les nanoparticules séchées sur un substrat.

Pour estimer l'épaisseur de la paroi des bulles, nous les avons déposées sur un substrat de silicium et les avons séchées sous vide afin de les observer avec un microscope électronique à balayage (MEB). Sur les images de MEB (Figure IV. 31), on voit que les bulles séchées ont une forme ronde et une paroi d'épaisseur qui varie de 200 à 500 nm. Cette épaisseur est du même ordre de grandeur que la taille des agglomérats de nanoparticules, mesurée par DLS (paragraphe IV.2.1).

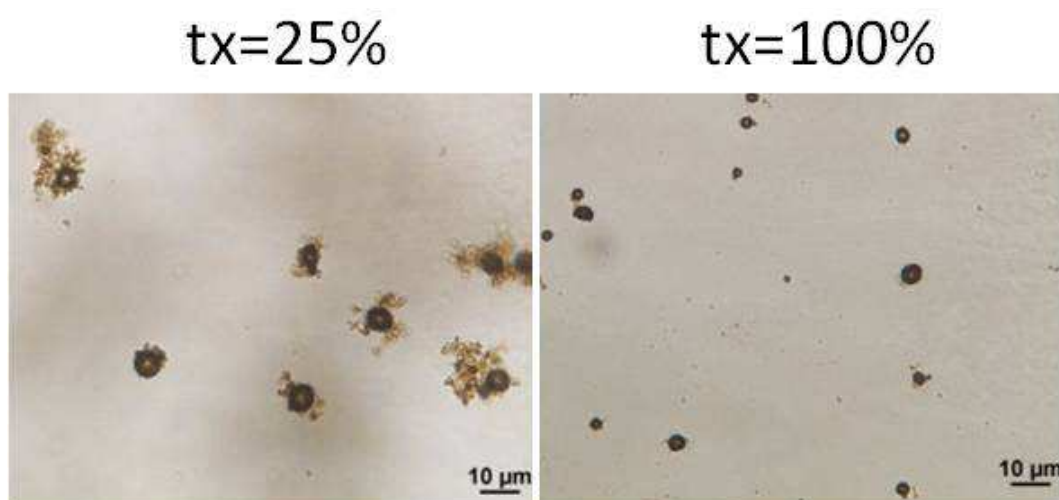


Figure IV. 32. Influence du taux de greffage ( $tx$ ) sur l'agrégation de nanoparticules sur des bulles.

Enfin, nous avons étudié l'influence du taux de couverture  $tx$  de la surface des nanoparticules sur la formation des bulles (Figure IV. 32). Pour un taux de couverture incomplet ( $tx \approx 25\%$ ), une partie des nanoparticules se mettent à la paroi des bulles sous forme de gros agrégats, et l'autre partie sédimente au fond de la solution sans s'accrocher aux bulles. Il est nécessaire d'avoir une quantité suffisante de  $F8H2Phos2Na$  pour obtenir des bulles avec une paroi homogène comportant des nanoparticules et éviter la précipitation de celles-ci.



### IV.3.2. Microbulles de *F10H2Phos* et de nanoparticules d'oxyde de fer

*Bulles stabilisées par la forme monosodique F10H2Phos1Na*

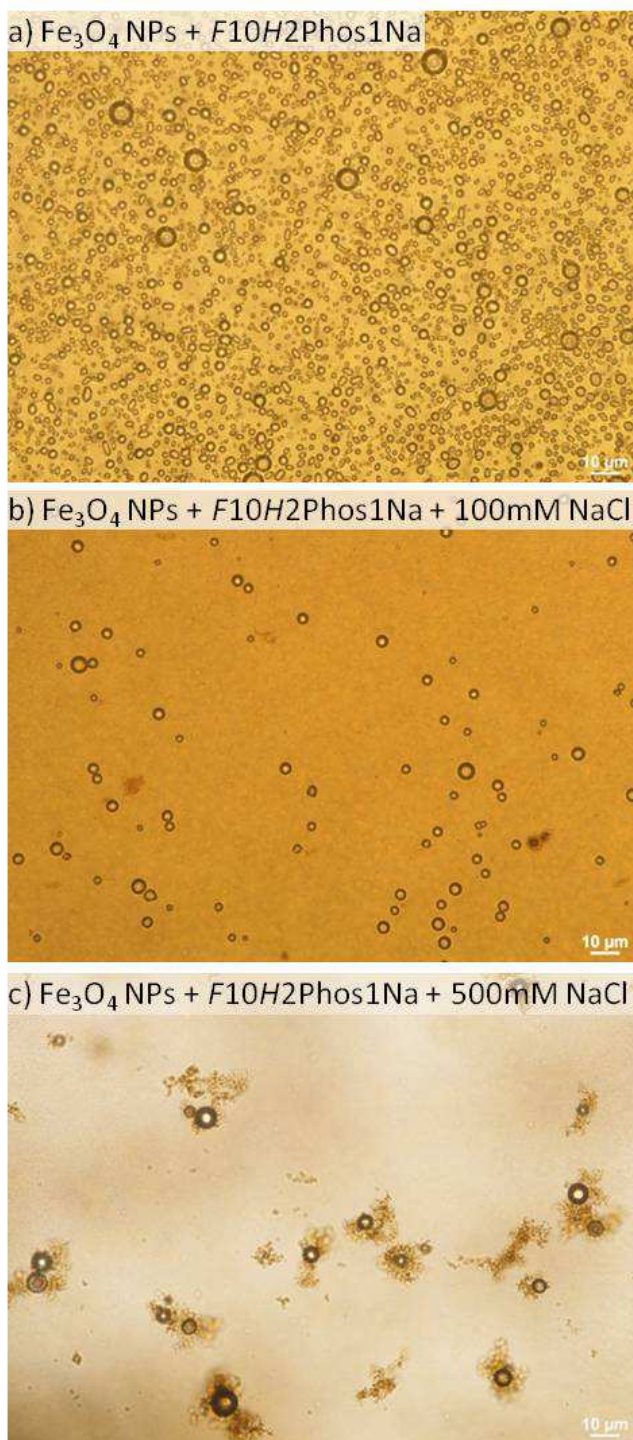


Figure IV. 33. Images de microscopie optique des bulles stabilisées dans la solution de *F10H2Phos1Na* et de nanoparticules d'oxyde de fer à pH9 et la concentration variée du NaCl.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les bulles stabilisées par *F10H2Phos1Na* ont une durée de vie élevée grâce aux propriétés mécaniques de la paroi. En présence de nanoparticules d'oxyde de fer, aucune modification n'est observée, que ce soit dans la morphologie des bulles, ou dans leur durée de vie. Une image microscopique de ces bulles en absence de NaCl est présentée sur la Figure IV. 33a. Quand on ajoute 100 mM de NaCl, les particules commencent à s'agréger. Des bulles sans nanoparticules coexistent avec des bulles entourées d'agrégats de nanoparticules (Figure IV. 33b). A 500 mM, des bulles sont incorporées à des agrégats de molécules organiques et de nanoparticules (Figure IV. 33c) semblables à ceux observés pour *F8H2Phos1Na* en présence du sel sur la figure IV.26b.

Puisque les observations en microscopie optique ne permettent pas de dire si les nanoparticules d'oxyde de fer s'adsorbent sur des bulles de *F10H2Phos1Na* en absence de NaCl, nous avons décidé de les étudier avec d'autres méthodes.

Les mesures du coefficient d'adsorption effectuées dans la cellule acoustique sont présentées sur la Figure IV. 34. On voit que le spectre d'adsorption (Figure IV. 34a) est proche de celui obtenu avec le tensioactif seul (Figure III.12), mais à cause des limites de la technique de mesure, il est difficile de localiser le maximum d'adsorption. Un

ajustement du spectre donne une distribution de taille reportée sur la Figure IV. 34b. Comme dans le cas « sans nanoparticules », la quantité de bulles diminue fortement pendant la première heure de mesure, plus rapidement que dans la cellule de microscopie optique. Sur le graphique représentant le coefficient d'atténuation en fonction du temps (Figure IV. 34c), on voit que l'adsorption diminue et devient nulle au bout de cinq heures ( $\approx 20000$  s). Cependant, la plupart des bulles disparaît après deux heures ( $\approx 8000$  s), comme dans le cas des bulles de F10H2Phos1Na sans nanoparticules. Les bulles qui ont une durée de vie plus élevée sont, peut-être, des bulles avec une surface couverte avec des nanoparticules. Ces dernières forment une couche rigide et aident à stabiliser les bulles.

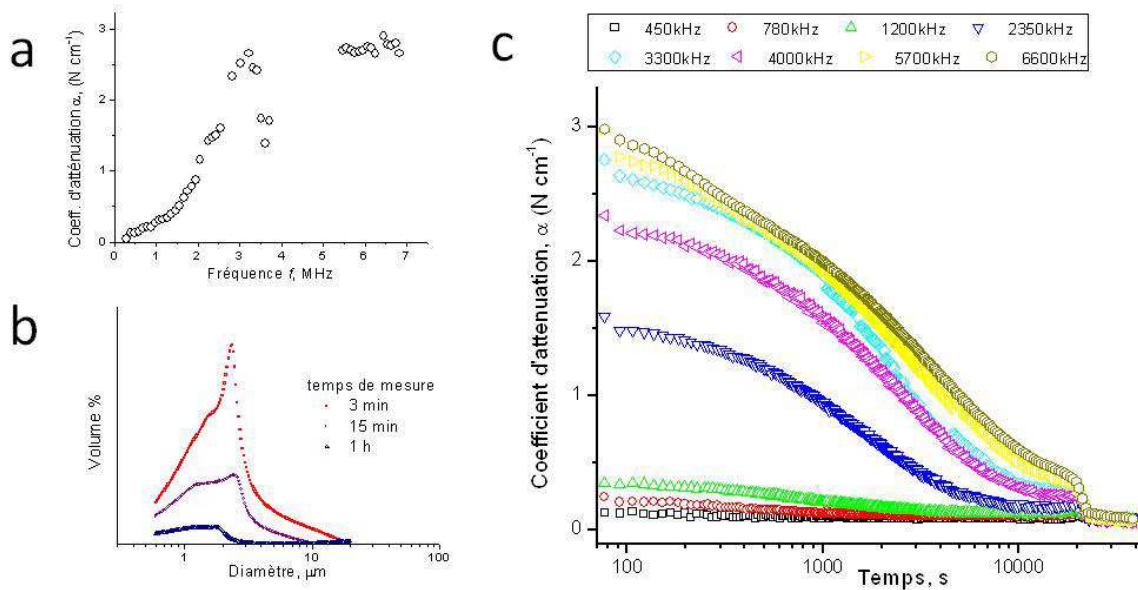


Figure IV. 34. a) Spectre d'adsorption acoustique par des bulles stabilisées par F10H2Phos1Na et des nanoparticules d'oxyde de fer en absence de NaCl. b) Distribution de taille de ces bulles à différents moments de mesure. c) Coefficient d'atténuation pour ces bulles à différentes fréquences en fonction du temps. Les fréquences caractéristiques  $f_0$  (équation III.4) correspondent aux valeurs de diamètre des bulles ci-dessous :  $13.3\mu\text{m}$  (450kHz),  $8\mu\text{m}$  (780kHz),  $5\mu\text{m}$  (1200kHz),  $2.5\mu\text{m}$  (2400kHz),  $1.8\mu\text{m}$  (3300kHz),  $1.04\mu\text{m}$  (5700kHz),  $0.9\mu\text{m}$  (6600kHz).

Pour visualiser la paroi des bulles de la Figure IV. 33a, c'est-à-dire sans NaCl, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission. L'échantillon de bulles de F10H2Phos1Na en présence de nanoparticules d'oxyde de fer est préparé par cryofracture comme présenté sur la Figure IV. 35. La solution de bulles a été déposée dans une petite cellule métallique (« sandwich ») et a été congelée rapidement dans l'azote liquide. Pour préserver la structure amorphe de l'eau pendant la congélation, la solution de bulles initiale a été préparée avec 70% glycérol. Ensuite, l'échantillon congelé a été transféré dans la machine à fracturer, dans laquelle le sandwich a été ouvert rapidement. Un film mince de platine et de carbone a été déposé pour former une réplique de l'échantillon. Cette réplique est décollée après immersion dans l'eau, puis lavée et observée par MET.

La Figure IV. 36 montre les images obtenues sur les répliques. Les bulles ont une taille d'environ 4  $\mu\text{m}$  et une forme sphérique. Sur la surface des bulles, des empreintes qui ressemblent aux agrégats de nanoparticules sont apparentes. De plus, des agrégats de nanoparticules restés accrochés pendant le lavage sont visibles. Les empreintes de nanoparticules couvrent toute la surface de la bulle et ne sont pas présentes en dehors des bulles. Ces résultats montrent que des nanoparticules peuvent s'accrocher à la surface des bulles et ne pas être observées par microscopie optique. Malheureusement, il est très difficile de congeler des bulles sans les détruire. En effet, la brusque chute de la température entraîne une baisse très importante de la pression à l'intérieur de la bulle. Cette difficulté associée à un temps de préparation long ne nous a pas permis de reproduire ce résultat de nombreuses fois. Si nous avons pu obtenir quelques répliques avec des solutions contenant des nanoparticules, nous n'avons jamais pu en obtenir avec des solutions sans nanoparticules. Cependant, ce résultat est un début d'éléments de preuve que des nanoparticules peuvent se fixer à la surface des bulles.

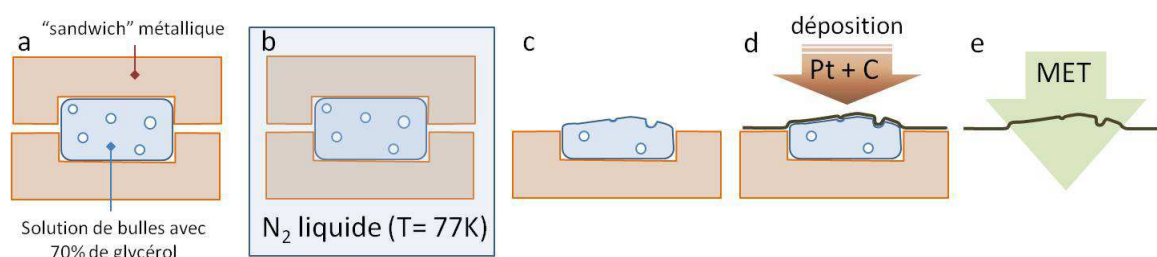


Figure IV. 35. Schéma de préparation des répliques de bulles pour la MET par cryofracture : a) prélèvement de bulles avec du glycérol dans une cellule métallique ; b) congélation rapide de la cellule dans l'azote liquide ; c) ouverture de la cellule dans l'appareil à fracture sous vide ; d) évaporation du film de platine et du carbone (réplique) ; e) lavage et observation de la réplique par MET.

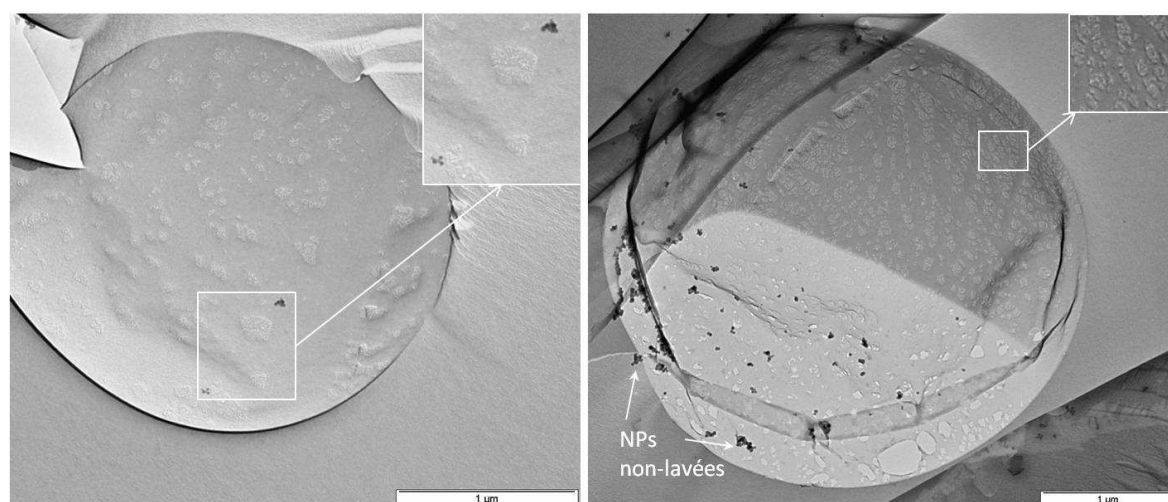


Figure IV. 36. Image de MET des répliques de cryofracture d'une solution de bulles F10H2Phos1Na avec des nanoparticules d'oxyde de fer.

### *Bulles stabilisées par la forme bisodique F10H2Phos2Na*

Nous avons utilisé une autre possibilité d'élaboration de bulles avec *F10H2Phos* en utilisant la forme bisodique *F10H2Phos2Na* qui, elle-même, ne stabilise pas de bulles. En procédant comme pour le tensioactif *F8H2Phos2Na* (paragraphe IV.3.1), nous avons déstabilisé la suspension d'oxyde de fer avec 100 mM de NaCl. L'agitation de cette suspension produit des bulles avec des parois de couleur brune, qui flottent à la surface de l'eau. Une image en microscopie optique de ces bulles est présentée sur la Figure IV. 37a. On observe des bulles stables pendant au moins une semaine comme pour le tensioactif *F8H2Phos2Na*.

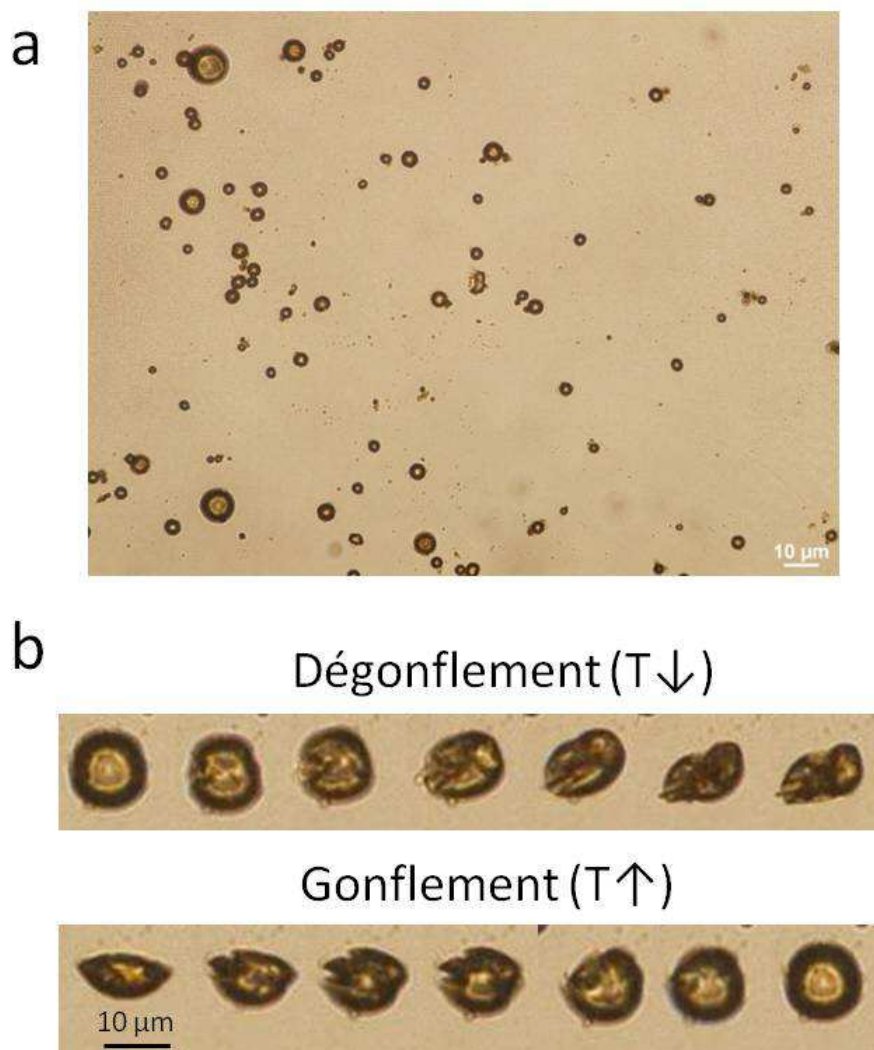


Figure IV. 37. a) Images de microscopie optique de bulles de *F10H2Phos2Na* avec des nanoparticules d'oxyde de fer. La concentration de NaCl est égale à 100 mM. b) Gonflement et dégonflement d'une bulle stabilisée par les nanoparticules, avec la température.

Les bulles ont été soumises à des variations de température. La diminution de la température altère la forme sphérique de la bulle et conduit à des bulles déformées. L'augmentation de la température produit l'effet inverse et la forme sphérique est récupérée,

ce qui est montré sur la Figure IV. 37b. La paroi de ces bulles se comporte comme une membrane rigide. On voit la grande similitude du comportement de ces bulles avec celui des bulles obtenues avec  $F8H2Phos2Na$  et des nanoparticules de  $CoFe_2O_4$ . On peut en déduire, que dans les deux cas, le mécanisme de stabilisation des bulles est similaire : des nanoparticules déstabilisées dans la suspension précipitent sur des bulles et expulsent des molécules du tensioactif soluble de la paroi.

Pour estimer l'épaisseur de la paroi des bulles, nous les avons déposées sur un substrat de silicium et les avons séchées sous vide afin de les observer au MEB. Sur les images de MEB (Figure IV. 38), on voit que la paroi est plus fine que dans le cas de ferrite de cobalt (l'épaisseur varie de 50 à 200 nm). Ceci est probablement lié au fait que les nanoparticules d'oxyde de fer sont superparamagnétiques, et les interactions dipolaires entre elles moins fortes.

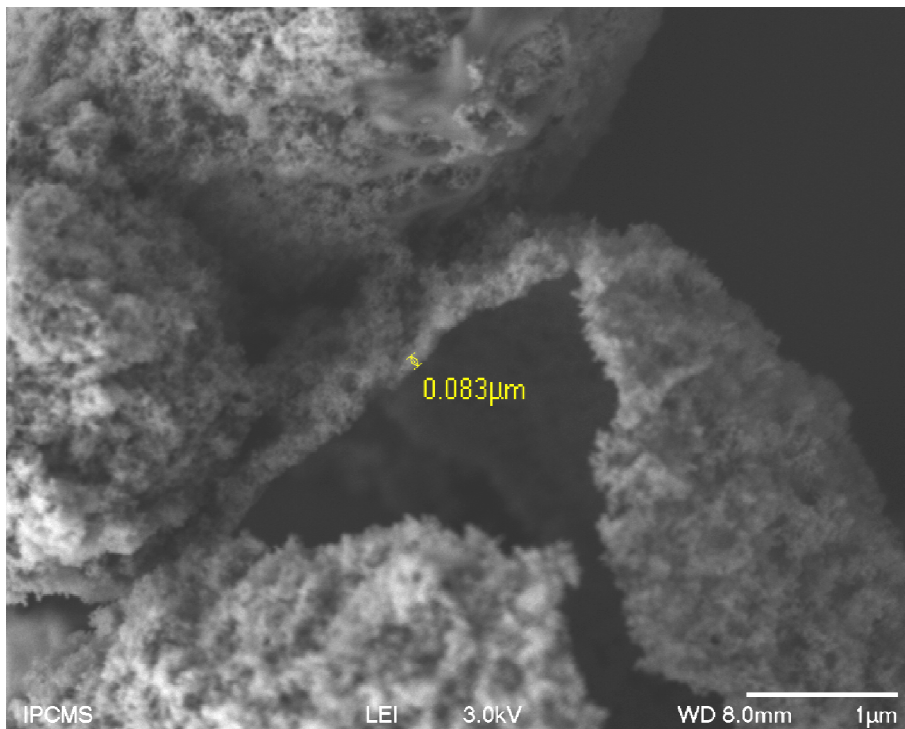


Figure IV. 38. Observation en microscopie électronique à balayage de la coque des microbulles de  $F10H2Phos2Na$  avec des nanoparticules d'oxyde de fer après dépôt sur un substrat de silicium et séchage à l'étuve.

#### **IV.4. Discussion : similarités et différences au sujet de la stabilisation de microbulles par $FnHmPhos$ seul ou avec des nanoparticules**

Nous avons étudié dans ce chapitre, la stabilisation de bulles en présence à la fois de tensioactifs  $FnHmPhos$  et de nanoparticules d'oxyde de fer ou de ferrite de cobalt. Le processus de formation et de stabilisation des bulles présente des analogies avec celui décrit dans le chapitre III pour des bulles stabilisées par les seuls tensioactifs  $FnHmPhos$ .

Ainsi, la création de bulles est favorisée par la forme bisodique  $FnHmPhos2Na$ . Cette forme s'adsorbe rapidement à l'interface air-eau conduisant à une diminution quasi instantanée de la tension interfaciale. La pression de Laplace à l'intérieur des microbulles est diminuée et la solubilisation des gaz piégés est fortement ralentie. Ceci permet aux nanoparticules dont la vitesse de diffusion est lente, de venir en contact avec l'interface. Pendant le dégonflement, le tensioactif soluble est expulsé de la surface des bulles (Figure IV. 39). Ce processus est très similaire à celui que nous avons décrit pour la formation de bulles avec les tensioactifs fluorés.

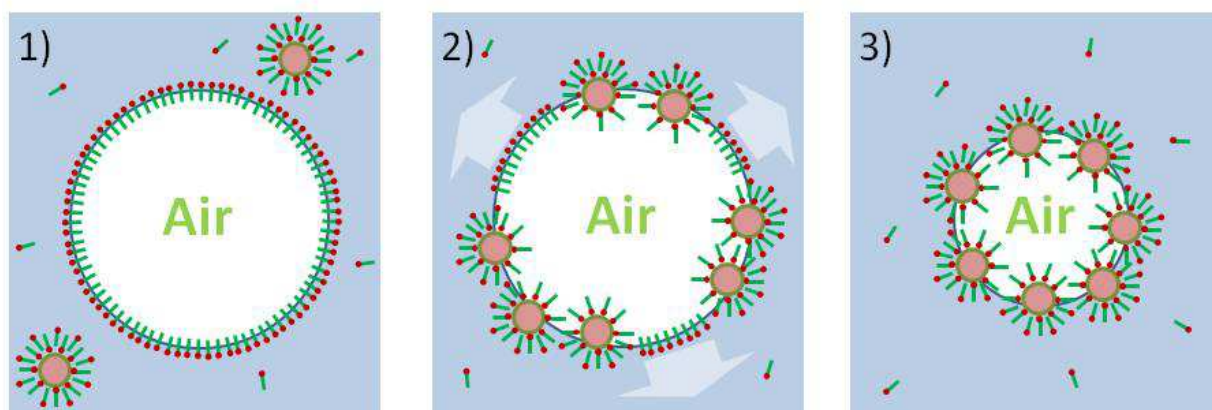


Figure IV. 39. Schéma de stabilisation de bulles par des nanoparticules greffées avec un tensioactif soluble ( $F8H2Phos2Na$  ou  $F10H2Phos2Na$ ) : 1) adsorption rapide du tensioactif à la surface de la bulle après sa création ; 2) adsorption des nanoparticules et expulsion du tensioactif pendant le dégonflement de la bulle ; 3) stabilisation de la bulle par une couche dense et rigide des nanoparticules.

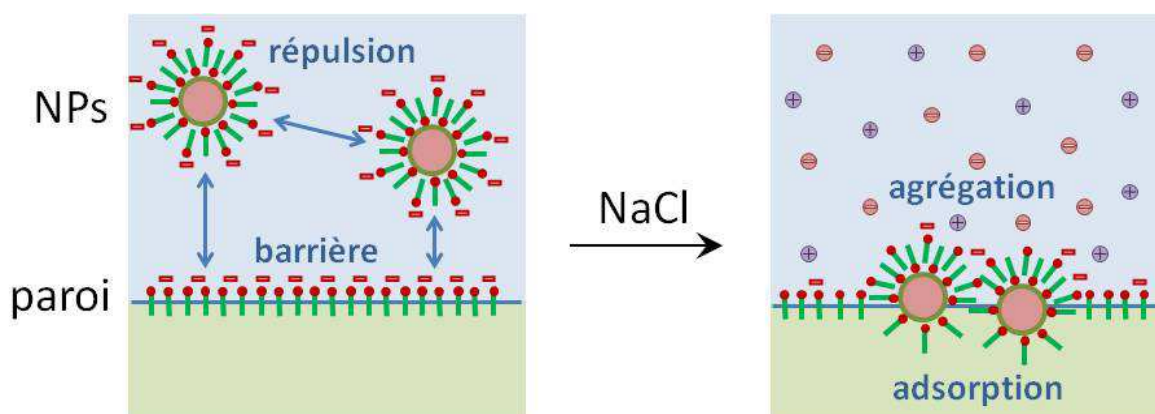


Figure IV. 40. Schéma illustrant l'effet de l'électrolyte sur la stabilité de nanoparticules et sur leur adsorption à la paroi de bulles.

Ce qui distingue l'adsorption de nanoparticules à la paroi de la bulle de celle des tensioactifs  $FnHmPhos$ , est l'effet de la taille (ou plus précisément, la masse) et l'effet de la charge de surface des nanoparticules. La masse d'une nanoparticule est de deux ou trois ordres de grandeur plus élevée que celle d'une molécule typique de tensioactif. Ceci produit une grande différence des mobilités de ces deux objets, et ralentit l'adsorption aux interfaces.

La charge joue un rôle à la fois sur la stabilité colloïdale de nanoparticules et sur leur interaction avec la paroi des bulles (Figure IV. 40). En présence du tensioactif anionique *FnHmPhos*, la charge de nanoparticules et de la paroi des bulles est modifiée par une couche adsorbée. Suite aux affinités entre les parties fluorées de la chaîne hydrophobe du tensioactif, une partie des molécules adsorbées sur les nanoparticules expose leur groupe phosphate vers l'eau, induisant une charge négative semblable à celle de la monocouche à la surface de la bulle. Ainsi, les nanoparticules sont repoussées de la surface des bulles. La barrière de potentiel est difficile à franchir et peut conduire à des cinétiques qui sont très lentes, trop lentes pour que des nanoparticules puissent se fixer à la paroi durant la durée de vie des bulles. L'ajout de sel permet de diminuer la répulsion entre la surface de la bulle et les nanoparticules. Cependant, cela a l'effet peu désirable de favoriser l'agrégation des nanoparticules dans la solution, mais permet néanmoins d'obtenir des bulles entourées de nanoparticules.

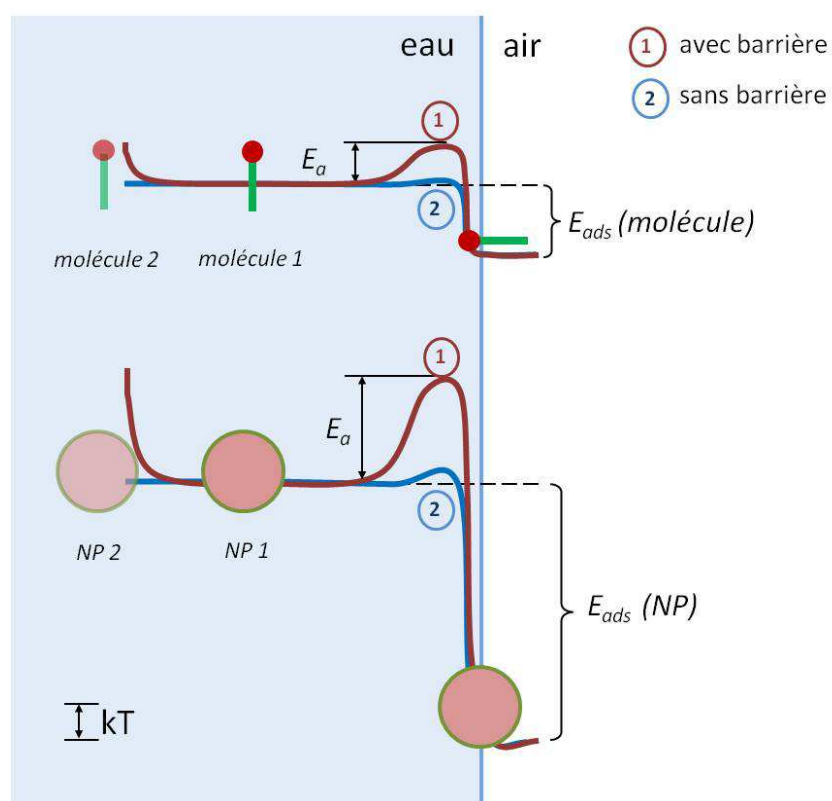


Figure IV. 41. Schéma des caractéristiques énergétiques qui caractérisent l'adsorption à l'interface air/eau pour une molécule ou une nanoparticule.

Nous pouvons décrire les facteurs influençant l'adsorption des molécules et des nanoparticules à l'interface. Ils sont schématisés la Figure IV. 41 sous forme d'un diagramme de l'énergie potentielle d'une molécule ou d'une nanoparticule qui approche une interface. Deux cas sont possibles : quand la molécule ou la nanoparticule porte la même charge que l'interface, une barrière d'énergie  $E_a$  empêche l'adsorption (cas 1) ; si les charges sont opposées ou écrantées, l'adsorption est peu gênée par la barrière (cas 2). Il est important de noter, que la valeur de la barrière  $E_a$  détermine la dynamique d'adsorption, et non l'état

d'équilibre. Dans un modèle simplifié, on peut supposer que la vitesse d'adsorption, qui est la valeur du nombre  $dN$  de molécules ou de particules adsorbées dans un intervalle de temps  $dt$ , suit une loi de type d'Arrhenius:

$$\frac{dN}{dt} \sim e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (IV.5)$$

Ce modèle, même très simplifié, montre que la diminution de la barrière peut modifier la vitesse d'adsorption de quelques ordres de grandeur. Le même type de barrière contrôle la stabilité des tensioactifs en solution (leur solubilité) ou des nanoparticules en suspension. L'adsorption de molécules ou de nanoparticules à l'interface augmente la valeur de  $E_a$ . La probabilité d'adsorption de nouvelles molécules ou de nouvelles nanoparticules, qui ont une charge de même signe, est donc diminuée.

Quand les interactions électrostatiques sont écrantées, la vitesse d'adsorption va tendre à n'être limitée que par la diffusion des molécules ou des nanoparticules. Pour les nanoparticules, à cause de leur taille, la diffusion est plus lente.

Quand une molécule de tensioactif ou une nanoparticule s'adsorbe à l'interface (avec barrière ou sans barrière), c'est que son énergie libre à l'interface est significativement plus basse que celle dans le volume d'eau. Cet effet est caractérisé par l'énergie d'adsorption  $E_{ads}$ . Cette énergie ne détermine pas la dynamique d'adsorption, mais la répartition de molécules ou de nanoparticules entre l'interface et le volume dans l'état d'équilibre. Par analogie, avec les réactions chimiques, on peut écrire pour la constante d'équilibre :

$$k_{ads} \sim \frac{\Gamma}{C_{volume}} \sim e^{\frac{E_{ads}}{k_B T}} \quad (IV.6)$$

où  $\Gamma$  est l'adsorption (ou la concentration à l'interface) de molécules ou de nanoparticules et  $C_{volume}$  est leur concentration en volume.

Nous avons discuté dans le paragraphe IV.1.2 (p. 97), que les valeurs de l'énergie d'adsorption de nanoparticules de diamètre supérieur à 10 nm sont relativement élevées. Pour une molécule de tensioactif, l'énergie d'adsorption est plus faible et dépend de la balance des groupes hydrophobes et hydrophiles. C'est pourquoi, en général, l'adsorption des tensioactifs solubles présente un caractère réversible. Dans cette thèse, nous avons montré que les tensioactifs utilisés, *FnHmPhos*, sont peu solubles, et peuvent présenter une très grande affinité avec l'interface air-eau. De même, nous avons mis en solution des nanoparticules, qui forment une couche très stable à l'interface. Nous avons donc obtenu de très grande valeur de  $E_{ads}$ , au point que les phénomènes d'adsorption peuvent paraître irréversibles. Cette irréversibilité a été montrée par la compression des bulles stabilisées par ces composés.



# Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la stabilisation des microbulles d'air par les tensioactifs semi-fluorés  $F_nH_m\text{Phos}$  ( $n = 8, 10, m = 2, 11$ ) et des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt, pour objectif principal, la création de nouveaux objets combinant les propriétés acoustiques et magnétiques qui pourraient servir d'agent de contraste à la fois en échographie et en imagerie IRM.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le comportement des tensioactifs  $F8H2\text{Phos}$  et  $F10H2\text{Phos}$  dans l'eau et à l'interface air-eau. Nous avons montré par titrimétrie l'existence de deux formes solubles, la forme bisodique  $F_nH_m\text{Phos}2\text{Na}$  qui est dominante aux pH basiques, et la forme monosodique  $F_nH_m\text{Phos}1\text{Na}$  qui est dominante aux pH neutres. Les formes bisodiques  $F_nH_m\text{Phos}2\text{Na}$  sont bien solubles dans l'eau et s'organisent sous forme des disques plats (bicelles), qui ont été observés par cryo-MET. Les formes monosodiques  $F_nH_m\text{Phos}1\text{Na}$  sont en dessous du point de Krafft à la température ambiante, ce qui est confirmé par microcalorimétrie. Les propriétés des tensioactifs à l'interface air-eau ont été étudiées par tensiométrie à bulle et dans la cuve de Langmuir-Blodgett. A partir des mesures de tensiométrie, nous avons obtenu les valeurs de la solubilité ou de CMC, les valeurs à l'interface air-eau de l'adsorption maximale ( $\Gamma_{\max}$ ) et de la surface  $\delta$  occupée par une molécule de tensioactifs. Ces valeurs montrent que la forme monosodique  $F_nH_m\text{Phos}1\text{Na}$  forme une couche dense dans laquelle la surface occupée par une molécule est proche de la section de la chaîne fluorée, qui est environ de  $30 \text{ \AA}^2$ . Cette structure de la couche permet d'abaisser la tension superficielle de l'eau jusqu'à des valeurs d'environ  $15 \text{ mN/m}$ . Dans une monocouche de la forme bisodique  $F_nH_m\text{Phos}2\text{Na}$ , les molécules ne forment pas un film dense et l'aire moléculaire est supérieure à  $80 \text{ \AA}^2$ . Ces molécules abaissent la tension superficielle de l'eau seulement jusqu'à  $30 \text{ mN/m}$ . Les mesures des dynamiques d'adsorption ont mis en évidence une transition de phase dans les monocouches des formes monosodiques  $F_nH_m\text{Phos}1\text{Na}$  pendant l'adsorption. Cette transition de l'état expansé en état condensé se produit aux tensions superficielles de  $40 \text{ mN/m}$  et  $65 \text{ mN/m}$  pour  $F8H2\text{Phos}1\text{Na}$  et  $F10H2\text{Phos}1\text{Na}$ , respectivement. L'adsorption de ces formes est lente et nécessite des heures pour atteindre l'équilibre. En revanche, l'adsorption des formes bisodiques  $F_nH_m\text{Phos}2\text{Na}$  à l'interface air-eau se fait complètement en quelques secondes. A partir des mesures sous oscillations, nous avons déterminé un module d'élasticité de l'interface  $E$ . Les films adsorbés de  $F_nH_m\text{Phos}2\text{Na}$  ne sont pas élastiques à cause de l'adsorption et la désorption rapide de ces formes. Les monocouches de  $F_nH_m\text{Phos}1\text{Na}$  dans l'état condensé ont des valeurs du module  $E$  très élevées ( $500\text{-}1500 \text{ mN/m}$ ), ce qui est lié à une faible solubilité et à une structure dense de la monocouche. Des expériences dans la cuve de Langmuir-Blodgett ont montré que des monocouches de  $F8H2\text{Phos}1\text{Na}$  et  $F10H2\text{Phos}1\text{Na}$  sont stables à l'interface air-eau. La monocouche de  $F10H2\text{Phos}1\text{Na}$  est constituée d'îlots de la phase solide même à une faible pression de surface. Ces îlots ont été visualisés par microscopie à l'angle de Brewster (BAM). Nous avons aussi mis en évidence une séparation de phases dans des monocouches mixtes de  $F10H2\text{Phos}1\text{Na}$  et d'un tensioactif hydrogéné, le Span 40. La structure des monocouches a été observée par BAM à l'interface air-eau, et par AFM sur des monocouches transférées sur

un substrat. Ces mélanges de tensioactifs, sont des candidats potentiels pour obtenir des bulles à paroi fine et ségréguée, ce qui pourrait étendre les possibilités d'applications.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la stabilisation de microbulles d'air par les tensioactifs *F8H2Phos* et *F10H2Phos*. Les microbulles ont été obtenues par agitation des solutions avec une turbine. Le contrôle de la hauteur du prélèvement et du temps de flottaison permet d'extraire des bulles de diamètre d'environ 2-4  $\mu\text{m}$ . Une condition importante de la stabilité des microbulles est la présence à leur paroi d'une forme peu soluble, c'est-à-dire de la forme monosodique *FnHmPhos1Na*. La forme bisodique *FnHmPhos2Na* est importante pour la création de bulles, car elle s'adsorbe très rapidement à l'interface air-eau et ralentit le dégonflement pendant l'adsorption de la forme monosodique. Des observations par microscopie optique ont montré que dans le cas de *F8H2Phos*, des microbulles étaient stables pendant quelques minutes. La disparition de ces microbulles se produit de manière aléatoire quand elles atteignent la taille d'environ 2-3  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de *F10H2Phos*, le temps de vie des microbulles est supérieur à un jour et augmente avec leur taille initiale. Par une agitation modérée des solutions de *F10H2Phos*, nous avons stabilisé des microbulles de forme non-sphérique, majoritairement allongée, ce qui n'a jamais été décrit dans la littérature pour des tensioactifs courts. Nous avons expliqué la stabilisation des bulles allongées par l'existence d'une force supplémentaire dans la paroi du *F10H2Phos*. Cette force s'oppose à la force de cisaillement créée par le gradient de pression de Laplace. Nous avons proposé une méthode simple de visualisation des propriétés mécaniques de la paroi, que nous avons appliquée aux bulles stabilisées par *F8H2Phos*, *F10H2Phos* (seul ou en mélange avec le Span 40) ou *F8H11Phos*. Le changement de la température conduit au changement de la pression à l'intérieur de la bulle, et la bulle commence à gonfler ou à dégonfler. Quand la paroi est élastique, on observe pendant le dégonflement, un froissement de la paroi. Des plis longs et droits sont observés à la paroi des bulles de *F8H2Phos* et *F10H2Phos*, ce qui confirme les valeurs élevées du module d'élasticité, d'énergie de courbure et du module de cisaillement. Ces propriétés sont prépondérantes pour la stabilisation des microbulles à paroi fine.

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons étudié les interactions entre les tensioactifs *FnHmPhos* et des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer ou de ferrite de cobalt afin d'expliquer la stabilisation des microbulles par ces nanoparticules en présence des tensioactifs. Sans modification de surface, les nanoparticules choisies, synthétisées par co-précipitation, ne stabilisent pas de bulles. Nous avons caractérisé l'adsorption des molécules *F8H2Phos* et *F10H2Phos* sur les nanoparticules à pH basique. Dans ces conditions, les molécules existent sous la forme bisodique *FnHmPhos2Na* fortement chargée, et leur adsorption à la surface d'oxydes augmente la valeur absolue du potentiel zêta. Ceci renforce la stabilité de nanoparticules en suspension, car une concentration de NaCl dix fois supérieure est nécessaire pour la déstabiliser. Nous avons obtenu par ATG la masse de *F8H2Phos* greffée à la surface des nanoparticules de ferrite de cobalt à différentes concentrations initiales de molécules dans la solution. A partir de ces données, nous avons tracé une isotherme d'adsorption du tensioactif sur les nanoparticules. La forme de l'isotherme montre la présence d'une barrière électrostatique à l'adsorption des molécules, et la valeur d'adsorption maximale pour *F8H2Phos* est proche de celle observée précédemment dans une monocouche à l'interface air-eau. Nous avons proposé une structure de la couche du tensioactif à la surface des nanoparticules, dans laquelle une partie des molécules est greffée à la surface de l'oxyde,

et l'autre partie a des groupes phosphates exposés vers l'extérieur. Ce modèle est supporté par les spectres IR et le potentiel Zêta négatif des nanoparticules greffées. Nous avons étudié la stabilisation de microbulles dans des suspensions de nanoparticules greffées. Deux cas sont distingués en fonction des propriétés du tensioactif :

- 1) si le tensioactif seul ne stabilise pas les microbulles à long terme (cas du *F8H2Phos1Na*, *F8H2Phos2Na* et *F10H2Phos2Na*), la stabilité est apportée par les nanoparticules, quand celles-ci sont déstabilisées dans la suspension par un ajout de NaCl ; les bulles obtenues ont une paroi brune à cause de la présence de nanoparticules, et sont stables au moins une semaine ; les mesures d'adsorption acoustique ont confirmé que ces bulles sont actives dans l'intervalle de fréquences de 0.5 à 7 MHz.
- 2) si le tensioactif seul est capable de stabiliser des microbulles à long terme (cas du *F10H2Phos1Na*), la stabilité de bulles ne peut pas servir de preuve de l'adsorption des nanoparticules à la paroi.

Les propriétés mécaniques de la paroi des bulles stabilisées par des nanoparticules ont été visualisées par la méthode du gonflement et du dégonflement en fonction de la température. Si une bulle gonfle, la couche de nanoparticules subit une cassure mécanique et des îlots de nanoparticules apparaissent. Pendant le dégonflement, la paroi de nanoparticules résiste à la compression montrant un comportement rigide.

Comme souvent dans la préparation de matériaux nouveaux, on est obligé de jouer sur des effets antagonistes et d'avoir des conditions de préparation réglées finement, afin d'obtenir les propriétés souhaitées. Dans notre cas, nous avons montré que la valeur du pH avait une importance cruciale de même que la force ionique. Nous avons réussi à faire des microbulles de taille de 1-10  $\mu\text{m}$  comportant des nanoparticules à la paroi, et dont la réponse à une excitation acoustique est assez semblable à celle d'une bulle dont l'interface est nue.

Du point de vue fondamental, il serait intéressant de déterminer les rôles de la tête phosphate et la chaîne perfluoroalkylée dans la formation des couches élastiques à l'interface air-eau en comparant les molécules étudiées avec leurs analogues hydrocarbonés et avec des amphiphiles de longueur de chaîne fluorée plus courte. L'information obtenue pourrait permettre d'élaborer des bulles et des émulsions stables à long terme et compatibles avec la préservation de l'environnement. De plus, des émulsions stabilisées avec des tensioactifs fluorés et constituées de gouttelettes non sphériques sont envisageables. En effet, des résultats préliminaires montrent qu'on peut stabiliser des gouttelettes de fluorohexane de forme allongée avec *F10H2Phos* dans l'eau.

La méthode de caractérisation de propriétés des bulles par observation du gonflement et du dégonflement à la température peut compléter les techniques acoustiques et de microscopie de fluorescence utilisées généralement dans la littérature.

Les microbulles décorées de nanoparticules sont des objets qui sont micrométriques du point de vue de la bulle et nanométrique du point de vue des particules. La différence entre ces deux échelles et le fait qu'à l'échelle de la bulle, la structure est fragile, génère des difficultés pour caractériser l'objet. Le développement de méthodes adéquates reste un défi à relever.

# Annexe 1. Méthodes expérimentales

## A1.1. Propriétés de tensioactifs à l'interface air-eau

### A1.1.1. Tensiométrie à bulle

Les mesures de tension interfaciale sont effectuées à l'aide du tensiomètre à bulle Tracker<sup>®</sup> (Teclis, Longessaigne, France) (Figure A. 1). Pour former une bulle, on injecte au moyen d'une seringue parfaitement verticale (4) un volume de gaz dans une cuvette (3) remplie de la solution à étudier. La bulle est éclairée par une source lumineuse (2) et son image est formée à l'aide d'un objectif sur la partie photosensible d'une caméra CCD (6). L'image numérique est transférée dans la mémoire d'un ordinateur. Un algorithme de traitement d'image permet d'obtenir la position du bord du profil de la goutte. A partir de ce profil, un algorithme d'optimisation permet la détermination de la tension interfaciale. La seringue, ainsi que la cuve de mesure, sont thermostatées par un bain à circulation. Tous les paramètres de formation de la bulle sont contrôlés par l'ordinateur.

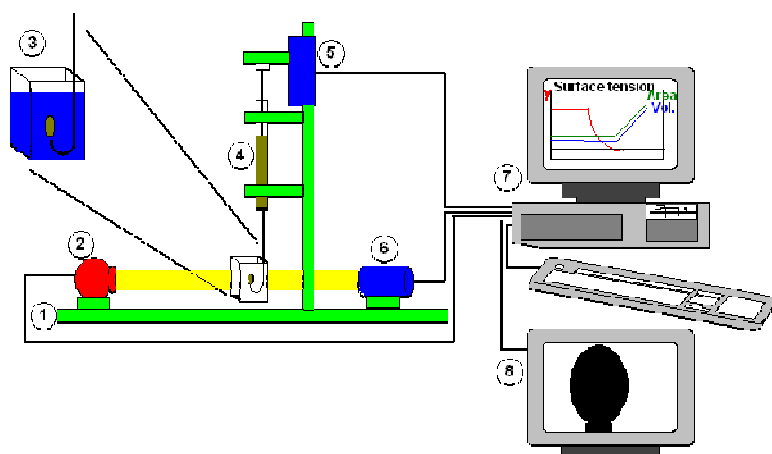


Figure A. 1. Le tensiomètre à bulle Tracker<sup>®</sup> [149]: 1. Banc optique, 2. Source lumineuse, 3. Cuvette de mesure thermostatée, 4. Seringue, 5. Moteur, 6. Caméra CCD, 7. Ordinateur, 8. Moniteur pour régler la goutte.

### A1.1.2. Cuve de Langmuir-Blodgett (LB)

Des isothermes de compression de tensioactifs ont été obtenues dans la cuve de Langmuir (KSV NIMA, Finlande), équipée de deux barrières mobiles (Figure A. 2 gauche). La pression de surface a été enregistrée avec un plateau de Wilhelmy. La cuve était thermostatée à 25°C. Les transferts des monocouches sur des substrats du silicium ont été effectués par une méthode de Langmuir-Blodgett (Figure A. 2 droite) : un substrat est immergé verticalement dans l'eau ; la monocouche à l'interface air-eau est comprimée jusqu'à la valeur de pression de surface désirée ; ensuite le substrat est tiré verticalement.

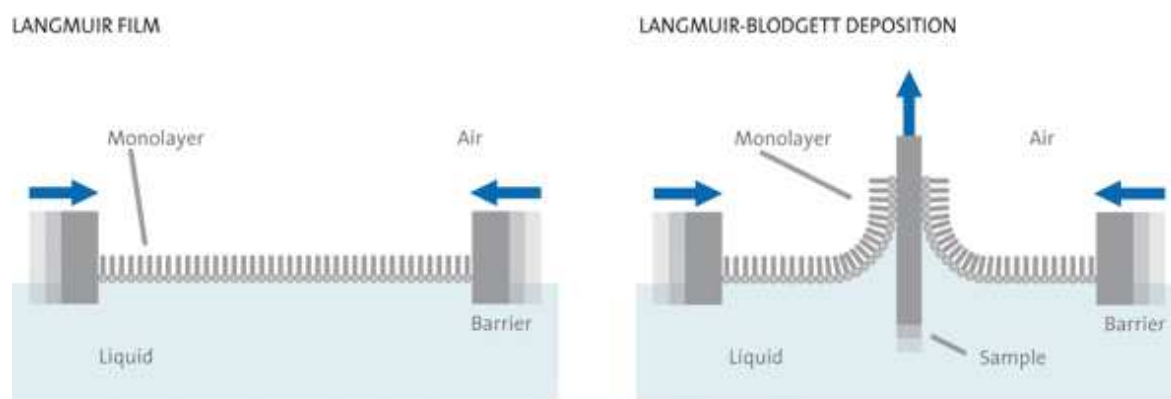


Figure A. 2. (A gauche) schéma de la compression d'une monocouche de tensioactif dans une cuve de Langmuir. (A droite) Déposition de la monocouche sur un substrat par méthode de Langmuir-Blodgett [150].

## A1.2. Propriétés thermiques

### A1.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil SDTQ600 de TA Instruments. Les échantillons ont été mis dans une nacelle en platine et chauffés sous air à la vitesse de montée en température de 5°C/min.

### A1.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées dans l'appareil Diamond DSC Perkin Elmer sous un flux d'azote. Les mesures ont été conduites sur des poudres lyophilisées des tensioactifs dans des capsules en inox. La vitesse de montée et de descente en température est de 5°C/min.

### A1.2.3. Microcalorimétrie en solution ( $\mu$ DSC)

Des analyses de microcalorimétrie ( $\mu$ DSC) des solutions ont été effectuées dans un appareil micro DSC III (Setaram, France). Les échantillons ont été introduits dans des cellules hermétiques en platine.

## A1.3. Méthodes microscopiques

### A1.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

Des images de microscopie électronique en transmission ont été obtenues avec des microscopes Tecnai G2 20 Twin (FEI, Hillsboro) pour l'observation de la matière molle et TOPCON 002B pour les nanoparticules.

### A1.3.2. Microscopie électronique à froid (cryo-MET)

Une solution aqueuse du tensioactif est déposée sur une grille de cuivre avec une couche de carbone dessus et congelée dans l'éthane liquide afin que l'eau forme une glace vitreuse non-cristalline. L'échantillon est observé à la température de l'azote liquide dans un porte-échantillon spécial (Gatan 626) en utilisant le MET Tecnai G2 20 Twin (FEI, Hillsboro).

### A1.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenues dans un microscope JEOL 6700F. L'échantillon est déposé sur un support en laiton.

### A1.3.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La structure des monocouches transférées sur des substrats solides a été observée par le microscope Nanoscope IV (Digital Instruments, USA). Les mesures sont réalisées en mode tapping avec un cantilever Olympus de silicium à une fréquence de résonance aux alentours de 300 kHz.

### A1.3.5. Microscopie en angle de Brewster (BAM)

Le principe de la microscopie en angle de Brewster est présenté sur la Figure A. 3. Quand l'interface air-eau est éclairée par un faisceau laser polarisé dans le plan d'incidence, l'intensité d'un faisceau réfléchi est nulle pour un angle de  $53^\circ$  (angle de Brewster). Une image du film de tensioactif est obtenue grâce à l'indice de réfraction  $n_{\text{film}}$  différente de celle de l'eau.

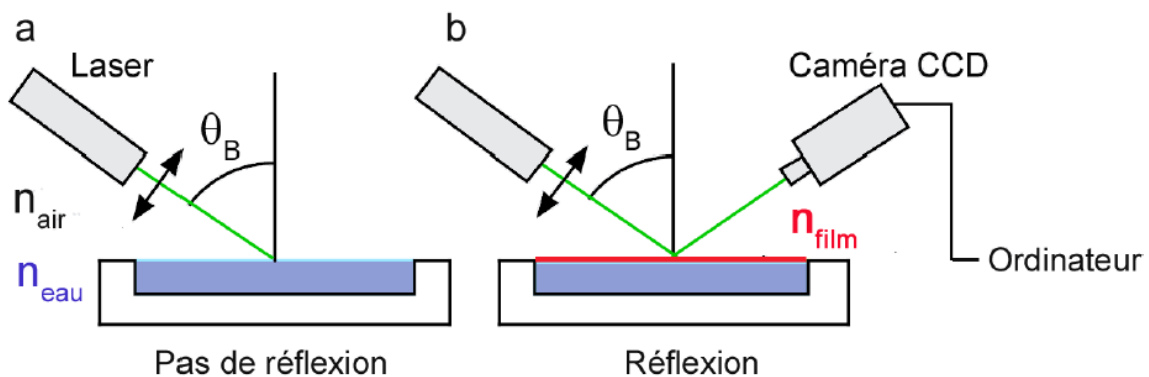


Figure A. 3. Représentation schématique du principe du BAM.

### A1.3.6. Microscopie optique

Un microscope optique (Nikon Eclipse 90i) équipé d'une caméra CCD a été utilisé. La caméra est connectée à un ordinateur, ce qui permet d'enregistrer les images des bulles. A partir de ces images, les rayons ont été calculés en mesurant la surface des bulles, avec le logiciel ImageJ (citation)

## A1.4. Diffusion de la lumière

### A1.4.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les mesures de DLS ont été effectuées par un nano-size MALVERN (nano ZS). La solution est illuminée par un laser et les fluctuations d'intensité de la lumière diffractée sont enregistrées. Les informations sont ensuite transmises à un corrélateur qui mesure le degré de similarité entre deux signaux sur une période de temps comprise entre une nanoseconde et une microseconde. Une fonction de corrélation est ainsi obtenue, elle dépend de la taille des particules.

### A1.4.2 Potentiel zêta

Le principe de la mesure est basé sur la mobilité électrophorétique : une électrophorèse est effectuée sur l'échantillon et la vitesse des particules est mesurée en utilisant un interféromètre laser à effet Doppler. Les mesures de potentiel zêta ont été effectuées par le même appareil que celui utilisé pour la DLS.

### A1.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est basée sur la loi de Bragg. La différence de marche optique entre les ondes diffusées par deux plans consécutifs est un nombre entier de longueur d'onde :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (A1)$$

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre les plans de la famille (hkl),  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident.

Un appareillage Bruker D8 équipé d'une anticathode de Cu ( $\lambda=0.154$  nm), d'un monochromateur "avant" en quartz qui sélectionne la longueur d'onde  $K_{\alpha 1}$  et qui focalise le rayonnement sur les fentes situées avant l'échantillon et d'un détecteur SOLX discriminant en énergie permettant de s'affranchir des phénomènes de fluorescence a été utilisé pour les oxydes.

L'analyse des molécules de tensioactif a été effectuée dans en utilisant une source Cu- $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ ) et un détecteur Inel CPS 120 sur une poudre dans un capillaire.

## A1.5. Méthodes spectroscopiques

### A1.5.1. Spectroscopie acoustique de bulles

Le principe de la mesure est de déterminer la fréquence de résonance des microbulles qui est une fonction univoque de leur rayon. Le couplage entre les ultrasons et les microbulles est maximum lorsque la fréquence ultrasonore est égale à la fréquence de résonance de la bulle. Il en résulte que l'énergie dissipée par l'oscillation des bulles conduit à un maximum d'absorption des ondes acoustiques à cette fréquence. La méthode consiste en une mesure du coefficient d'atténuation  $\alpha$  d'ondes ultrasonores traversant une dispersion de microbulles, en fonction de la fréquence d'émission. Les équations qui permettent de calculer la fréquence de

résonance ( $f_0$ ) ainsi que le coefficient d'atténuation ( $\alpha$ ) ont été présentées dans le Chapitre III, paragraphe III.1.3 (équations III.4, III.5, III.6).

Les fréquences utilisées vont de 0,3 à 6,6 MHz, ce qui correspond aux fréquences de résonance de microbulles dans l'eau dont la taille est comprise entre 0,4  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ . A partir du spectre d'atténuation obtenu, la distribution de taille des microbulles et son évolution au fil du temps sont déterminées.

La cellule (Figure A. 4) est composée de deux transducteurs piézo-électriques circulaires collés sur deux lames de verre opposées. Le transducteur émetteur est relié à un générateur de signaux. Sept impulsions successives d'ondes courtes ( $\sim 10 \mu\text{s}$ ) sont émises à des fréquences centrales de  $\sim 0,45$ ; 0,75; 1,2; 2,4; 3,3; 5,7 et 6,6 MHz. Le transducteur récepteur reçoit les signaux après passage à travers la solution étudiée et les convertit en signaux électriques. Le signal reçu est pré-amplifié, numérisé et enregistré sur un ordinateur. Le spectre de fréquence est obtenu en réalisant la transformée de Fourier du signal numérisé à l'aide de l'algorithme FFT (Fast Fourier Transform) standard. Comme l'onde acoustique doit traverser quatre interfaces (émetteur/verre, verre/eau, eau/verre et verre/récepteur), le signal, au niveau du transducteur récepteur, présente plusieurs pics à cause des réflexions multiples de l'onde ultrasonore dans la cellule. Seul le premier pic du signal transmis, qui correspond au plus court trajet de l'onde acoustique, est pris en compte dans le traitement. Pour obtenir la contribution des MB à l'atténuation, le spectre obtenu est divisé par celui obtenu en l'absence de microbulles. La distribution de taille est obtenue par déconvolution du spectre par l'expression théorique du coefficient d'atténuation en fonction de la taille.

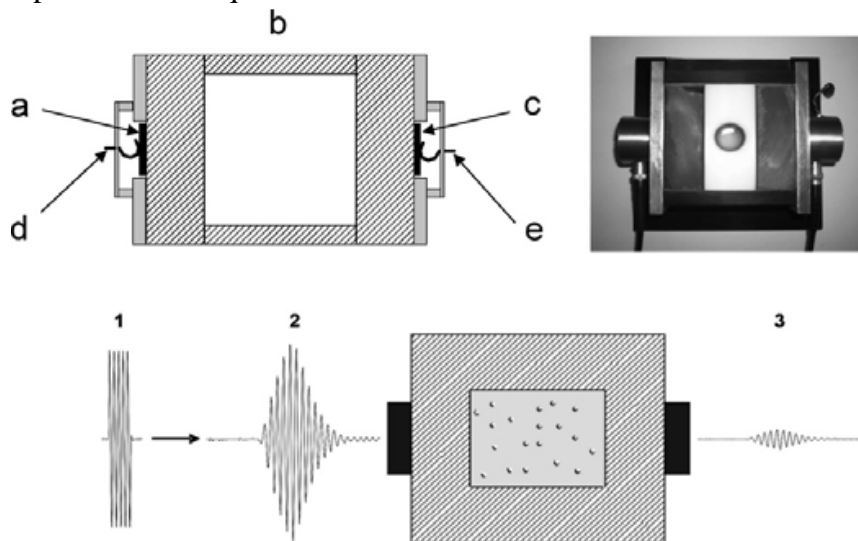


Figure A. 4. Dispositif acoustique de multifréquence pour l'étude des tailles des microbulles. (a) transducteur émetteur (b) cellule verre (c) transducteur récepteur (d) générateur (e) récepteur.

Pour réaliser une mesure, un petit volume de microbulles est injecté dans une cellule cubique pré-remplie par de l'eau. Les microbulles sont maintenues sous forme de dispersion par un agitateur ( $\sim 250 \text{ rpm}$ ). La cellule est thermorégulée à  $25^\circ\text{C}$  pendant la mesure.

Cette technique présente beaucoup d'avantages. Le principal est que la mesure ne dépend pas du mouvement des bulles. Nous pouvons donc agiter la dispersion afin d'empêcher que les bulles ne remontent à la surface ou s'agrègent. La mesure, effectuée à une



puissance acoustique faible, n'altère pas les bulles ce qui permet de suivre leur stabilité en fonction du temps (de quelques secondes à quelques heures). Par rapport à d'autres dispositifs existants, nous avons fait le choix d'émettre sous la forme de sept signaux à bande étroite plutôt que d'un signal à bande large. Ceci augmente la complexité des calculs numériques mais cette stratégie conduit à des résultats beaucoup plus précis.

#### **A1.5.2. Mesures des susceptibilités dynamiques des suspensions magnétiques**

Les mesures de susceptibilité magnétiques dynamiques ont été mesurées avec un appareil Dynamag commercialisé par l'entreprise IMEGO (Suède). Les mesures sont faites sur une suspension de 200  $\mu$ l à température ambiante. La fréquence du champ magnétique appliqué varie de 1 Hz à 500 kHz.

#### **A1.5.3. Spectroscopie infrarouge**

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés avec l'appareil Vertex (Bruker) de l'ICS en mode ATR (Attenuated Total Reflection) sur des poudres sèches.

# Annexe 2. Synthèses des tensioactifs *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* et des nanoparticules

## Synthèse de *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*

La synthèse de *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos* a été effectuée dans notre équipe par P. Polavarapu et N. Benoit. Le schéma de synthèse est présenté sur la Figure A. 5.

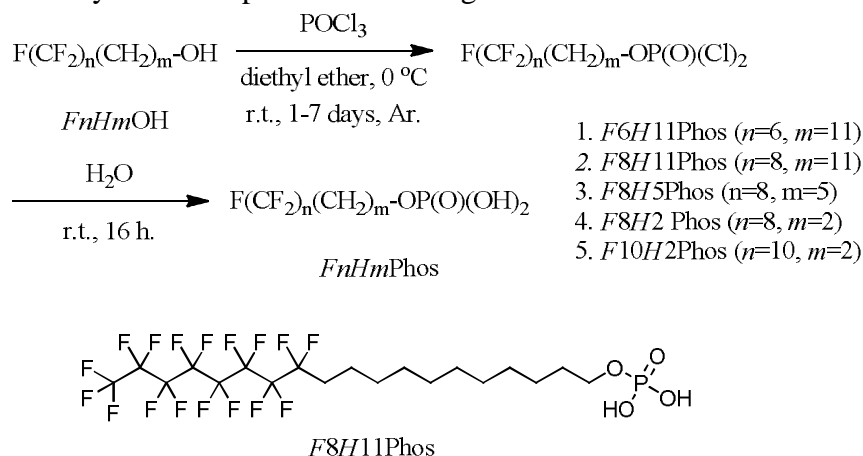


Figure A. 5. Schéma de synthèse des phosphates semi-fluorés *F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*.

## Protocole de synthèse de *F8H2Phos*

Dissoudre, sous Argon, en agitant, 1.652 g (986  $\mu\text{L}$ , 10.77 mmole, 2.5  $\text{eq}$ ) de chlorure de phosphoryle ( $\text{POCl}_3$ ) dans 13 mL de diéthyléther anhydre. Refroidir à  $0^\circ\text{C}$  dans un bain de glace. Ajouter à cette solution, au goutte à goutte, pendant une heure, à  $0^\circ\text{C}$ , une solution de 2 g (4.31 mmole) de *F8H2OH* dans 40 mL de diéthyléther anhydre. Laisser revenir à température ambiante et continuer à agiter pendant 2 jours pour avoir un maximum de conversion de *F8H2OH*. Hydrolyser ensuite le dichlorure de phosphore en ajoutant 5 mL d'eau. Continuer à agiter pendant 16 heures. Séparer les deux phases et extraire la phase aqueuse avec du diéthyléther (3 fois). Réunir les différentes phases éther et extraire avec une solution à 3 % de NaOH (3 fois). Ramener le pH de la phase aqueuse à environ 1 avec une solution diluée de HCl. Extraire cette phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle (3 fois). Laver cette phase organique avec de l'eau, sécher sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporer le solvant. On obtient 1.91 g (81 %) de *F8H2Phos* qui est un solide blanc.

*F8H2Phos* obtenu est caractérisé par RMN. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm) : 2.62 (m, 2H), 4.27 (dt,  $J=7.6, 6.6$  Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm) : 33.1 (m), 59.6 (m), 107-125 (m). RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 282 MHz)  $\delta$  (ppm) : -82.4 (t,  $J=10.2$  Hz, 3F), -114.7 (m, 2F), -122.7 (m, 2F), -122.9 (m, 4 F), -123.7 (m, 2 F), -124.7 (m, 2F), -127.3 (m, 2 F). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 162 MHz)  $\delta$  : 0.4 (ppm). MS (MALDI-TOF) :  $m/z=566.9$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ . Analyse élémentaire, calculée pour  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_{17}\text{O}_4\text{P}$  : C, 22.07 ; H, 1.11. Trouvée C, 22.09 ; H, 1.25.

### *Protocole de synthèse de F10H2Phos*

On utilise la procédure décrite plus haut en utilisant 2 g (3.55 mmole) de *F10H2OH*, 1.36 g (810  $\mu$ L, 8.86 mmole, 2.5 éq) de chlorure de phosphoryle et 5 mL d'eau. La réaction de phosphorylation nécessite 4 - 7 jours pour avoir un maximum de conversion de *F10H2OH*. On obtient 1.6 g (70 %) de *F10H2Phos* qui est un solide blanc. Le produit est recristallisé dans le diéthyléther.

*F10H2Phos* obtenu est caractérisé par RMN. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$  (ppm) : 2.63 (m, 2H), 4.28 (dt,  $J=7.8, 6.4$  Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$  (ppm) : 33.0 (m), 59.6 (m), 107-125 (m). RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 162 MHz)  $\delta$  : 0.4 (ppm). MS (MALDI-TOF) :  $m/z=667$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

## Annexe 3. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer et de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Nous présentons dans cette annexe une introduction bibliographique sur les méthodes de synthèse et les propriétés de nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt. A cause de grand potentiel pour les applications, beaucoup de recherches ont été menées sur la synthèse de nanoparticules à base d'oxyde de fer. La facilité d'oxydation du fer (II) et la diversité de phases dans le système Fe(II)-Fe(III)-O-H posent un problème pour la synthèse de nanoparticules homogènes en taille et en absence de phases indésirables [113, 151].

On peut distinguer les voies de synthèses les plus courantes (Tableau A. 1), qui sont la co-précipitation [135, 152], la décomposition thermique [153-155], la synthèse en microémulsion [156], et la voie hydrothermale [134, 157].

Tableau A. 1. Récapitulatif des méthodes de synthèses des nanoparticules d'oxyde de fer.

Méthode	Taille, nm (distribution)	Solvant	Rendement	Avantages	Inconvénients
Co-précipitation	5-20 (correcte)	eau	Très élevé	Simple, surface non-modifiée	Agrégation ; pas de contrôle sur l'état d'oxydation
Décomposition thermique	2-20 (très bonne)	organique	Elevé	Contrôle de la forme	Pas de contrôle sur l'état d'oxydation ; transfert dans l'eau est difficile
Microémulsion	$\leq 50$ (très bonne)	eau + organique	Faible	Contrôle de la forme	Difficile d'extraire le surfactant
Hydrothermale	50-1000 (très bonne)	eau, EtOH	Moyen	Simple	Haute température de synthèse

La co-précipitation des sels de Fe(II) et Fe(III) dans un milieu basique est une méthode classique qui permet d'obtenir les nanoparticules superparamagnétiques en grande quantité. La croissance de cristaux pendant la co-précipitation est rapide et ne peut pas être décalée de l'étape de germination. En plus, le milieu réactionnel n'est pas homogène au niveau microscopique (le pH et les concentrations de réactifs fluctuent dans la goutte de solution pendant le prélèvement). C'est pourquoi les nanoparticules obtenues ont la distribution de taille assez large.

Récemment [134], Daou et al. ont montré que la distribution de taille et les propriétés de nanoparticules d'oxyde de fer peuvent être contrôlées en utilisant les bases organiques qui s'adsorbent à la surface de nanoparticules et ralentissent la croissance. Dans leur travail la co-précipitation a été suivie par un traitement hydrothermal qui permet d'augmenter la taille de nanoparticules et d'améliorer la qualité des nanocristaux.

L'avantage important de la co-précipitation (sans ou avec traitement hydrothermal) est la synthèse dans l'eau, le solvant le plus utilisé dans les applications. Les nanoparticules obtenues par d'autres méthodes peuvent aussi être transférées dans l'eau [158, 159], mais

l'étape de transfert est souvent difficile et nécessite le greffage de ligands spéciaux à la surface de nanoparticules.

Les nanoparticules ont été synthétisées par Julien Jouhannaud à l'IPCMS, par la co-précipitation de solutions de chlorures de fer  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{CoCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  dans le cas de ferrite de cobalt) dans une solution de tétraméthylammonium  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Le précipité obtenu est filtré, lavé et séché. Dans le cas du ferrite de cobalt, la co-précipitation est suivie d'un traitement hydrothermal du précipité dans un autoclave [18]. La réaction est schématisée par :



Les conditions de préparation sont présentées dans le tableau suivant :

Composition	$d_{\text{MET}}$ , nm	Concentrations, M					Traitement hydrothermal	
		$\text{FeCl}_2$	$\text{CoCl}_2$	$\text{FeCl}_3$	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	Base/ $\text{Fe}^{3+}$	$T_{\text{max}}$	t
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	24 nm	-	1M	2M	2M	4.8	150°C	24h
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	10 nm	0.4M	-	0.8M	2.74M	4.8	-	-

Sur un diffractogramme typique (Figure A. 6), les pics correspondant à la phase spinelle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a = 0.8396$  nm; JCPDS file 19-629) et de la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $a = 0.83495$  nm; JCPDS file 39-1346) sont observés.

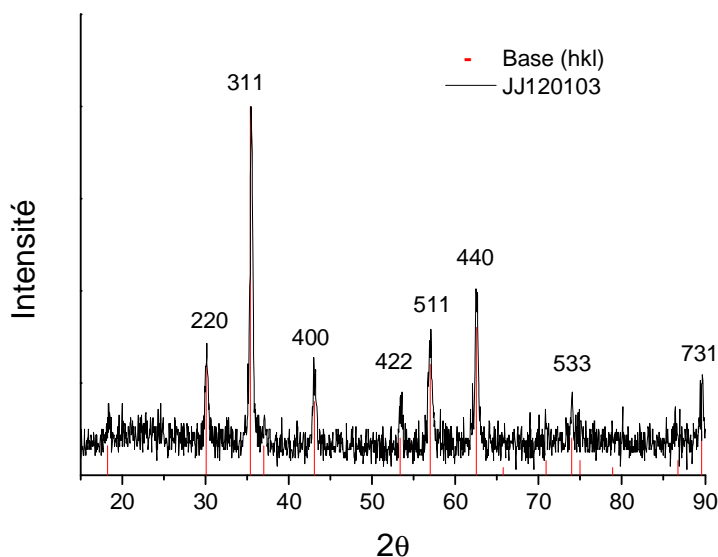


Figure A. 6. Diffractogramme obtenu sur l'oxyde de fer synthétisé par Julien Jouhannaud à l'IPCMS. Les pics sont indexés dans la structure spinelle.

## Annexe 4. Détermination de la concentration de molécules libres à partir de l'isotherme d'adsorption

Dans les expériences avec les bulles et les nanoparticules, il est nécessaire de trouver la concentration de molécules libres dans la solution et le taux de greffage  $tx$  à partir de la concentration de nanoparticules  $C_{NP}$  et de la concentration totale de  $F8H2Phos$   $C_{tot}(F8H2Phos)$ . Si on suppose, que l'isotherme d'adsorption est similaire, on peut utiliser l'isotherme  $\Gamma(C_{libre})$  comme une constante d'équilibre et on écrit :

$$C_{tot}(F8H2Phos) = C_{libre} + C_{adsorbée} = C_{libre} + C_{NPs} * \frac{3}{\rho R} * M_{F8H2Phos} * \Gamma(C_{libre}) \quad (A2)$$

Cette équation a été résolue de manière graphique pour chaque concentration de nanoparticules et une concentration totale de molécules. Pour ceci, nous avons tracé les deux courbes :

$$f_1 = C_{tot}(F8H2Phos) - C_{libre}; \quad f_2 = C_{NPs} * \frac{3}{\rho R} * M_{F8H2Phos} * \Gamma(C_{libre}) \quad (A3)$$

L'intersection des deux courbes nous donne la valeur de  $C_{libre}$ .

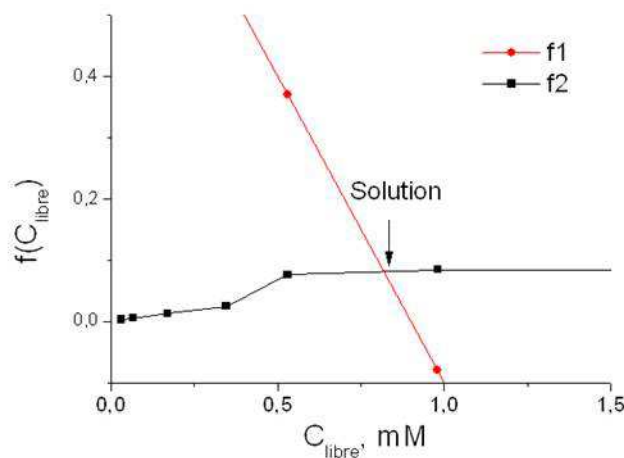


Figure A. 7. Solution graphique de l'équation A3.

A partir de l'isotherme d'adsorption et une concentration des molécules libres on trouve facilement la valeur du taux de greffage.

## Annexe 5. Structure et propriétés magnétiques de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et le ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) sont des matériaux de structure « spinelle ». La maille élémentaire du réseau spinelle a une symétrie cubique et contient huit motifs  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ). Les anions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. Dans ce type de structure, deux types de sites interstitiels existent, 64 sites tétraédriques (A) et 32 sites octaédriques (B) dont seulement 8 et 16 sont respectivement occupés.

La magnétite est un oxyde mixte de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  de structure spinelle inverse  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^{\text{octa}}\text{O}_4$  (Figure A. 8). Les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent et les sites octaédriques par les cations divalents et trivalents.

La maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est obtenue par oxydation de la magnétite et il est souvent présent dans la couche extérieure des cristaux de magnétite [18]. Le fer se trouve entièrement dans l'état trivalent ce qui se traduit par l'apparition de lacunes cationiques, notées  $\square$ , dans les sites octaédriques  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\text{ } \square_{1/3}]^{\text{octa}}(\text{O})_4$ .

Le ferrite de cobalt est un spinelle inverse  $(\text{Fe}^{3+})^{\text{tétra}}[\text{Fe}^{3+}\text{Co}^{2+}]^{\text{octa}}\text{O}_4$  et il est plus stable vis-à-vis de l'oxydation que la magnétite à cause de l'absence du fer (II).

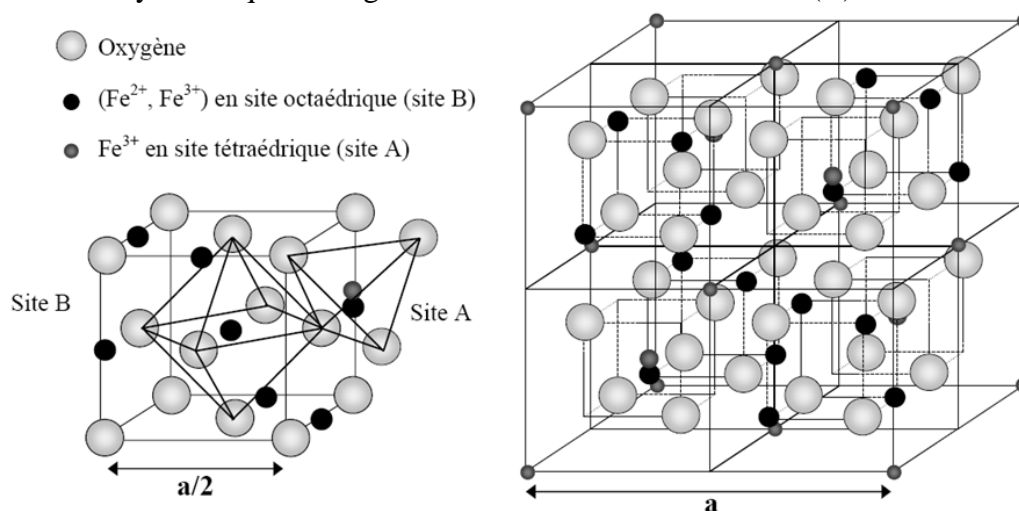


Figure A. 8. Structure cristalline de la magnétite.

Les propriétés magnétiques des spinelles sont directement liées à l'arrangement des atomes dans les sites octaédriques et tétraédriques. Les atomes portant des spins forment deux sous-mailles (A et B). A cause du couplage antiferromagnétique entre les mailles  $A\uparrow$  et  $B\downarrow$ , le moment total du cristal est égal, en valeur absolue, à la différence des moments des sous-mailles A et B – cette structure magnétique est appelée un ferrimagnétique. Le grand moment magnétique du fer (configuration  $d^5$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $d^6$  pour  $\text{Fe}^{2+}$ ) est responsable des valeurs élevées d'aimantation de la magnétite ( $92 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ). L'échantillon présente une aimantation permanente.

Cependant, pour diminuer l'énergie du champ magnétique, le cristal massif de magnétite se divise spontanément en domaines magnétiques dans lesquels tous les spins sont corrélés tandis que l'aimantation macroscopique du cristal est faible. Dans un champ externe, les frontières des domaines commencent à se déplacer favorisant la croissance de domaines avec une aimantation proche de la direction du champ externe.

Si le champ externe diminue jusqu'à zéro, deux situations sont possibles : 1) si les frontières de domaines sont mobiles (rien ne les empêche de se déplacer) le cristal revient dans l'état initial avec  $M \approx 0$  ; 2) si les frontières sont inertes (surtout s'il y a des défauts ou des inclusions qui les bloquent) le cristal reste dans l'état aimanté avec une aimantation de rémanence  $M_r \neq 0$ . Le champ négatif  $H_c$  nécessaire pour retourner le cristal dans l'état  $M \approx 0$  est appelé champ coercitif ou « force coercitive ». La valeur de  $H_c$  dépend de la microstructure, la morphologie et la composition du cristal. En présence d'une force coercitive, la courbe d'aimantation montre une hystérèse et coupe les axes  $H$  et  $M$  aux valeurs  $H_c$  et  $M_r$ .

Quand la taille des cristaux diminue, la présence de plusieurs domaines dans la particule devient défavorable. Dans la gamme de tailles  $\approx 20-130$  nm, les particules de magnétite sont dans un état monodomaine [151] et la valeur de  $H_c$  augmente avec la diminution de la taille de nanoparticules jusqu'au moment où les fluctuations thermiques commencent à jouer un rôle important.

Dans les cristaux, il existe des axes cristallins de facile aimantation qui sont liés à la structure atomique (l'anisotropie magnétocristalline) ou à la forme du cristal (l'anisotropie magnétostatique). L'énergie d'un cristal dans le champ magnétique est égale à la somme de l'énergie d'interaction du champ avec les spins. L'énergie d'anisotropie magnétique est minimale pour les axes de facile aimantation [137]:

$$E = -H \cdot V \cdot M \cdot \cos\theta + K \cdot V \cdot \sin^2\theta \quad (A4)$$

$H$  – le champ magnétique,  $V$  – le volume du cristal,  $M$  – l'aimantation,  $K$  – la constante d'anisotropie magnétique,  $\theta$  – l'angle entre  $H$  et un axe d'aimantation facile.

Si l'anisotropie  $KV$  est grande, l'aimantation dans les domaines magnétiques du cristal va suivre les axes d'aimantation facile jusqu'aux valeurs de champ  $H$  très élevées. Pour la magnétite, la valeur de  $K$  est relativement basse ( $2-5 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>).

Les nanoparticules dans lesquelles l'énergie d'anisotropie magnétique est inférieure à l'énergie thermique de fluctuations collectives des spins, portent le nom de « particules superparamagnétiques ». Les propriétés de ces nanoparticules sont proches de celles des molécules et des ions paramagnétiques mais le moment magnétique de chaque « spin » est beaucoup plus élevé. A basse température, les fluctuations diminuent et les nanoparticules superparamagnétiques reviennent dans l'état bloqué au-dessous de la température de blocage  $T_b$  qui dépend de leurs tailles et des interactions entre les nanoparticules. La relaxation des moments magnétiques au-dessus de  $T_b$  est appelée la relaxation de Néel.

Quand on parle du superparamagnétisme, il est très important de préciser l'échelle du temps à laquelle on exécute les mesures magnétiques [138]. Par exemple, le diamètre de la transition à l'état superparamagnétique de la magnétite mesuré avec les méthodes statiques (fréquence  $\nu \approx 0$  Hz) est autour de 17 nm tandis que pour la spectroscopie de Mössbauer avec les fréquences  $10^7-10^9$  Hz il descend à 9 nm.



Le greffage de nanoparticules superparamagnétiques avec les molécules organiques peut changer leurs propriétés magnétiques suite à deux causes [138, 160] : la couche de molécules change la distance entre les nanoparticules et affaiblit les interactions dipolaires ; la coordination des atomes à la surface de nanoparticules par les greffons changent l'ordre magnétique de ces atomes. Cependant, l'étude quantitative de ces phénomènes nécessite les particules homogènes en composition et en taille, ce qui est difficile à obtenir.

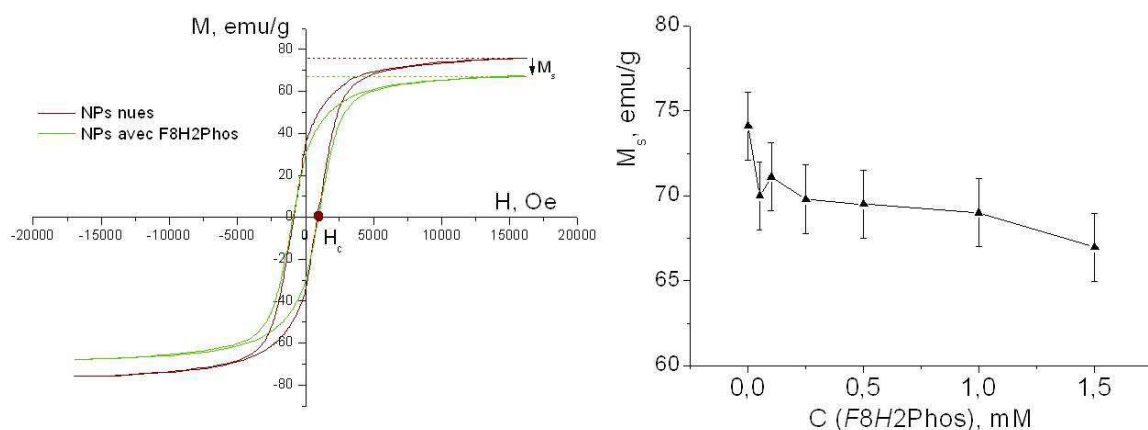


Figure A. 9. Cycles d'aimantation des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sans et avec les molécules  $\text{F8H2Phos}$ . Aimantation de saturation en fonction de la concentration totale des molécules.

Les cycles d'aimantation de nanoparticules nues et de celles greffées à la concentration maximale du  $\text{F8H2Phos}$  sont présentés sur la Figure A. 9. On voit que la forme du cycle d'hystérésis ne change pas avec le greffage et que la force coercitive  $H_c$  reste égale à 1000 Oe. L'aimantation de saturation  $M_s$  diminue parce que les molécules organiques apportent une partie diamagnétique (très faible par rapport au signal des nanoparticules). Cependant, la masse de l'échantillon est trop faible pour pouvoir utiliser ces mesures pour un calcul précis de la quantité de molécules.

# Liste des références

1. Sirsi, S.R. and M.A. Borden, *Microbubble compositions, properties and biomedical applications*. Bubble Sci. Eng. Tech., 2009. **1**(1-2): p. 3-17.
2. Schutt, E.G., D.H. Klein, R.M. Mattrey, and J.G. Riess, *Injectable Microbubbles as Contrast Agents for Diagnostic Ultrasound Imaging: The Key Role of Perfluorochemicals*. Angew. Chem. Int. Ed., 2003. **42**(28): p. 3218-3235.
3. Lindner, J.R., *Microbubbles in medical imaging: current applications and future directions*. Nat. Rev. Drug Discov., 2004. **3**(6): p. 527-532.
4. Ferrara, K.W., *Driving delivery vehicles with ultrasound*. Adv. Drug. Deliv. Rev., 2008. **60**(10): p. 1097-1102.
5. Liu, Y., H. Miyoshi, and M. Nakamura, *Encapsulated ultrasound microbubbles: Therapeutic application in drug/gene delivery*. J. Control. Release, 2006. **114**(1): p. 89-99.
6. Leighton, T.G., *The Acoustic Bubble*1994: Academic Press.
7. Park, J.I., D. Jagadeesan, R. Williams, W. Oakden, S.Y. Chung, G.J. Stanisz, and E. Kumacheva, *Microbubbles Loaded with Nanoparticles: A Route to Multiple Imaging Modalities*. ACS Nano, 2010. **4**(11): p. 6579-6586.
8. Kim, D.H., M.J. Costello, P.B. Duncan, and D. Needham, *Mechanical Properties and Microstructure of Polycrystalline Phospholipid Monolayer Shells: Novel Solid Microparticles*. Langmuir, 2003. **19**(20): p. 8455-8466.
9. Rossi, S., G. Waton, and M.P. Krafft, *Phospholipid-Coated Gas Bubble Engineering: Key Parameters for Size and Stability Control, as Determined by an Acoustical Method*. Langmuir, 2010. **26**(3): p. 1649-1655.
10. Szűjjártó, C., S. Rossi, G. Waton, and M.P. Krafft, *Effects of Perfluorocarbon Gases on the Size and Stability Characteristics of Phospholipid-Coated Microbubbles: Osmotic Effect versus Interfacial Film Stabilization*. Langmuir, 2011. **28**(2): p. 1182-1189.
11. Wang, W., C.C. Moser, and M.A. Wheatley, *Langmuir Trough Study of Surfactant Mixtures Used in the Production of a New Ultrasound Contrast Agent Consisting of Stabilized Microbubbles*. J. Phys. Chem., 1996. **100**(32): p. 13815-13821.
12. Böhmer, M.R., R. Schroeders, J.A.M. Steenbakkens, S.H.P.M. de Winter, P.A. Duineveld, J. Lub, W.P.M. Nijssen, J.A. Pikkemaat, and H.R. Stapert, *Preparation of monodisperse polymer particles and capsules by ink-jet printing*. Colloids Surf. A, 2006. **289**(1-3): p. 96-104.
13. Cox, A.R., F. Cagnol, A.B. Russell, and M.J. Izzard, *Surface Properties of Class II Hydrophobins from Trichoderma reesei and Influence on Bubble Stability*. Langmuir, 2007. **23**(15): p. 7995-8002.
14. Liu, Z., T. Lammers, J. Ehling, S. Fokong, J. Bornemann, F. Kiessling, and J. Gatzjens, *Iron oxide nanoparticle-containing microbubble composites as contrast agents for MR and ultrasound dual-modality imaging*. Biomaterials, 2011. **32**(26): p. 6155-6163.
15. Yang, F., A.Y. Gu, Z.P. Chen, N. Gu, and M. Ji, *Multiple emulsion microbubbles for ultrasound imaging*. Mater. Lett., 2008. **62**(1): p. 121-124.
16. Dove, J.D., T.W. Murray, and M.A. Borden, *Enhanced photoacoustic response with plasmonic nanoparticle-templated microbubbles*. Soft Matter, 2013. **9**(32): p. 7743-7750.

17. Nguyen, P.N., G. Nikolova, P. Polavarapu, G. Waton, L.T. Phuoc, G. Pourroy, and M.P. Krafft, *Compressible multi-scale magnetic constructs: decorating the outer surface of self-assembled microbubbles with iron oxide nanoparticles*. RSC Advances, 2013. **3**(21): p. 7743-7746.
18. Salazar, J.S., L. Perez, O. de Abril, T.P. Lai, D. Ihiwakrim, M. Vazquez, J.M. Greneche, S. Begin-Colin, and G. Pourroy, *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in 10-40 nm Range: Composition in Terms of Magnetite/Maghemite Ratio and Effect on the Magnetic Properties*. Chem. Mater., 2011. **23**(6): p. 1379-1386.
19. Brismar, T.B., D. Grishenkov, B. Gustafsson, J. Harmark, A. Barrefelt, S. Kothapalli, S. Margheritelli, L. Oddo, K. Caidahl, H. Hebert, and G. Paradossi, *Magnetite Nanoparticles Can Be Coupled to Microbubbles to Support Multimodal Imaging*. Biomacromolecules, 2012. **13**(5): p. 1390-1399.
20. Mulvana, H., R.J. Eckersley, M.X. Tang, Q. Pankhurst, and E. Stride, *Theoretical and experimental characterisation of magnetic microbubbles*. Ultras. Med. Biol., 2012. **38**(5): p. 864-875.
21. Yang, F., Y.X. Li, Z.P. Chen, Y. Zhang, J.R. Wu, and N. Gu, *Superparamagnetic iron oxide nanoparticle-embedded encapsulated microbubbles as dual contrast agents of magnetic resonance and ultrasound imaging*. Biomaterials, 2009. **30**(23-24): p. 3882-3890.
22. Fang, Y., L. Ling, L. Yixin, C. Zhongping, W. Junru, and G. Ning, *Superparamagnetic nanoparticle-inclusion microbubbles for ultrasound contrast agents*. Phys. Med. Biol., 2008. **53**(21): p. 6129.
23. Chow, A.M., K.W.Y. Chan, J.S. Cheung, and E.X. Wu, *Enhancement of gas-filled microbubble R2\* by iron oxide nanoparticles for MRI*. Magn. Res. Med., 2010. **63**(1): p. 224-229.
24. Xu, B., R. Lu, H. Dou, K. Tao, K. Sun, Y. Qiu, J. Ding, D. Zhang, J. Li, W. Shi, and K. Sun, *Exploring the structure–property relationships of ultrasonic/MRI dual imaging magnetite/PLA microbubbles: magnetite@Cavity versus magnetite@Shell systems*. Coll. Polym. Sci., 2012. **290**(16): p. 1617-1626.
25. Hengte, K., X. Zhanwen, Z. Bo, W. Jinrui, L. Jibin, G. Caixin, Y. Xiuli, L. Shaoqin, T. Zhiyong, and D. Zhifei, *Quantum-dot-modified microbubbles with bi-mode imaging capabilities*. Nanotechnology, 2009. **20**(42): p. 425105.
26. Seo, M., I. Gorelikov, R. Williams, and N. Matsuura, *Microfluidic Assembly of Monodisperse, Nanoparticle-Incorporated Perfluorocarbon Microbubbles for Medical Imaging and Therapy*. Langmuir, 2010. **26**(17): p. 13855-13860.
27. Lee, M.H., V. Prasad, and D. Lee, *Microfluidic Fabrication of Stable Nanoparticle-Shellled Bubbles*. Langmuir, 2010. **26**(4): p. 2227-2230.
28. Vlaskou, D., O. Mykhaylyk, F. Krötz, N. Hellwig, R. Renner, U. Schillinger, B. Gleich, A. Heidsieck, G. Schmitz, K. Hensel, and C. Plank, *Magnetic and Acoustically Active Lipospheres for Magnetically Targeted Nucleic Acid Delivery*. Adv. Funct. Mater., 2010. **20**(22): p. 3881-3894.
29. Stride, E., C. Porter, A.G. Prieto, and Q. Pankhurst, *Enhancement of microbubble mediated gene delivery by simultaneous exposure to ultrasonic and magnetic fields*. Ultras. Med. Biol., 2009. **35**(5): p. 861-868.
30. Vlaskou, D., P. Pradhan, C. Bergemann, A.L. Klibanov, K. Hensel, G. Schmitz, C. Plank, and O. Mykhaylyk. *Magnetic Microbubbles: Magnetically Targeted and Ultrasound-Triggered Vectors for Gene Delivery in Vitro*. in *8th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. 2010. Melville: Amer Inst Physics.

31. Abou-Saleh, R.H., S.A. Peyman, K. Critchley, S.D. Evans, and N.H. Thomson, *Nanomechanics of Lipid Encapsulated Microbubbles with Functional Coatings*. Langmuir, 2013. **29**(12): p. 4096-4103.
32. Mannell, H., J. Pircher, F. Fochler, Y. Stampnik, T. Rathel, B. Gleich, C. Plank, O. Mykhaylyk, C. Dahmani, M. Wornle, A. Ribeiro, U. Pohl, and F. Krotz, *Site directed vascular gene delivery in vivo by ultrasonic destruction of magnetic nanoparticle coated microbubbles*. Nanomed. Nanotech. Biol. Med., 2012. **8**(8): p. 1309-1318.
33. Fan, C.H., C.Y. Ting, H.J. Lin, C.H. Wang, H.L. Liu, T.C. Yen, and C.K. Yeh, *SPIO-conjugated, doxorubicin-loaded microbubbles for concurrent MRI and focused-ultrasound enhanced brain-tumor drug delivery*. Biomaterials, 2013. **34**(14): p. 3706-3715.
34. Mohamedi, G., M. Azmin, I. Pastoriza-Santos, V. Huang, J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, M. Edirisinghe, and E. Stride, *Effects of Gold Nanoparticles on the Stability of Microbubbles*. Langmuir, 2012. **28**(39): p. 13808-13815.
35. Dickinson, E., R. Ettelaie, T. Kostakis, and B.S. Murray, *Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles*. Langmuir, 2004. **20**(20): p. 8517-8525.
36. Zhao, X., P.A. Quinto-Su, and C.D. Ohl, *Dynamics of Magnetic Bubbles in Acoustic and Magnetic Fields*. Phys. Rev. Lett., 2009. **102**(2).
37. Rodrigues, J.A., E. Rio, J. Bobroff, D. Langevin, and W. Drenckhan, *Generation and manipulation of bubbles and foams stabilised by magnetic nanoparticles*. Colloids Surf. A, 2011. **384**(1-3): p. 408-416.
38. Garbin, V., J.C. Crocker, and K.J. Stebe, *Nanoparticles at fluid interfaces: Exploiting capping ligands to control adsorption, stability and dynamics*. J. Colloid Interface Sci., 2012. **387**(1): p. 1-11.
39. Banks, R.E., D.W.A. Sharp, and J.C. Tatlow, *Fluorine: the first hundred years (1886-1986)*1986: Elsevier Sequoia.
40. Simons, J.H., *Fluorine Chemistry*1964: Elsevier Science.
41. Krafft, M.P., *Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research*. Adv. Drug. Deliv. Rev., 2001. **47**(2-3): p. 209-228.
42. Krafft, M.P. and J.G. Riess, *Chemistry, Physical Chemistry, and Uses of Molecular Fluorocarbon-Hydrocarbon Diblocks, Triblocks, and Related Compounds-Unique "Apblar" Components for Self-Assembled Colloid and Interface Engineering*. Chem. Rev., 2009. **109**(5): p. 1714-1792.
43. Horváth, I.T. and J. Rábai, *Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins*. Science, 1994. **266**(5182): p. 72-75.
44. Tzschucke, C.C., C. Markert, W. Bannwarth, S. Roller, A. Hebel, and R. Haag, *Modern separation techniques for the efficient workup in organic synthesis*. Angew. Chem. Int. Ed., 2002. **41**(21): p. 3964-4000.
45. Krafft, M.P. and M. Goldmann, *Monolayers made from fluorinated amphiphiles*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2003. **8**(3): p. 243-250.
46. Krafft, M.P., *Large Organized Surface Domains Self-Assembled from Nonpolar Amphiphiles*. Acc Chem Res, 2012. **45**(4): p. 514-524.
47. Maaloum, M., P. Muller, and M.P. Krafft, *Monodisperse surface micelles of nonpolar amphiphiles in Langmuir monolayers*. Angew. Chem. Int. Ed., 2002. **41**(22): p. 4331-4334.
48. Kunieda, H. and K. Shinoda, *Krafft points, critical micelle concentrations, surface tension and solubilizing power of aqueous solutions of fluorinated surfactants*. J. Phys. Chem., 1976. **80**(22): p. 2468-2470.

49. Shinoda, K., M. Hato, and T. Hayashi, *Physicochemical properties of aqueous solutions of fluorinated surfactants*. J. Phys. Chem., 1972. **76**(6): p. 909-914.
50. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants and Repellents, Second Edition* 2001: Taylor & Francis.
51. Rosen, M.J., *Reduction of Surface and Interfacial Tension by Surfactants*, in *Surfactants and Interfacial Phenomena* 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 208-242.
52. Lin, I.J., *Hydrophile-lipophile balance (hlb) of fluorocarbon surfactants and its relation to the critical micelle concentration (cmc)*. J. Phys. Chem., 1972. **76**(14): p. 2019-2023.
53. Tadros, T.F., *Thermodynamics of micellization of fluorocarbon surfactants*. J. Colloid Interface Sci., 1980. **74**(1): p. 196-200.
54. Rosen, M.J., *Adsorption of Surface-Active Agents at Interfaces: The Electrical Double Layer*, in *Surfactants and Interfacial Phenomena* 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 34-104.
55. Fainerman, V.B. and R. Miller, *Dynamic surface tensions of surfactant mixtures at the water-air interface*. Colloids Surf. A, 1995. **97**(1): p. 65-82.
56. Eastoe, J. and J.S. Dalton, *Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface*. Adv. Coll. Interf. Sci., 2000. **85**(2-3): p. 103-144.
57. Xi Yuan, H. and M.J. Rosen, *Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions: I. Basic parameters*. J. Colloid Interface Sci., 1988. **124**(2): p. 652-659.
58. Yoshimura, T., A. Ohno, and K. Esumi, *Equilibrium and Dynamic Surface Tension Properties of Partially Fluorinated Quaternary Ammonium Salt Gemini Surfactants*. Langmuir, 2006. **22**(10): p. 4643-4648.
59. Sekine, M., R.A. Campbell, D.S. Valkovska, J.P.R. Day, T.D. Curwen, L.J. Martin, S.A. Holt, J. Eastoe, and C.D. Bain, *Adsorption kinetics of ammonium perfluorononanoate at the air-water interface*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2004. **6**(21): p. 5061-5065.
60. Kuo, C.-C., B.A. Noskov, Y.-C. Liao, and S.-Y. Lin, *The adsorption kinetics of a fluorinated surfactant – Heptadecafluoro-1-nonanol*. J. Colloid Interface Sci., 2013. **402**(0): p. 131-138.
61. Rosen, M.J., *Molecular Interactions and Synergism in Mixtures of Two Surfactants*, in *Surfactants and Interfacial Phenomena* 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 379-414.
62. Rosen, M.J. and D.S. Murphy, *Synergism in binary mixtures of surfactants: V. Two-phase liquid-liquid systems at low surfactant concentrations*. J. Colloid Interface Sci., 1986. **110**(1): p. 224-236.
63. Zhao, G.-X. and B.-Y. Zhu, *Surface Adsorption and Micellization of the Mixed Solution of Fluorocarbon and Hydrocarbon Surfactants*, in *Phenomena in Mixed Surfactant Systems* 1986, American Chemical Society. p. 184-198.
64. Kadi, M., P. Hansson, M. Almgren, and I. Furó, *Demixing of Fluorinated and Hydrogenated Surfactants into Distinct Aggregates and into Distinct Regions within Aggregates. A Combined NMR, Fluorescence Quenching, and Cryo-TEM Study*. Langmuir, 2002. **18**(24): p. 9243-9249.
65. Schmutz, M., B. Michels, P. Marie, and M.P. Krafft, *Fluorinated Vesicles Made from Combinations of Phospholipids and Semifluorinated Alkanes. Direct Experimental Evidence of the Location of the Semifluorinated Alkane within the Bilayer*. Langmuir, 2003. **19**(12): p. 4889-4894.
66. Pingali, S.V., T. Takiue, G. Luo, A.M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M.L. Schlossman, *X-ray Reflectivity and Interfacial Tension Study of the Structure and Phase Behavior of the Interface between Water and Mixed Surfactant Solutions of*

- CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>OH and CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH in Hexane.* J. Phys. Chem. B, 2004. **109**(3): p. 1210-1225.
67. Imae, T., T. Takeshita, and M. Kato, *Phase Separation in Hybrid Langmuir–Blodgett Films of Perfluorinated and Hydrogenated Amphiphiles. Examination by Atomic Force Microscopy.* Langmuir, 1999. **16**(2): p. 612-621.
  68. Zhu, B.Y., P. Zhang, R.X. Wang, Z.F. Liu, and L.H. Lai, *Phase separation and crystallization in mixed monolayers of FC and HC surfactants.* Colloids Surf. A, 1999. **157**(1–3): p. 63-71.
  69. Sanders, C.R. and R.S. Prosser, *Bicelles: a model membrane system for all seasons? Structure,* 1998. **6**(10): p. 1227-1234.
  70. Fainerman, V.B. and R. Miller, *Surface Tension Isotherms for Surfactant Adsorption Layers Including Surface Aggregation.* Langmuir, 1996. **12**(25): p. 6011-6014.
  71. Fainerman, V.B. and R. Miller, *Phase Transitions in Adsorption Layers at the Water/Hexane Interface.* J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(35): p. 8471-8476.
  72. Hossain, M.M., K.-I. Iimura, and T. Kato, *How many phases and phase transitions do exist in Gibbs adsorption layers at the air–water interface?* J. Colloid Interface Sci., 2007. **306**(2): p. 391-397.
  73. Aratono, M., Y. Hayami, and T. Takiue, *Comment on “Phase Transition in Adsorption Layers at the Water/Hexane Interface”.* J. Phys. Chem. B, 2002. **106**(17): p. 4560-4561.
  74. Tempel, M.v.d., J. Lucassen, and E.H. Lucassen-Reynders, *Application of Surface Thermodynamics to Gibbs Elasticity.* J. Phys. Chem., 1965. **69**(6): p. 1798-1804.
  75. Blijdenstein, T.B.J., P.W.N. de Groot, and S.D. Stoyanov, *On the link between foam coarsening and surface rheology: why hydrophobins are so different.* Soft Matter, 2010. **6**(8): p. 1799-1808.
  76. Peltonen, L.J. and J. Yliruusi, *Surface Pressure, Hysteresis, Interfacial Tension, and CMC of Four Sorbitan Monoesters at Water–Air, Water–Hexane, and Hexane–Air Interfaces.* J. Colloid Interface Sci., 2000. **227**(1): p. 1-6.
  77. Peltonen, L., J. Hirvonen, and J. Yliruusi, *The Effect of Temperature on Sorbitan Surfactant Monolayers.* J. Colloid Interface Sci., 2001. **239**(1): p. 134-138.
  78. Langevin, D., *Rheology of Adsorbed Surfactant Monolayers at Fluid Surfaces.* Annu. Rev. Fluid Mech., 2014. **46**(1): p. 47-65.
  79. Cantat, I., S. Cohen-Addad, F. Elias, F. Graner, R. Höhler, O. Pitois, F. Rouyer, A. Saint-Jalmes, R. Flatman, and S. Cox, *Foams: Structure and Dynamics* 2013: OUP Oxford.
  80. de Gennes, P.G., F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves* 2004: Springer.
  81. Epstein, P.S. and M.S. Plesset, *On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions.* J. Chem. Phys., 1950. **18**(11): p. 1505-1509.
  82. Kabalnov, A., D. Klein, T. Pelura, E. Schutt, and J. Weers, *Dissolution of multicomponent microbubbles in the bloodstream: 1. theory.* Ultras. Med. Biol., 1998. **24**(5): p. 739-749.
  83. Kwan, J.J. and M.A. Borden, *Microbubble Dissolution in a Multigas Environment.* Langmuir, 2010. **26**(9): p. 6542-6548.
  84. Duncan, P.B. and D. Needham, *Test of the Epstein–Plesset Model for Gas Microparticle Dissolution in Aqueous Media: Effect of Surface Tension and Gas Undersaturation in Solution.* Langmuir, 2004. **20**(7): p. 2567-2578.
  85. Hanwright, J., J. Zhou, G.M. Evans, and K.P. Galvin, *Influence of Surfactant on Gas Bubble Stability.* Langmuir, 2005. **21**(11): p. 4912-4920.

86. Borden, M.A. and M.L. Longo, *Dissolution Behavior of Lipid Monolayer-Coated, Air-Filled Microbubbles: Effect of Lipid Hydrophobic Chain Length*. Langmuir, 2002. **18**(24): p. 9225-9233.
87. Stride, E., *The influence of surface adsorption on microbubble dynamics*. Phil. Trans. R. Soc. A, 2008. **366**(1873): p. 2103-2115.
88. Marmottant, P., S. van der Meer, M. Emmer, M. Versluis, N. de Jong, S. Hilgenfeldt, and D. Lohse, *A model for large amplitude oscillations of coated bubbles accounting for buckling and rupture*. J. Acoust. Soc. Am., 2005. **118**(6): p. 3499-3505.
89. Kwan, J.J. and M.A. Borden, *Lipid monolayer collapse and microbubble stability*. Adv. Coll. Interf. Sci., 2012. **183-184**(0): p. 82-99.
90. Borden, M., *Nanostructural features on stable microbubbles*. Soft Matter, 2009. **5**(4): p. 716-720.
91. Borden, M.A., G.V. Martinez, J. Ricker, N. Tsvetkova, M. Longo, R.J. Gillies, P.A. Dayton, and K.W. Ferrara, *Lateral Phase Separation in Lipid-Coated Microbubbles*. Langmuir, 2006. **22**(9): p. 4291-4297.
92. Pu, G., M.A. Borden, and M.L. Longo, *Collapse and Shedding Transitions in Binary Lipid Monolayers Coating Microbubbles*. Langmuir, 2006. **22**(7): p. 2993-2999.
93. Wang, L.K., *Flotation Technology*. Vol. 12. 2010: Humana Press.
94. Stride, E. and M. Edirisinghe, *Novel microbubble preparation technologies*. Soft Matter, 2008. **4**(12): p. 2350-2359.
95. Zhanwen, X., W. Jinrui, K. Hengte, Z. Bo, Y. Xiuli, D. Zhifei, and L. Jibin, *The fabrication of novel nanobubble ultrasound contrast agent for potential tumor imaging*. Nanotechnology, 2010. **21**(14): p. 145607.
96. Feshitan, J.A., C.C. Chen, J.J. Kwan, and M.A. Borden, *Microbubble size isolation by differential centrifugation*. J. Colloid Interface Sci., 2009. **329**(2): p. 316-324.
97. Basheva, E.S., P.A. Kralchevsky, N.C. Christov, K.D. Danov, S.D. Stoyanov, T.B.J. Blijdenstein, H.-J. Kim, E.G. Pelan, and A. Lips, *Unique Properties of Bubbles and Foam Films Stabilized by HFBII Hydrophobin*. Langmuir, 2011. **27**(6): p. 2382-2392.
98. Raut, J.S., S.D. Stoyanov, C. Duggal, E.G. Pelan, L.N. Arnaudov, and V.M. Naik, *Hydrodynamic cavitation: a bottom-up approach to liquid aeration*. Soft Matter, 2012. **8**(17): p. 4562-4566.
99. Cox, D.J. and J.L. Thomas, *Temperature-Dependent Biphase Shrinkage of Lipid-Coated Bubbles in Ultrasound*. Langmuir, 2013. **29**(14): p. 4485-4491.
100. Garg, S., A.A. Thomas, and M.A. Borden, *The effect of lipid monolayer in-plane rigidity on in vivo microbubble circulation persistence*. Biomaterials, 2013. **34**(28): p. 6862-6870.
101. Seifert, U., *Configurations of fluid membranes and vesicles*. Adv. Phys., 1997. **46**(1): p. 13-137.
102. Safran, S.A., *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes* 2003: Westview Press.
103. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces* 2010: Elsevier Science.
104. Kopeliovich, D. *Colloidal stabilization*. Available from: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization\\_of\\_colloids](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization_of_colloids).
105. Ninham, B.W., *On progress in forces since the DLVO theory*. Adv. Coll. Interf. Sci., 1999. **83**(1-3): p. 1-17.
106. Parks, G.A. and P.L.d. Bruyn, *The zero point of charge of oxides*. J. Phys. Chem., 1962. **66**(6): p. 967-973.
107. Hajdú, A., E. Illés, E. Tombácz, and I. Borbáth, *Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles*. Colloids Surf. A, 2009. **347**(1-3): p. 104-108.

108. Somasundaran, P. and D. Wang, *Solution Chemistry: Minerals and Reagents* 2006: Elsevier Science.
109. Laurent, S., D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, and R.N. Muller, *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*. Chem. Rev., 2008. **108**(6): p. 2064-2110.
110. Gupta, A.K. and M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials, 2005. **26**(18): p. 3995-4021.
111. Goff, J.D., P.P. Huffstetler, W.C. Miles, N. Pothayee, C.M. Reinholz, S. Ball, R.M. Davis, and J.S. Riffle, *Novel Phosphonate-Functional Poly(ethylene oxide)-Magnetite Nanoparticles Form Stable Colloidal Dispersions in Phosphate-Buffered Saline*. Chem. Mater., 2009. **21**(20): p. 4784-4795.
112. Daou, T.J., G. Pourroy, J.M. Greneche, A. Bertin, D. Felder-Flesch, and S. Bégin-Colin, *Water soluble dendronized iron oxide nanoparticles*. Dalton Trans., 2009(23): p. 4442-4449.
113. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The Iron Oxides* 2004: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 1-664.
114. Gonzenbach, U.T., A.R. Studart, E. Tervoort, and L.J. Gauckler, *Stabilization of Foams with Inorganic Colloidal Particles*. Langmuir, 2006. **22**(26): p. 10983-10988.
115. Gonzenbach, U.T., A.R. Studart, E. Tervoort, and L.J. Gauckler, *Ultrastable Particle-Stabilized Foams*. Angew. Chem. Int. Ed., 2006. **45**(21): p. 3526-3530.
116. Mutin, P.H., G. Guerrero, and A. Vioux, *Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules*. J. Mater. Chem., 2005. **15**(35-36): p. 3761-3768.
117. Daou, T.J., S. Buathong, D. Ung, B. Donnio, G. Pourroy, D. Guillon, and S. Bégin, *Investigation of the grafting rate of organic molecules on the surface of magnetite nanoparticles as a function of the coupling agent*. Sens. Act. B, 2007. **126**(1): p. 159-162.
118. Smolensky, E.D., H.-Y.E. Park, T.S. Berquó, and V.C. Pierre, *Surface functionalization of magnetic iron oxide nanoparticles for MRI applications – effect of anchoring group and ligand exchange protocol*. Contrast Media Mol. Imaging, 2011. **6**(4): p. 189-199.
119. Tlusty, T. and S.A. Safran, *Defect-Induced Phase Separation in Dipolar Fluids*. Science, 2000. **290**(5495): p. 1328-1331.
120. Butter, K., P.H.H. Bomans, P.M. Frederik, G.J. Vroege, and A.P. Philipse, *Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy*. Nature Mater., 2003. **2**(2): p. 88-91.
121. Tatyana, A. *Ferrofluides dans un champ magnétique*. Available from: [http://www.nanometer.ru/2010/08/24/magnitnie\\_zhidkosti\\_216828.html](http://www.nanometer.ru/2010/08/24/magnitnie_zhidkosti_216828.html).
122. Jean-Claude, B., M. René, and P. Régine, *Liquides magnétiques ou ferrofluides*. Techniaues de l'ingénieur, 1995. **180**(D 2): p. 1-9.
123. Gennes, P.G. and P.A. Pincus, *Pair correlations in a ferromagnetic colloid*. Phys. kondens. Materie, 1970. **11**(3): p. 189-198.
124. Mériguet, G., E. Dubois, M. Jardat, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, B. Farago, R. Perzynski, and P. Turq, *Understanding the structure and the dynamics of magnetic fluids: coupling of experiment and simulation*. J. Phys.: Condens. Matter, 2006. **18**(38): p. S2685.
125. Donselaar, L.N., P. M. Frederik, P. Bomans, P.A. Buining, B.M. Humbel, and A.P. Philipse, *Visualisation of particle association in magnetic fluids in zero-field*. J. Magn. Mater., 1999. **201**(1-3): p. 58-61.
126. Rosensweig, R.E., *Ferrohydrodynamics* 1997: Dover Publications.



127. Binks, B.P. and T.S. Horozov, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* 2008: Cambridge University Press.
128. Kralchevsky, P. and K. Nagayama, *Particles at Fluid Interfaces and Membranes: Attachment of Colloid Particles and Proteins to Interfaces and Formation of Two-Dimensional Arrays* 2001: Elsevier Science.
129. Perro, A., S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, and E. Duguet, *Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles*. J. Mater. Chem., 2005. **15**(35-36): p. 3745-3760.
130. Lin, Y., H. Skaff, T. Emrick, A.D. Dinsmore, and T.P. Russell, *Nanoparticle Assembly and Transport at Liquid-Liquid Interfaces*. Science, 2003. **299**(5604): p. 226-229.
131. Binks, B.P., *Particles as surfactants—similarities and differences*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2002. **7**(1–2): p. 21-41.
132. Bresme, F. and M. Oettel, *Nanoparticles at fluid interfaces*. J. Phys.: Condens. Matter, 2007. **19**(41): p. 413101.
133. Sear, R.P., S.-W. Chung, G. Markovich, W.M. Gelbart, and J.R. Heath, *Spontaneous patterning of quantum dots at the air-water interface*. Phys. Rev. E, 1999. **59**(6): p. R6255-R6258.
134. Daou, T.J., G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J.M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey, and G. Rogez, *Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles*. Chem. Mater., 2006. **18**(18): p. 4399-4404.
135. Vayssières, L., C. Chanéac, E. Tronc, and J.P. Jolivet, *Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation: An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles*. J. Colloid Interface Sci., 1998. **205**(2): p. 205-212.
136. Berne, B.J. and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* 2000: Dover Publications.
137. Fannin, P.C., *Wideband Measurement and Analysis Techniques for the Determination of the Frequency-Dependent, Complex Susceptibility of Magnetic Fluids*, in *Adv. Chem. Phys.* 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 181-292.
138. Dormann, J.L., D. Fiorani, and E. Tronc, *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, in *Adv. Chem. Phys.* 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 283-494.
139. Zhang, R. and P. Somasundaran, *Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces*. Adv. Coll. Interf. Sci., 2006. **123–126**(0): p. 213-229.
140. Somasundaran, P. and S. Krishnakumar, *Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface*. Colloids Surf. A, 1997. **123–124**(0): p. 491-513.
141. Keller, R.J., *SIGMA library of FT-IR spectra* 1986: Sigma Chemical Company. 2894.
142. Bellamy, L.J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* 1954: Methuen.
143. Guan, Y., C.J. Wurrey, and G.J. Thomas Jr, *Vibrational analysis of nucleic acids. I. The phosphodiester group in dimethyl phosphate model compounds: (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CD<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and (13CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>*. Biophys. J., 1994. **66**(1): p. 225-235.
144. George, L., K. Sankaran, K.S. Viswanathan, and C.K. Mathews, *Matrix-Isolation Infrared Spectroscopy of Organic Phosphates*. Appl. Spectrosc., 1994. **48**(1): p. 7-12.
145. Georgelin, T., B. Moreau, N. Bar, D. Villemin, V. Cabuil, and O. Horner, *Functionalization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles through the grafting of an organophosphorous ligand*. Sens. Act. B, 2008. **134**(2): p. 451-454.
146. Yazhgur, P.A., B.A. Noskov, L. Liggieri, S.Y. Lin, G. Loglio, R. Miller, and F. Ravera, *Dynamic properties of mixed nanoparticle/surfactant adsorption layers*. Soft Matter, 2013. **9**(12): p. 3305-3314.

147. Cervantes Martinez, A., E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, and B.P. Binks, *On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties*. *Soft Matter*, 2008. **4**(7): p. 1531-1535.
148. Pauly, M., B.P. Pichon, P.-A. Albouy, S. Fleutot, C. Leuvrey, M. Trassin, J.-L. Gallani, and S. Begin-Colin, *Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles*. *J. Mater. Chem.*, 2011. **21**(40): p. 16018-16027.
149. *Tensiomètre à goutte Tracker*. Available from: [http://www.itconceptfr.com/BrochureTracker/Documentation\\_Tracker\\_VF.htm](http://www.itconceptfr.com/BrochureTracker/Documentation_Tracker_VF.htm).
150. *Cuve Langmuir-Blogett*. KSV NIMA; Available from: <http://www.ksvnima.com/products/langmuir-and-langmuir-blodgett-troughs>.
151. Lu, A.-H., E.L. Salabas, and F. Schüth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. **46**(8): p. 1222-1244.
152. Kang, Y.S., S. Risbud, J.F. Rabolt, and P. Stroeve, *Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles*. *Chem. Mater.*, 1996. **8**(9): p. 2209-2211.
153. Sun, S. and H. Zeng, *Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002. **124**(28): p. 8204-8205.
154. Park, J., K.J. An, Y.S. Hwang, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kim, J.H. Park, N.M. Hwang, and T. Hyeon, *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*. *Nature Mater.*, 2004. **3**(12): p. 891-895.
155. Hyeon, T., S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H.B. Na, *Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001. **123**(51): p. 12798-12801.
156. Woo, K., H.J. Lee, J.P. Ahn, and Y.S. Park, *Sol-Gel Mediated Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods*. *Adv. Mater.*, 2003. **15**(20): p. 1761-1764.
157. Wang, X., J. Zhuang, Q. Peng, and Y.D. Li, *A general strategy for nanocrystal synthesis*. *Nature*, 2005. **437**(7055): p. 121-124.
158. Lattuada, M. and T.A. Hatton, *Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles*. *Langmuir*, 2006. **23**(4): p. 2158-2168.
159. Peng, E., E.S.G. Choo, Y. Sheng, and J.M. Xue, *Monodisperse transfer of superparamagnetic nanoparticles from non-polar solvent to aqueous phase*. *New J. Chem.*, 2013. **37**(7): p. 2051-2060.
160. Dormann, J.L., F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J.P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, and M. Noguès, *Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with interparticle interactions of various strengths*. *Phys. Rev. B*, 1996. **53**(21): p. 14291-14297.



# Stabilisation de microbulles de gaz par des tensioactifs semi-fluorés et des nanoparticules d'oxyde de fer

## Résumé

Nous avons étudié la stabilisation de microbulles d'air par les tensioactifs semi-fluorés  $CF_3(CF_2)_{n-1}(CH_2)_mOP(O)(OH)_2$  (*F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*, où  $n = 8, 10, m = 2$ ) et des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer et de ferrite de cobalt. Ces nouveaux objets combinant propriétés acoustiques et magnétiques pourraient servir d'agent de contraste à la fois en échographie et en imagerie IRM. Nous avons étudié des propriétés physico-chimiques des tensioactifs en solution et à l'interface air-eau. Nous avons montré par tensiométrie dynamique et par des études de films de Langmuir que les tensioactifs *F8H2Phos* et *F10H2Phos* forment des monocouches dont le module élastique est très élevé, ce qui favorise la stabilisation de bulles de petite taille ainsi que de bulles non-sphériques. Nous avons proposé une approche de dégonflement/gonflement contrôlé en faisant varier la pression dans la bulle par la température et nous avons étudié le froissement de la paroi des bulles pendant le dégonflement. Des microbulles portant des nanoparticules ont été obtenues dans une suspension des nanoparticules d'oxyde de fer ou de ferrite de cobalt en présence de *F8H2Phos* ou *F10H2Phos*, en déstabilisant la suspension par NaCl, ce qui permet de diminuer la barrière électrostatique entre les nanoparticules et la surface des bulles et de favoriser l'adsorption. Les microbulles obtenues sont stables pendant plus d'une semaine grâce à la paroi rigide des nanoparticules.

Mots-clefs : microbulles ; nanoparticules magnétiques ; tensiométrie ; adsorption ; tensioactifs perfluoroalkylés ; monocouches.

## Résumé en anglais

The stabilization of air microbubbles by semi-fluorinated surfactants  $CF_3(CF_2)_{n-1}(CH_2)_mOP(O)(OH)_2$  (*F<sub>n</sub>H<sub>m</sub>Phos*, where  $n = 8, 10, m = 2$ ) and iron oxide nanoparticles was studied in order to design novel microbubbles that possess both acoustical and magnetic properties. Such microbubbles have potential applications as dual contrast agents by enhancing the signals from both ultrasonography and MRI imaging. We have studied physico-chemical properties of the surfactants in solution and at water-air interface. We have demonstrated by dynamic tensiometry and studies of Langmuir monolayers that *F8H2Phos* and *F10H2Phos* form highly elastic interfacial films that are favorable for long-term stabilization of small bubbles and bubbles of non-spherical shape. We designed an approach of temperature-controlled pumping/shrinking of the microbubbles and demonstrated the correlation of the collapse structures of the bubble shell with microbubble stability. The stabilization of microbubbles by iron oxide or cobalt ferrite nanoparticles was achieved by destabilizing the nanoparticle suspension in the presence of *F8H2Phos* or *F10H2Phos*. Under these conditions the nanoparticles were adsorbed onto the surface of the microbubbles forming a rigid shell which enhanced their stability and lengthened their lifetime to greater than one week.

Key-words: microbubbles; magnetic nanoparticles; tensiometry; adsorption; perfluoroalkyl surfactants; monolayers.