



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de cristallisation d'alcools gras en présence de tensioactifs

Karl Wunsch

► **To cite this version:**

Karl Wunsch. Compréhension des mécanismes de cristallisation d'alcools gras en présence de tensioactifs. Génie des procédés. AgroParisTech, 2016. Français. NNT : 2016AGPT0012 . tel-03972649

HAL Id: tel-03972649

<https://pastel.hal.science/tel-03972649>

Submitted on 3 Feb 2023

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

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

N°: 2016 AGPT 0012

Doctorat AgroParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries
du Vivant et de l'Environnement**

(AgroParisTech)

Spécialité : Génie de procédés

présentée et soutenue publiquement par

Karl WUNSCH

le 11 Mars 2016

Compréhension des mécanismes de cristallisation d'alcools gras en présence de tensioactifs

Directeur de thèse : **Denis FLICK**

Co-encadrement de la thèse : **Graciela ALVAREZ**

Jury

M. Carlos MARQUES, Directeur de Recherche, ICS, Université de Strasbourg
M. Fernando LEAL-CALDERON, Professeur, UMR CBMN, Université Bordeaux 1
M. Hervé MUHR, Directeur de Recherche, LRGP, ENSIC Nancy
Mme Véronique BOSCH, Maître de conférences, UMR 1145, AgroParisTech
M. Denis FLICK, Professeur, UMR 1145, AgroParisTech
M. Luc NICOLAS-MORGANTINI, Docteur, L'Oréal R&I
Mme Graciela AVLAREZ, Directeur de Recherche, GPAN, IRSTEA Antony
Mme Hayat BENKHELIFA, Maître de conférences, UMR 1145, AgroParisTech
M. Franck CLEMENT, Docteur, L'Oréal R&I

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invitée
Invité

**AgroParisTech
UMR 1145 Génial**

1 Avenue des Olympiades, 91744 MASSY Cedex.

À mes parents

« Le cristal, vois-tu, [...] est un miroir mystérieux qui, à un moment donné, a reçu l'empreinte et reflété l'image d'un grand spectacle. »

Voyage dans le cristal, George Sand

REMERCIEMENTS

A l'issue de ces trois années de recherche, je souhaite remercier en premier lieu les membres du jury qui ont accepté d'évaluer cette thèse : Carlos Marques, président du jury, Fernando Leal-Calderon, et Hervé Muhr, tous deux rapporteurs, ainsi que Véronique Bosc, examinatrice. Leurs remarques, questions et conseils pertinents ont été très constructifs dans la dernière étape du processus de la thèse.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration CIFRE entre L'UMR 1145 Génial d'AgroParisTech, L'UR GPAN d'IRSTEA, et le laboratoire de Physico-Chimie des Métiers Capillaires de L'Oréal. A ce titre, je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance aux trois directeurs d'unité qui m'ont permis d'effectuer les travaux de thèse dans des conditions optimales, respectivement, Camille Michon, Laurence Fournaison et Luc Nicolas-Morgantini.

J'exprime toute ma gratitude envers mes deux directeurs de thèse, Denis Flick et Graciela Alvarez, pour leur disponibilité, leurs conseils avisés, aide, enthousiasme et bienveillance. Je souhaite aussi remercier, à ce même titre, côté entreprise, Luc Nicolas-Morgantini, pour ses remarques constructives, nos discussions scientifiques passionnantes et pour m'avoir constamment challengé.

Je remercie chaleureusement et tout particulièrement mes deux encadrants, Hayat Benkhelifa et Franck Clément, pour leur soutien et leur présence quotidienne. Ils m'ont incité à me poser les bonnes questions et m'ont orienté vers des analyses justes. Je les remercie de m'avoir fait profiter de leur expérience et de m'avoir transmis avec générosité leurs qualités de chercheur qui m'ont permis d'avancer avec assurance et rigueur pendant ces trois années.

Je remercie l'ensemble des chercheurs présents lors des comités de thèse, et notamment Gérard Cuvelier pour ses conseils et explications. Je remercie chaleureusement Perla Relkin pour son aide concernant les analyses calorimétriques, les préparations intensives aux deux congrès et la rédaction de mon premier article.

Je remercie mes deux stagiaires, Renata Barbosa de Oliveira et Agathe Bourgoïn, avec qui j'ai eu plaisir à travailler et à transmettre mes connaissances.

Je tiens à remercier l'ensemble des collaborateurs avec lesquels j'ai pu interagir lors de cette thèse, et qui en ont fait une agréable expérience, plus particulièrement Frédéric Simonet, Gérard Gabin, Rafik Kerboussa, Giana Pere, Toutie Ndoye, Aldo Pizzino, Laurie Saulnier, Irène Fonseca, Oscar Hernandez, Sylvain Ducelliez, Jean Baptiste Boitte et Marine Defaye.

Je remercie très chaleureusement Koudedji Sow, Vanessa Olszewski et Anne Laure Fameau, qui, à l'instar des « supers nanas », m'ont sauvé plus d'une fois face aux analyses multi-échelles de DSC, DRX, granulométrie et rhéologie.

Enfin, je souhaite remercier affectueusement ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur soutien inconditionnel. Je tiens aussi à adresser un grand merci à mes amis présents quotidiennement lors de cette thèse et plus particulièrement, Julie Blanc, Guillaume Ronchard, Xavier Fastinger, Samira Nassar, Rayo Hernández et Carlos Avilés.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE -----	12
CHAPITRE I : CONCEPTS GÉNÉRAUX ET STRATÉGIE -----	18
1 Caractéristiques des alcools gras -----	18
1.1 Fabrication et dénomination -----	18
1.2 Les alcools gras en masse -----	19
1.3 Hydratation des alcools gras -----	25
2 Les tensioactifs -----	26
2.1 Structure des tensioactifs -----	26
2.2 Propriétés organisation -----	26
2.3 Chlorure de cetyl trimetyl ammonium C ₁₆ TAC -----	30
3 Mélanges alcools gras et tensioactifs -----	32
3.1 Etat dispersé -----	32
3.2 Spécificité des alcools gras dispersés -----	35
3.3 Synthèse des connaissances des mélanges alcools gras et tensioactifs -----	41
3.4 Vision du sujet et plan de travail : nature des systèmes / enjeux de ce travail -----	56
CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET PROTOCOLES OPERATOIRES -----	60
1 Systèmes, compositions et procédés de fabrication -----	60
1.1 Matières premières -----	60
1.2 Préparation préliminaire des alcools gras - Fragmentation -----	61
1.3 Composition des systèmes -----	62
2 Fabrication des dispersions et suivis <i>in situ</i> -----	64
2.1 Procédé par simulateur expérimental d'échangeur de chaleur à surface raclée (ECSR) -----	64
2.2 Suivis <i>in situ</i> dans l'ECSR -----	65
2.3 Protocoles expérimentaux -----	68
2.4 Etude des paramètres de procédé par la mesure de couple -----	69
2.5 Observation avec la sonde de vidéo microscopie -----	70
3 Dispositifs expérimentaux de caractérisation préliminaire et post-fabrication -----	71
3.1 Calorimétrie différentielle à balayage -----	71
3.2 Diffusion de rayons X -----	73
3.3 Granulométrie laser par diffusion statique de la lumière -----	76
3.4 Rhéologie -----	77

TABLE DES MATIÈRES

3.5 Microscopie-----	79
3.6 Microscopie électronique -----	83
 CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES ALCOOLS GRAS-----	 85
1 Les alcools gras en masse -----	85
1.1 Longueur de chaîne unique-----	85
1.2 Mélange de deux alcools gras -----	93
2 Les alcools gras en présence d'eau -----	99
2.1 Longueur de chaîne unique-----	99
2.2 Mélange de deux alcools gras -----	102
2.3 Observations microscopiques sur C _{16/18} OH dans l'eau-----	103
3 Conclusion du chapitre -----	105
 CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DES PROPRIÉTÉS D'ORGANISATION DES ALCOOLS GRAS-----	 109
1 Comportement de l'alcool C _{16/18} OH -----	109
1.1 Evolution structurelle de systèmes concentrés-----	109
1.2 Correspondance avec des systèmes moins concentrés -----	120
2 Phénomène de gonflement à froid -----	125
3 Conclusion du chapitre -----	128
 CHAPITRE V : ÉTUDE <i>IN SITU</i> DE LA STRUCTURATION DU MELANGE ET CARACTÉRISATION POST FABRICATION MULTI-ÉCHELLE, IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ CLÉS-----	 131
1 Résultats obtenus lors de l'essai de référence-----	132
1.1 Suivi thermique-----	132
1.2 Observation microscopique -----	133
1.3 Suivi de mesure de couple -----	138
1.4 Interprétation des suivis <i>in situ</i> -----	139
2 Caractérisations post fabrication de l'essai de référence-----	143
2.1 Identification des structures cristallines : calorimétrie et diffusion de rayons X -----	143
2.2 Identification des microstructures : granulométrie et microscopie -----	144
2.3 Mise en évidence des propriétés macroscopiques par mesures rhéologiques -----	147
3 Effet des paramètres de procédé-----	149
3.1 Effet du temps passé à 80°C -----	149
3.2 Effet de l'agitation lors de l'étape de refroidissement. -----	150
3.3 Effet de la cinétique de refroidissement -----	152
3.4 Effet d'un second cycle de chauffage / refroidissement-----	154

TABLE DES MATIÈRES

3.5 Effet de la température maximale atteinte : fabrication à 56°C -----	156
3.6 Effet de la température maximale atteinte : fabrication à 60°C -----	160
4 Approche de l'état de dispersion par les rayons X-----	162
4.1 De la structure lamellaire à la microstructure cristalline-----	162
4.2 Forme des cristaux -----	163
5 Analyse globale -----	165
5.1 Données et méthodes -----	165
5.2 Analyse par ACP -----	168
6 Conclusion du chapitre -----	172
CONCLUSION GÉNÉRALE-----	176
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	181
ANNEXE -----	190
NOMENCLATURE -----	205

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Baumes, crèmes et lotions cosmétiques sont appréciées pour la variété de leurs consistances, en adéquation avec les attentes des utilisateurs. Ces galéniques ayant macroscopiquement un aspect homogène et des propriétés viscoélastiques d'intérêt, sont, à l'échelle du micron, des dispersions métastables d'une ou plusieurs phases non miscibles dans l'eau. La composition d'une crème comprend des corps gras de natures chimiques variées, telles que des huiles ou des cires. Pour obtenir ces systèmes multiphasiques, les corps gras sont dispersés dans la phase continue aqueuse selon différents procédés permettant le fractionnement de la phase lipophile. Des molécules tensioactives sont préalablement ajoutées pour permettre l'homogénéisation et la stabilisation cinétique du système dispersé en abaissant la tension inter-faciale entre les deux phases non miscibles. La propriété amphiphile des molécules tensioactives est procurée par leur structure chimique présentant une partie lipophile et une partie hydrophile. De nombreuses crèmes comptent dans leur composition des corps gras solides tels que des cires, esters gras, acides gras et alcools gras pour moduler leurs consistances et apporter des performances cosmétiques différentes sur la peau et les cheveux. Les corps gras solides sont fondus en augmentant la température pour être fractionnés, en présence de tensioactifs, dans la phase aqueuse continue. Une fois dispersés, une étape de refroidissement permet leur cristallisation. Cette cristallisation est une opération unitaire faisant intervenir un phénomène stochastique, durant lequel les molécules de corps gras se figent d'une manière ordonnée et forment des cristaux avec une taille, un faciès et un état de surface spécifiques.

Historiquement, la famille des alcools à longue chaîne, communément appelés alcools gras, a largement été utilisée en tant que phase lipidique dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques. Généralement, ce sont les alcools cétylique ($C_{16}OH$) et stéarique ($C_{18}OH$) qui sont utilisés dans les produits. En fonction des tensioactifs et des concentrations utilisées, les consistances obtenues sont très variables. Même à de faibles concentrations telles que 3 % en masse, les alcools gras peuvent transformer un lait fluide en une crème épaisse. L'augmentation significative de la viscosité est apportée par la création d'un réseau tridimensionnel, formé par les cristaux d'alcools gras lorsqu'ils cristallisent. La taille, la forme et l'état de surface de ces cristaux sont des paramètres qui conditionnent directement la manière dont se comporte la dispersion de cristaux lorsqu'elle est soumise à une déformation, une augmentation de la température et une dilution. Ces trois changements sont par exemple typiques des variations subies par un produit de soin capillaire lors d'une application sur une chevelure humide. Les points de contact entre les cristaux de la dispersion participent à la cohésion du réseau tridimensionnel. Maîtriser les caractéristiques des cristaux formés est la stratégie la plus efficace pour contrôler la consistance des produits formulés.

Les alcools gras (C_nOH) ont une structure aliphatique linéaire de n carbones, et une terminaison hydroxyle OH, les rendant à la fois lipophiles et légèrement hydrophiles. Cette particularité pour un corps gras génère un comportement différent d'une cire de paraffine mais ne leur confère pas les propriétés d'une molécule tensioactive. En masse, les alcools gras adoptent une structure lamellaire sous la forme de superposition de bicouches dans laquelle les molécules sont parallèles les unes par rapport aux autres et forment un feuillet lipidique. Les cristaux d'alcools gras purs sont des empilements de ces feuillets. Lorsqu'ils sont fondus, mélangés, dispersés et cristallisés en présence d'eau et de tensioactifs, la structure interne initiale des alcools gras n'est pas retrouvée. Les molécules de tensioactifs sont alors insérées dans la structure lamellaire des cristaux qui ont alors une composition chimique mixte. Les répulsions électrostatiques et stériques des têtes polaires des molécules tensioactives, selon leur nature chimique, écartent des feuillets lipidiques, induisant la présence d'eau au sein de la structure lamellaire. Initialement, les alcools gras anhydres ont une période, correspondant à l'épaisseur d'une bicouche lamellaire, allant de 30 à 50 Å selon le nombre de carbones, tandis que les cristaux d'alcools gras incorporant des tensioactifs dans leurs feuillets peuvent avoir des périodes allant jusqu'à 500 Å en présence d'eau. Cette structure gonflée permet aux alcools gras de développer une grande fraction volumique, et ce même à de faibles concentrations. Cette augmentation de fraction volumique des cristaux implique un fort encombrement à l'origine de la consistance des dispersions.

Compte tenu de la structure gonflée des cristaux formés, impliquant une composition chimique mixte, il est délicat de contrôler efficacement l'état de dispersion obtenu en fin de fabrication. De nombreux phénomènes ont été observés industriellement et dans la littérature. On retrouve des questionnements sur l'instabilité des dispersions de cristaux dans le temps et le caractère évolutif de la viscosité lors du vieillissement des crèmes. Certaines deviennent très épaisses tandis que d'autres perdent totalement leur consistance et se fluidifient au cours du temps. Les techniques de prédiction de la stabilité, telles que le stockage des dispersions de cristaux dans une étuve à 45°C pendant plusieurs semaines, ne permettent pas d'identifier avec exactitude le comportement qu'adoptera la crème sur des temps beaucoup plus longs. Lors de fabrications industrielles, il a aussi été rapporté certaines difficultés à reproduire les consistances attendues pour des produits spécifiques. D'un essai à l'autre, à paramètres de procédé de fabrication et composition constants, les consistances finales peuvent parfois être très variables. Ce problème de reproductibilité a des répercussions évidentes sur la qualité finale du produit. Certaines cuves n'ayant pas été dimensionnées pour gérer l'écoulement d'une dispersion de type beurre lorsque c'est un lait fluide qui est attendu. Dans la littérature, peu de recherches abordent l'impact que peut avoir le procédé de fabrication sur l'état de dispersion des cristaux d'alcools gras et donc sur la consistance des produits. Les auteurs ayant remarqué des problèmes de reproductibilité, optent pour des conditions de procédés impliquant une durée de plusieurs heures à 75°C et sous agitation avant l'étape de refroidissement conditionnant

la cristallisation. Cette solution est séduisante pour s'assurer de la bonne homogénéisation du milieu mais n'est pas transposable à une échelle industrielle. De surcroît, l'étape de refroidissement et donc de cristallisation reste très peu étudiée par les auteurs. La plupart laissent les dispersions d'alcools gras refroidir sous une faible agitation et à l'air libre. Ce manque d'intérêt porté à l'étape de cristallisation met en exergue certaines confusions faites quant à l'état de dispersion des alcools gras fondus. Les alcools ayant des chaînes carbonées inférieures à 10 motifs, sont liquides à température ambiante et forment des phases mésomorphes fluides, telles que des cristaux liquides en présence de tensioactifs et d'eau. Lorsque la longueur de chaîne est augmentée, on ne connaît pas exactement sous quelle forme les alcools se présentent après la fusion : émulsion ou phase mésomorphe. A notre connaissance, seulement deux études de la littérature^[1,2], évoquent l'effet que peut avoir la température sur la consistance finale du produit. Ces deux études, bien que réalisées à l'échelle laboratoire de 100 mL, mettent en évidence l'importance des paramètres de procédé de fabrication. Elles présentent aussi des techniques de suivi *in situ*, lors du procédé de fabrication. En fonction des domaines de phases (mésomorphe fluide et cristallisée) traversées par le mélange ternaire, des variations de consistance (variation de couple du bras d'agitation) et de conductivité sont identifiées. Ces caractérisations permettent de suivre en temps réel l'évolution du produit durant la fabrication en fonction de la vitesse de cisaillement et de la température. Cette approche *in situ* est aussi utilisée dans le domaine de la recherche en génie industriel alimentaire, plus spécifiquement pour la cristallisation de l'eau dans les sorbets et des triglycérides dans les beurres.

L'objectif de ce travail de thèse est de comprendre comment les variables de procédé de fabrication influent sur les mécanismes de cristallisation des alcools gras, utilisés dans les produits cosmétiques. L'étape déterminante étant celle où les alcools gras fondus et dispersés dans l'eau à haute température, se solidifient en cristallisant lors de l'étape de refroidissement. Pour comprendre les phénomènes, nous avons décidé d'opter pour une stratégie *in situ* et multi-échelle de la fusion et de la cristallisation des alcools gras dans toutes les études menées. Notre démarche a été de décrire dans un premier temps les caractéristiques structurelles et thermiques des alcools gras, seuls, hydratés et en présence de solution de tensioactifs. Cette première étape permet d'identifier les phases produites par les alcools étudiés ainsi que leurs domaines d'existence en fonction de la température. Dans un second temps, et à une échelle laboratoire, nous nous sommes focalisés sur les transitions de microstructures que traverse un mélange eau - alcools gras - tensioactifs lorsque la température est augmentée (fusion des alcools gras) puis diminuée (cristallisation). A partir de cet état fondu, nous avons étudié l'étape de cristallisation en couplant suivi *in situ* dans le procédé et caractérisations post-fabrication des dispersions de cristaux. Le procédé de fabrication que nous avons utilisé est un simulateur d'échangeur thermique à surface raclée ayant une capacité de 100mL. Ce procédé permet d'imposer des variations de température et de cisaillement avec une grande précision, tout en étant adapté aux milieux fluides et très

visqueux. En effet, à l'échelle industrielle, les échangeurs thermiques à surface raclée sont utilisés dans la production de beurres et de crèmes glacées. Les dispersions obtenues sont ensuite caractérisées pour qualifier l'état de dispersion ainsi que la structure cristalline obtenue, deux à trois jours après être revenues à température ambiante.

Le mémoire comporte cinq chapitres.

Le **chapitre 1** présente la structure des alcools gras et leurs particularités. Nous définissons les phases cristallines et leurs comportements thermiques. Cet exposé est suivi par la description de notions de physico-chimie des interfaces et des tensioactifs. Nous détaillons la nature du tensioactif utilisé dans l'étude et les différentes phases mésomorphes qu'il est susceptible de former. A partir de cette description, nous abordons les propriétés des dispersions avec les concepts physiques explicitant leur formation. Ce socle théorique nous permet d'ouvrir sur la particularité des mélanges d'alcools gras dispersés dans l'eau en présence de tensioactifs. Un résumé de l'état de l'art des différentes recherches effectuées sur des dispersions de ce type est exposé. Il est suivi de l'explicitation de la problématique et de la stratégie adoptée dans ce travail de thèse.

Le **chapitre 2** décrit les différentes techniques expérimentales mises en œuvre ainsi que les systèmes étudiés pour la mise en place de notre approche multi-échelle. Nous détaillons les outils de fabrication tels que le simulateur d'échangeur thermique à surface raclée avec les protocoles utilisés. Les techniques de caractérisation de suivi en ligne *i. e. in situ* (sonde de vidéo microscopie, mesure de couple et conductivité) et hors ligne *i. e. post fabrications* (la diffraction de rayons X, calorimétrie, granulométrie laser, microscopie et rhéologie) sont détaillées.

Le **chapitre 3** est dédié à la caractérisation physico-chimique des matières premières utilisées dans la thèse. Nous avons réalisé des caractérisations thermiques et structurales des alcools gras à l'état sec et en présence d'eau. Cette partie trouve tout son sens car nous avons décidé d'utiliser des matières premières commerciales, pour être le plus proche possible des conditions d'utilisation de l'industrie cosmétique.

Le **chapitre 4** se focalise sur l'étude de l'étape de chauffage de plusieurs alcools gras en présence d'une solution de chlorure de cétyl triméthyl ammonium (C₁₆TAC). Les mesures sont réalisées par calorimétrie, diffraction de rayons X et microscopie en lumière polarisée. A partir des résultats obtenus, nous avons pu définir un point de départ pour l'étude de l'étape de cristallisation.

Le **chapitre 5** est l'étude de l'étape de transition de cristallisation de l'alcool C_{16/18}OH dispersé à chaud en présence de C₁₆TAC. Nous avons examiné l'influence des paramètres de procédé de fabrication d'une manière *in situ*, grâce à des mesures de couple et de vidéo microscopie dans le simulateur d'échangeur thermique à surface raclée. Cette

analyse est ensuite complétée par une caractérisation physico-chimique impliquant des mesures de diffraction de rayons X, calorimétrie, granulométrie laser, microscopie optique et rhéologie des dispersions de cristaux obtenus en fin de fabrication. Une synthèse et une discussion des résultats obtenus sont réalisées avec une analyse statistique en composante principale (ACP), permettant de mettre en évidence les effets les plus significatifs.

La conclusion fait le point sur les principaux résultats et propose des perspectives quant à la suite de l'étude.

CHAPITRE I : CONCEPTS GÉNÉRAUX ET STRATÉGIE

1 Caractéristiques des alcools gras

1.1 Fabrication et dénomination

Les alcools gras linéaires (AG) sont des molécules constituées d'une chaîne aliphatique de plus de 6 carbones et d'une fonction hydroxyle OH en bout de chaîne. Lorsqu'ils sont saturés, leur forme brute est $C_nH_{2n+2}O$. Par exemple l'alcool cétylique est composé de 16 carbones et sa formule semi développée est présentée en Figure 1.

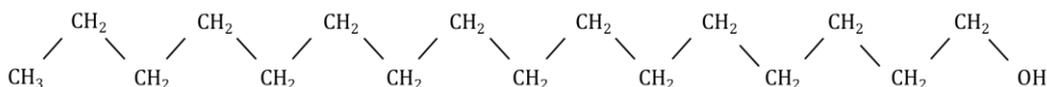


Figure 1. Formule semi développée de l'alcool cétylique, $n = 16$.

Les carbones de l'alcool cétylique n'ayant pas d'insaturations, ils sont tous en position *trans* les uns par rapport aux autres. Certains alcools présentent des insaturations *cis* ou *trans* pouvant modifier la conformation de la molécule. Les alcools gras sont obtenus à partir d'huiles végétales issues de la noix de coco et du palmiste, de graisses animales telles que le suif de bœuf et le spermaceti ou bien encore d'alcane linéaires et d'éthylène provenant de la pétrochimie. De nos jours, les dérivés animaux ne sont plus utilisés et la synthèse à partir des huiles végétales est préférée. Plus spécifiquement, les triglycérides de ces huiles subissent une hydrolyse suivie d'une réaction d'estérification et enfin une hydrogénation. Deux nomenclatures sont utilisées pour les alcools gras, une triviale, adaptée des acides gras, faisant appel aux racines grecques et latines de la provenance des molécules, et une systématique. Le Tableau 1 liste les dénominations données aux alcools gras ainsi que leurs masses moléculaires.

Dans la suite du manuscrit nous utiliserons les noms triviaux ou abrégés (C_nOH) pour définir les alcools gras utilisés. Dans notre étude, nous nous intéressons aux alcools saturés d'une longueur de chaîne allant de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$, car ceux-ci sont généralement utilisés dans les produits cosmétiques. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur un mélange $C_{16}OH / C_{18}OH$ qui est utilisé majoritairement dans les crèmes. Bien qu'entrant dans la composition de nombreux produits, les autres longueurs de chaînes sont utilisées dans une moindre mesure et en tant qu'additif plutôt qu'agent donnant de la consistance.

Tableau 1 - Nomenclature poids moléculaire des alcools gras [3].

Nom trivial	Origine	Nom systématique	Formule brute	Abréviation	Poids Moléculaire (g.mol ⁻¹)
Caproïque	<i>caper</i> / chèvre	hexan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ OH	102,18
Caprilique	<i>caper</i> / chèvre	octan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	C ₈ OH	130,23
Caprique	<i>caper</i> / chèvre	décan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	C ₁₀ OH	158,29
Laurique	<i>laurus</i> / laurier	dodécan-1-ol	C ₁₂ H ₂₆ O	C ₁₂ OH	186,34
Myristique	<i>myristica</i> / muscade	tétradécan-1-ol	C ₁₄ H ₃₀ O	C ₁₄ OH	214,39
Cétylique (palmitique)	<i>palma</i> / palmier	hexadécan-1-ol	C₁₆H₃₄O	C₁₆OH	242,45
Stéarique	<i>στéαρ</i> / suif	octadécan-1-ol	C₁₈H₃₈O	C₁₈OH	270,50
Oléique (insaturé)	<i>oleum</i> / huile		C ₁₈ H ₃₆ O	-	268,48
Linoléique (insaturé)	<i>λινων</i> / lin		C ₁₈ H ₃₂ O	-	264,46
Arachidique	arachide	icosan-1-ol	C ₂₀ H ₄₂ O	C ₂₀ OH	298,56
Béhénique	bahman	docosan-1-ol	C ₂₂ H ₄₆ O	C ₂₂ OH	326,61

1.2 Les alcools gras en masse

1.2.1 Longueur de chaîne unique

Les alcools gras saturés ayant une longueur de chaîne carbonée supérieure à 10 motifs carbonés sont solides à température ambiante et ont l'aspect d'une cire blanche et opaque. A l'état solide, ces molécules sont ordonnées suivant un ordre cristallin résultant de leur structure chimique particulière. Leur chaîne carbonée est apolaire tandis que leur tête hydroxyle est légèrement polaire. Ainsi, les chaînes d'alcools gras sont étirées en configuration *trans* et organisées parallèlement les unes aux autres dans une monocouche, avec leurs têtes hydroxyles orientées dans la même direction. Cette monocouche est elle-même parallèle à une autre monocouche avec des interactions tête-tête et queue-queue formant à deux une bicouche. Ils s'organisent ainsi en structure lamellaire cristallisée, nommée L_β.

Structure lamellaire L_{β}

La structure lamellaire des alcools gras cristallisés () est décrite en définissant la période $d_{//}$ qui correspond ici à l'épaisseur d'un feuillet lipidique (Figure 2). La structure est un empilement successif de feuillets lipidiques.

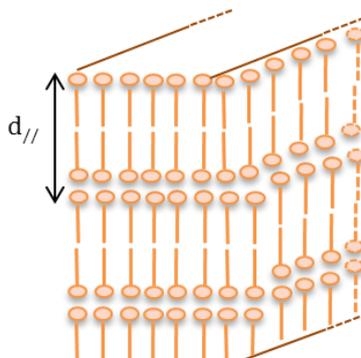


Figure 2. Structure lamellaire des alcools gras L_{β} .

L'épaisseur du feuillet lipidique est définie comme étant celle de la bicouche d'alcools gras. Dans le cas des alcools gras en masse, cette épaisseur est égale à la période $d_{//}$ de la structure lamellaire. $d_{//}$ peut être déterminée par diffraction de rayons X, aux petits angles (SAXS).

Formes cristallines $L_{\beta h}$, $L_{\beta o}$ et $L_{\beta m}$

Au sein des feuillets, les alcools gras adoptent une organisation latérale qui est décrite suivant trois formes cristallines : $L_{\beta h}$, $L_{\beta o}$ et $L_{\beta m}$ ^[4,5]. Les formes $L_{\beta o}$ et $L_{\beta m}$ sont des organisations monocliniques tandis que la forme $L_{\beta h}$ est une organisation hexagonale. La forme $L_{\beta o}$ est souvent assimilée à un réseau orthorhombique légèrement déformé en raison de son paramètre cristallin (angle β) qui est proche de 90° (n.b. l'angle β est un paramètre cristallin, et n'a aucun lien avec la définition L_{β}). Les paramètres cristallins des trois formes sont explicités en Figure 3.

La forme $L_{\beta m}$ n'existe que pour les longueurs de chaînes paires avec plus de 13 groupements carbonés. Dans cette forme, les chaînes aliphatiques ont un angle de tilt de 57° , formé avec le plan dans lequel se trouvent les têtes hydroxyles. Ainsi, en forme $L_{\beta o}$, les oxygènes des têtes hydroxyles sont tous dans le même plan, ce qui n'est pas le cas de la forme $L_{\beta m}$. Dans ces deux formes, les chaînes carbonées sont figées. La forme hexagonale $L_{\beta h}$ est particulière car elle autorise la rotation des chaînes carbonées sur elle-même, le long de leur axe^[6,7]. Les chaînes sont dites semi-fondues^[8].

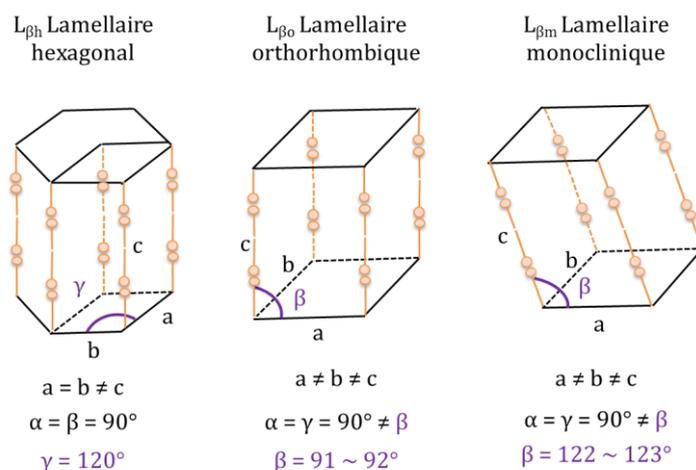


Figure 3. Trois formes cristallines des AG, adaptées de [4,5].

Ces trois formes peuvent être identifiées par spectroscopie infrarouge, diffraction de rayons X et calorimétrie. Les rayons X, ayant une longueur d'onde de l'ordre de l'angström, permettent de mettre en évidence les empilements de bicouches d'alcools gras ayant un espacement de quelques dizaines à des centaines d'angströms. Les figures de diffractions sont intégrées en diffractogrammes présentant des pics caractéristiques des distances au sein de l'échantillon. Deux zones sont distinguées, les rayons diffusés aux grands angles (WAXS) étant caractéristiques des petites distances au sein de l'échantillon et les rayons diffusés aux petits angles (SAXS) étant caractéristiques des grandes distances au sein de l'échantillon, comme la période des cristaux. La partie calculatoire est détaillée dans le Chapitre II.

Sur les clichés WAXS, la forme $L_{\beta h}$ présente un pic intense de diffraction, correspondant à une longueur caractéristique de 4,11 Å, tandis que les formes $L_{\beta o}$ et $L_{\beta m}$ ont pour signature deux pics de forte intensité, correspondant à des distances caractéristiques de 4,01 Å et 3,66 Å. La forme $L_{\beta m}$ présente en plus un grand nombre d'harmoniques.

Sur les clichés SAXS, la période $d_{//}$ est définie à partir du pic majoritaire. Il est suivi de ses harmoniques dont les valeurs de rapport de leurs positions avec celle du pic majoritaire sont de 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5.

La valeur de la période des feuillets d'alcools gras est fixée par la longueur de la chaîne et dépend aussi de l'organisation latérale des alcools au sein d'un feuillet. En effet, dans la forme monoclinique $L_{\beta m}$, en raison des chaînes inclinées par rapport aux têtes hydroxyles, l'épaisseur de la bicouche lipidique est plus faible que celle des formes $L_{\beta h}$ et $L_{\beta o}$ où les chaînes sont orientées perpendiculairement.

La variation de la période de la forme $L_{\beta h}$ est différente selon que n est inférieur ou supérieur à 18. Certains auteurs introduisent alors les formes $L_{\beta h0}$ et $L_{\beta h1}$. Les valeurs des périodes sont

listées dans le Tableau 2^[5]. Pour les chaînes de longueur inférieure ou égale à 12 carbones, la forme $L_{\beta m}$ n'est pas observée, tandis que pour les chaînes de longueur supérieure ou égale à 20, c'est la forme $L_{\beta o}$ qui n'est plus observée.

Tableau 2. Valeur de la période en fonction de la longueur de chaîne d'alcool gras saturé.

n (C _n OH)	Période $d_{//}$ (Å)		
	$L_{\beta h}$	$L_{\beta o}$	$L_{\beta m}$
12	34,1	34,9	
14	38,9	39,63	33,05
16	43,83	44,9	37,27
18	48,93	50,28	41,6
20	53,13	-	45,67

Les variations des périodes $d_{//}$ en angströms, en fonction de l'organisation latérale et de la longueur de chaîne n sont décrites par les équations suivantes^[5].

$$d_{L_{\beta m}}(\text{C}_n\text{OH}) = 2,112n + 3,47 \quad \text{Équation 1}$$

$$d_{L_{\beta o}}(\text{C}_n\text{OH}) = 2,567n + 3,94 \quad \text{Équation 2}$$

$$d_{L_{\beta h}}(\text{C}_n\text{OH}; n < 18) = 2,53n + 3,45 \quad \text{Équation 3}$$

$$d_{L_{\beta h}}(\text{C}_n\text{OH}; n \geq 18) = 2,17n + 9,9 \quad \text{Équation 4}$$

Domaine d'existence des phases en température

Le refroidissement d'alcools gras fondus et totalement liquides conduit à la formation de cristaux ayant une structure avec la forme $L_{\beta h}$ ^[4,5]. Cette dernière est la forme stable à haute température. En diminuant davantage la température, les cristaux de la forme $L_{\beta h}$ subissent une transition de polymorphisme (solide \rightarrow solide) pour donner les formes plus stables $L_{\beta o}$ et/ou $L_{\beta m}$ en fonction de la cinétique de refroidissement et de la longueur de la chaîne d'alcool gras. De nombreux travaux ont tenté d'identifier les températures de transition des alcools avec plusieurs techniques de caractérisation telles que l'observation visuelle, la dilatométrie, la mesure de constante diélectrique, la calorimétrie et la diffraction de rayon X. Cependant, de nombreux écarts en température sont présents pour ces transitions selon la prise d'essai et la technique utilisée. Le Tableau 3 présente des valeurs de température de ces transitions déterminées par diffraction de rayons X.

Tableau 3. Températures de fusion, cristallisation et de transitions de polymorphisme des alcools gras en masse en fonction de la longueur de chaîne, valeurs déterminées par diffusion de rayons X, adaptées de [5].

Températures de transition au chauffage (°C)					Températures de transition au refroidissement (°C)		
C _n OH	L _{βo} →L _{βh}	L _{βm} →L _{βh}	L _{βh} →liq	L _{βo} →liq	L _{βo} ←L _{βh}	L _{βm} ←L _{βh}	L _{βh} ←liq
12	-	-	-	13	18	-	22
14	37,5	-	37,9	-	32	-	37
16	42	46	49	-	41	-	48,5
18	49	52	58	-	46	-	55
20	-	63	66	-	-	58	63
22	-	67	72	-	-	61	67

Il a été rapporté que la transition L_{βo} → L_{βm} s’opère généralement lors du vieillissement des alcools gras^[4,5].

1.2.2 Mélanges binaires

Dans les produits cosmétiques, les alcools gras C₁₆OH et C₁₈OH sont rarement utilisés purs pour une question de facilité d’approvisionnement et aussi de stabilité des produits finis (partie 3.3). Etant synthétisés à partir d’huile de palme, les alcools gras proviennent de coupes présentant des mélanges de chaînes de longueurs différentes. Dans le cas d’un mélange contrôlé de l’alcool C₁₆OH à un autre alcool gras ayant une longueur de chaîne différente, le comportement thermique est modifié. Par exemple, la Figure 4 présente l’influence des alcools laurique (C₁₂OH), myristique (C₁₄OH) et stéarique (C₁₈OH) sur la température de transition L_{βo/m} → L_{βh} de C₁₆OH au refroidissement.

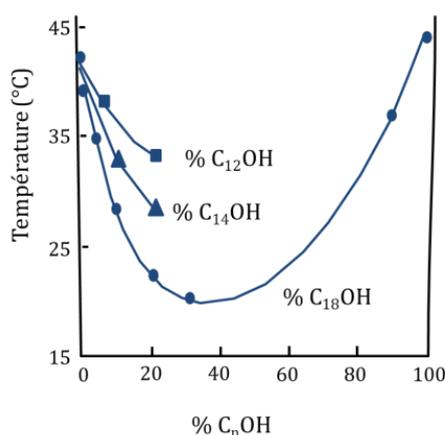


Figure 4. Influence des alcools laurique, myristique et stéarique en mélange avec l’alcool cétylique, sur la transition L_{βo/m} → L_{βh} adaptée de [9].

Les trois alcools ont une activité sur le comportement thermique de l’alcool C₁₆OH, induisant un agrandissement de la gamme de températures définissant le domaine d’existence de la

forme hexagonale $L_{\beta h}$. La température de la transition de polymorphisme (41°C) chute à 34°C et 29°C en présence de 20 % d'alcool C_{12}OH et C_{14}OH respectivement. L'alcool C_{18}OH présente l'effet le plus remarquable. Ci-dessous, la Figure 5 présente les variations des points de solidification ($\text{liq} \rightarrow L_{\beta h}$) et de transition de polymorphisme ($L_{\beta h} \rightarrow L_{\beta o/m}$) de mélanges d'alcools cétylique et stéarique lors du refroidissement, déterminées par diffraction de rayons X. La différence de température entre la cristallisation en forme $L_{\beta h}$ et la transition vers une des deux formes monocliniques peut dépasser les 20°C , tandis qu'elle n'excède pas les 5°C lorsque les deux alcools sont pris séparément.

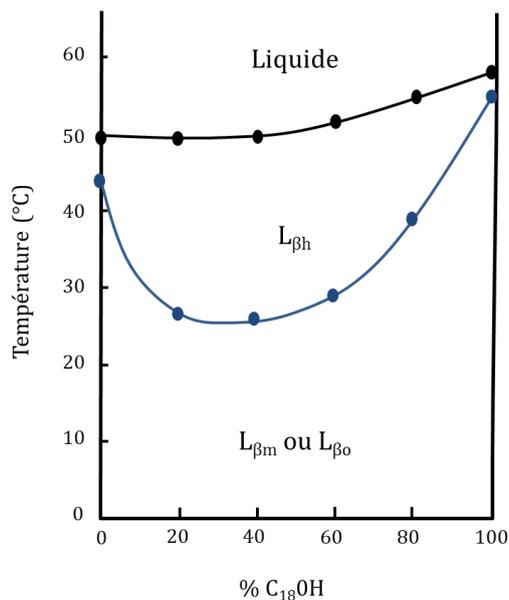


Figure 5. Variation des points de solidification et de transition de polymorphisme de mélanges d'alcools cétylique et stéarique lors du refroidissement, adaptée de [10].

Une gamme de température maximale d'existence de la forme hexagonale est identifiée pour des mélanges entre 20 % et 50 % d'alcool stéarique.

1.3 Hydratation des alcools gras

Lorsque les alcools gras sont en contact avec de l'eau, un phénomène d'hydratation intervient. La plupart des auteurs étudient l'hydratation des alcools gras en les fondant en présence d'eau et en les faisant recristalliser. Une fois hydratées, les chaînes d'alcools gras sont organisées de manière lamellaire hexagonale $L_{\beta h}$ hydratée. Les alcools conservent leur forme cristalline hexagonale mais des molécules d'eau viennent s'intercaler au niveau des têtes hydroxyles entre chaque bicouche. En moyenne, il y a une molécule d'eau pour deux molécules d'alcool. La forme cristalline obtenue $L_{\beta h}$ hydratée est une forme hémihydrate. Sans eau, la forme hexagonale $L_{\beta h}$ pour les alcools gras purs existe dans une faible plage de température (Tableau 3). En insérant des molécules d'eau dans la zone des têtes polaires des alcools gras, ces dernières permettent de combler un manque de liaisons hydrogènes, ce qui augmente la stabilité de la structure. La Figure 6 présente cette insertion.

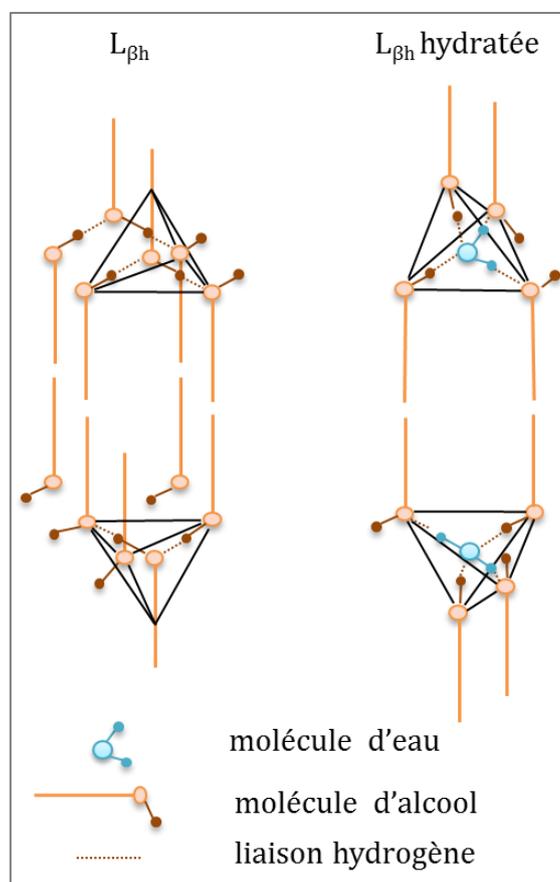


Figure 6. Schémas moléculaires des alcools gras avec et sans eau, adaptée de [11].

Ainsi la forme hexagonale $L_{\beta h}$ hydratée existe dans un domaine de températures plus grand que la forme $L_{\beta h}$. Cette observation est aussi valable lorsque deux alcools gras de longueur de chaîne différente sont mélangés en présence d'eau. La conséquence de cette insertion de molécules d'eau dans la zone des fonctions hydroxyles est l'augmentation de la période des bicouches ($d_{//}$) d'alcools gras de $\sim 2,5 \text{ \AA}^{[12]}$. En comparaison, le diamètre moyen d'une molécule d'eau est généralement assimilé à $2,78 \text{ \AA}^{[13]}$.

2 Les tensioactifs

2.1 Structure des tensioactifs

Les tensioactifs sont très largement utilisés dans les produits cosmétiques. Ce sont des molécules amphiphiles, formées de deux parties de polarité différente. La première, appelée tête polaire, est hydrophile et présente une affinité pour les phases aqueuses. Tandis que la seconde, étant généralement une chaîne aliphatique (carbonée / organique), est lipophile et a une affinité pour les phases huileuses et l'air. La Figure 7 schématise la structure chimique d'un tensioactif^[14].

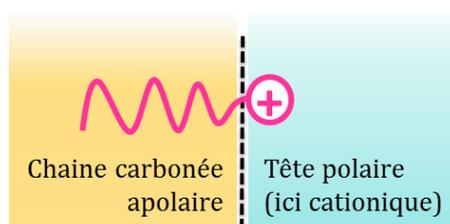


Figure 7. Structure de principe d'un tensioactif (cationique dans cet exemple).

Du fait de leur structure amphiphile, les tensioactifs ont tendance à s'adsorber à l'interface entre deux fluides non miscibles (phases aqueuse et huileuse) conduisant à une diminution de la tension interfaciale, tout en maximisant l'entropie. Les tensioactifs permettent de disperser et / ou de solubiliser une phase non miscible dans une autre. Une fois dispersés dans un liquide, les tensioactifs peuvent s'auto-organiser sous différentes phases, de manière très variée en fonction de leur affinité avec le milieu, de leur concentration, ainsi que de la température et de la pression^[15,16].

2.2 Propriétés organisation

2.2.1 A de faibles concentrations

En dessous de la température de Krafft, les molécules de tensioactifs sont majoritairement cristallisées. Avec l'augmentation de la température du mélange, une légère augmentation de la solubilité des tensioactifs est observée. Au-delà de la température de Krafft, la solubilité augmente fortement. Un équilibre thermodynamique entre les molécules solubilisées dans la phase continue et les molécules adsorbées à l'interface avec l'air est observé (Figure 8). Lorsque la concentration augmente, la quantité de molécules adsorbées augmente, conduisant à une diminution de la tension de surface. Lorsque la concentration atteint la CMC (concentration micellaire critique), on observe la saturation de l'interface et une faible valeur de tension de surface. A partir de ce point il est possible de former des micelles.

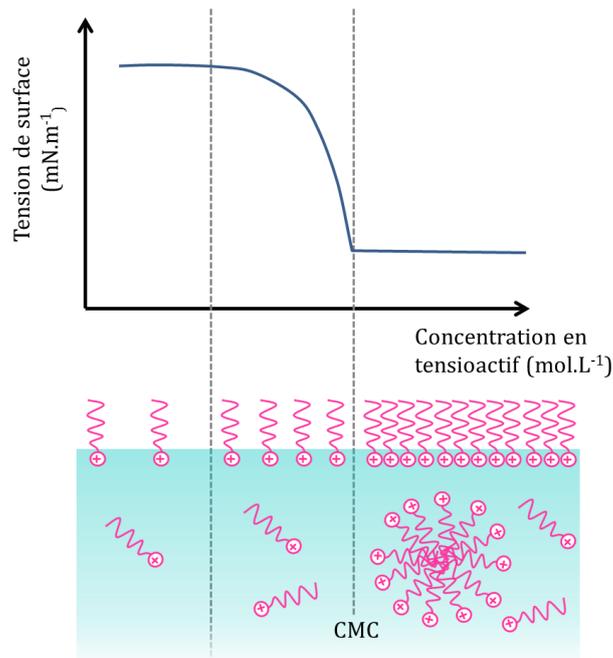


Figure 8. schéma de principe des transitions de températures de Krafft et de CMC en fonction de la concentration et de la température, adapté de [17].

Au-delà de la CMC et pour une température supérieure à celle de Krafft, le nombre de micelles augmente et constitue un réservoir de molécules de tensioactif pour s'adsorber aux interfaces liquide / solides, liquide / gaz, et liquide / liquide, en présence de particules, de bulles et de gouttelettes d'huile respectivement^[18].

2.2.2 A de fortes concentrations

Lorsque la concentration en molécules augmente fortement, les tensioactifs peuvent s'organiser en phases mésomorphes, aussi appelées cristaux liquides.

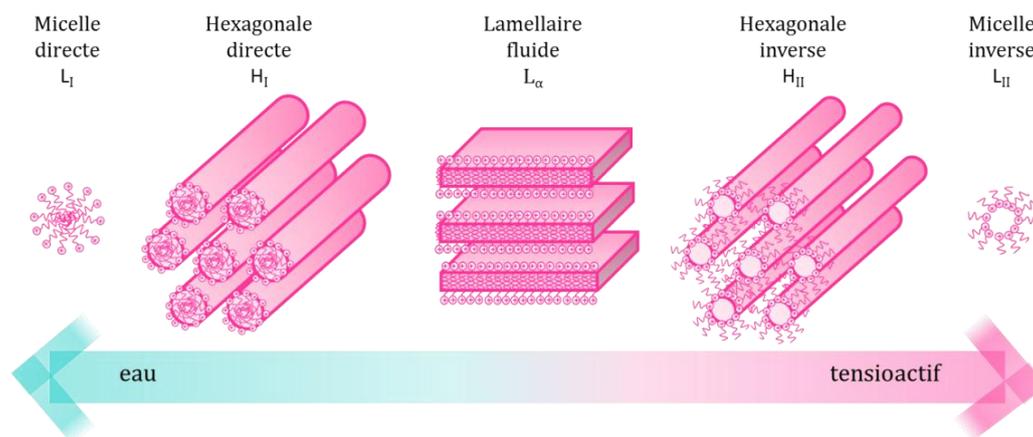


Figure 9. Phases mésomorphes de tensioactifs, adaptée de [19].

La Figure 9 présente schématiquement une sélection de différentes phases traversées à mesure que la concentration en tensioactif augmente. Pour des molécules de tensioactifs dont la tête polaire et la chaîne aliphatique sont de tailles comparables, les micelles passent de la forme sphérique à la forme allongée avec l'augmentation de la concentration. Ensuite, le

Le système transite vers la phase hexagonale H_{II} , constituée de longs cylindres de tensioactifs alignés et séparés par l'eau. Ils sont répartis selon une maille hexagonale. Lorsque la concentration est encore augmentée, deux types de phases présentant des membranes fluides peuvent être observées selon la température. La première, à basse température, est optiquement biréfringente : il s'agit de la phase lamellaire L_{α} , dans laquelle les tensioactifs s'organisent en bicouches qui s'empilent les unes sur les autres, séparées par de l'eau. En WAXS, la phase L_{α} présente une bande diffuse caractéristique d'un état liquide à courte distance, contrairement à la phase lamellaire cristallisée L_{β} des alcools gras avec la présence d'un pic de diffraction, synonyme d'ordre cristallin. Les bicouches sont à la fois susceptibles de fluctuer (localement, la distance entre deux bicouches varie autour de sa valeur moyenne) et d'onduler (la bicouche est plane globalement mais non en tout point, elle ondule sous l'effet de l'agitation thermique) Pour expliquer les ondulations et les modifications pouvant être engendrées sur la bicouche, on introduit les deux paramètres de rigidité κ et $\bar{\kappa}$. Le paramètre κ est associé aux fluctuations et le paramètre $\bar{\kappa}$ est associé à la connectivité. Par exemple une évolution du paramètre de connectivité conduit vers la formation de la seconde phase, obtenue à température plus élevée et qui est optiquement isotrope : il s'agit de la phase éponge notée L_3 . Localement, cette phase ressemble à la précédente. A plus grande échelle, ou échelle supramoléculaire, les bicouches ne sont pas parallèles mais multiconnectées et divisent l'espace en deux sous-espaces d'eau déconnectés. Cette phase est explicitée dans la Figure 10.

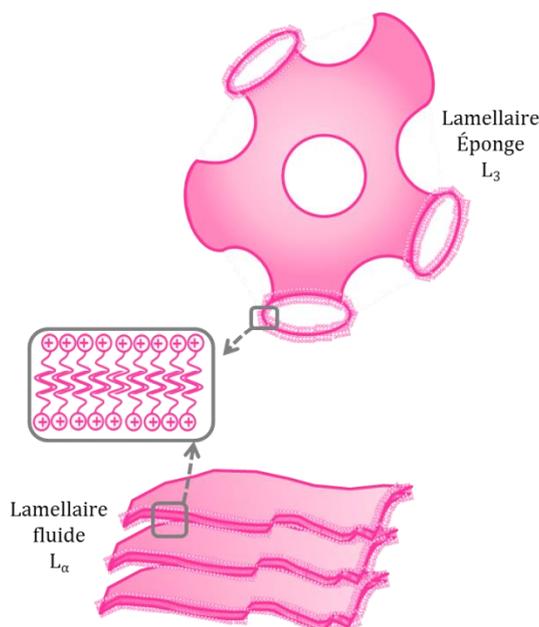


Figure 10. Structures schématiques des phases L_{α} et L_3 . Figure adaptée de [20].

Lorsque la concentration est encore augmentée, les mêmes organisations que cités précédemment, phases hexagonales H_{II} et micelles sont observées mais correspondent à des structures inversées. Il est à noter que d'autres structures d'auto-organisation de tensioactifs existent mais ne sont pas explicitées ici.

2.2.3 Paramètre d'empilement P

Il est possible de formaliser la formation de ces phases avec le calcul du paramètre d'empilement P , introduit par Israelachvili^[21]. Ce paramètre décrit la courbure spontanée générée par l'association de tensioactifs en fonction de la géométrie de la molécule. Il compare le volume réellement occupé par la chaîne aliphatique (noté V) au volume donné par le produit de l'aire par molécule a et de la longueur de chaîne étirée lc .

$$P = V/a lc \quad \text{Équation 5}$$

En fonction de la valeur de ce paramètre, une phase peut être préférée à une autre comme explicité dans la Figure 11.

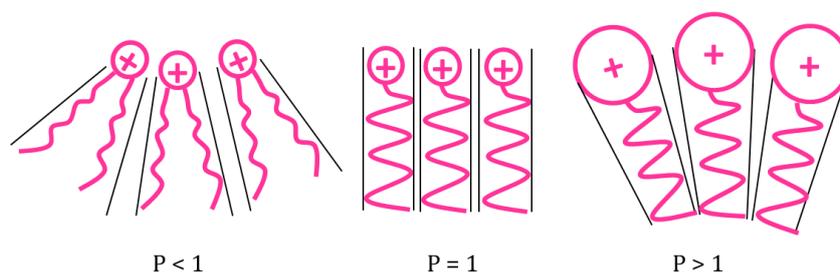


Figure 11. Représentation schématique de la courbure spontanée adoptée par les organisations moléculaires en fonction du paramètre d'empilement.

Ainsi, aux paramètres de concentration et de température, s'ajoute le paramètre de géométrie (encombrement stérique) de la molécule de tensioactif, qui joue un rôle important dans la nature des phases formées. En présence d'autres molécules légèrement amphiphiles et compatibles avec les tensioactifs, les deux familles de molécules peuvent s'organiser entre elles sous forme de différentes organisations supramoléculaires^[22].

La nature des têtes polaires peut permettre de classer les tensioactifs. On distingue deux grandes familles, les ioniques et les non ioniques. Le choix de l'utilisation d'un tensioactif plutôt qu'un autre dans les produits cosmétiques dépend majoritairement de cette tête polaire. Les ioniques étant des molécules chargées, ils peuvent être cationiques, anioniques, zwitterioniques ou amphotères. Les amphotères ont une ionicité dépendant du pH du milieu et peuvent être cationiques en milieu acide et anionique en milieu basique. Les zwitterioniques ont la spécificité de porter deux charges différentes simultanément. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un tensioactif cationique. Les tensioactifs non ioniques ont une tête polaire hydrophile ne s'ionisant pas dans l'eau et assurant des répulsions stériques. Les têtes polaires se solubilisent par un phénomène d'hydratation et de formation de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ainsi, certaines familles présentent un point trouble, correspondant à une baisse de la solubilisation de la tête polaire, notamment pour les polyoxyéthylénés à haute température. Ils sont classés en fonction de la nature de leur fonction hydrophile, tels que les esters de glycol, de glycérol, de polyoxyéthylèneglycol, de sorbitane, de sorbitane polyoxyéthyléniques, et de saccharose par exemple.

2.3 Chlorure de cetyl triméthyl ammonium C₁₆TAC

Les tensioactifs cationiques sont généralement des molécules azotées telles que les sels d'alkyl triméthyl ammonium. Par exemple le chlorure de cetyl triméthyl ammonium, le méthosulfate cetyl triméthyl ammonium, et le chlorure de docosyl triméthyl ammonium sont utilisés dans les produits de soin capillaire. Ils facilitent le démêlage des cheveux et apportent un effet conditionneur^[23]. Nous avons utilisé dans notre étude le chlorure de cetyl triméthyl ammonium C₁₆TAC (CTAC) qui est largement utilisé dans les produits capillaires. La Figure 12 décrit sa structure. Il a une masse molaire de 320 g/mol.

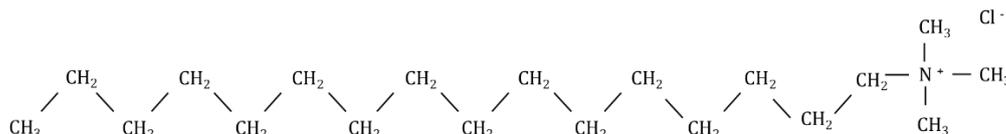


Figure 12. Formule semi-développée du C₁₆TAC.

Le Tableau 4 présente les valeurs de CMC à 25°C obtenues par différentes techniques. Le C₁₆TAC a une CMC mesurée de 1,1 à 1,4 mmol/L en fonction de la technique de mesure utilisée. La CMC peut diminuer jusqu'à 0,94 mmol/L en présence d'éthanol^[24].

Tableau 4. Valeur de CMC du C₁₆TAC dans l'eau.

Valeur de CMC à 25°C (mmol/L)	Valeur de CMC à 25°C (% massique)	Technique
1,1	0,35 %	Conductivité ^[25]
1,3	0,42 %	Tension de surface ^[26]
1,4	0,45 %	Electrophorèse ^[27]
1,3	0,42 %	Fluorescence Quenching ^[28]
1,34	0,43 %	Tension de surface ^[24]

La Figure 13 présente le diagramme de phase du C₁₆TAC. Comme tout tensioactif, le C₁₆TAC s'auto-organise en fonction de la concentration et de la température.

En dessous de 40 % en masse, les molécules de C₁₆TAC sont organisées en micelles sur toute la gamme de températures étudiée. Au-delà de 40%, les molécules s'organisent en phase hexagonale H₁. Progressivement, plus la concentration augmente et à basse température, les molécules forment une phase L_β. Cette phase occupe tout le volume dans lequel les molécules sont dispersées. Lorsque cette phase est chauffée, elle change de structure en un mélange de phase cubique bicontinue et de phase interdigitée. A plus forte concentration et plus haute température, c'est la phase lamellaire fluide L_α qui se forme. Lors du refroidissement, cette phase peut s'organiser en phase L_β ou cubique bicontinue. Les auteurs indiquent d'ailleurs que les frontières entre les phases sont difficiles à définir en raison d'un phénomène de surfusion.

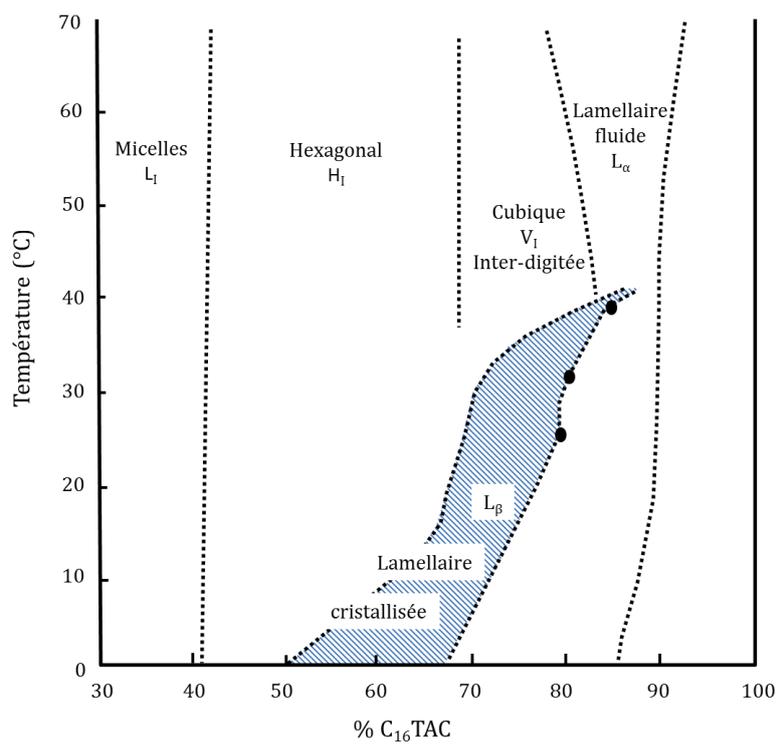


Figure 13. Diagramme de phase du C₁₆TAC en température, adaptée de [29].

3 Mélanges alcools gras et tensioactifs

3.1 Etat dispersé

De manière générale, lorsqu'une solution de tensioactifs est mélangée à des alcools gras à une température supérieure à celle de la fusion de ces derniers, une dispersion liquide / liquide ou cristal liquide / liquide est obtenue. Lors du refroidissement, les alcools gras cristallisent et forment une dispersion de cristaux qui est considérée comme une suspension colloïdale. Le terme « Colloïde » venant du grec « Κόλλα » (colle) a été adopté en référence aux similitudes de comportements de diffusion de la lumière qu'avaient ces systèmes avec la colle, s'opposant ainsi aux cristalloïdes. Selon l'IUPAC, l'état colloïdal caractérise des objets ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 1000 nm. Cet ensemble d'objets dispersés et le milieu qui les contient sont assimilables à un « système colloïdal » dès lors que la taille des objets est telle, qu'aucune séparation de phase rapide ne se produise par sédimentation ou par crémage.

Théorie DLVO

Une particule présente dans une dispersion colloïdale est soumise à des forces de différentes origines. Certaines forces sont intrinsèques à la particule, telles que la gravitation et l'agitation thermique. Elles s'appliquent si la particule est isolée ou en présence d'autres particules. D'autres forces proviennent de l'interaction de la particule avec les autres particules présentes dans son entourage, telles que les forces de van der Waals et les forces électrostatiques.

- La force de gravitation, liée à la différence de masse volumique entre phase dispersée et dispersante conduit au crémage et à la sédimentation.
- L'agitation thermique, *i.e.* le mouvement Brownien, favorisant la stabilité.
- Les forces de van der Waals E_{vdw} , qui sont attractives entre les objets. Ces dernières sont décrites pour deux objets sphériques par l'équation suivante:

$$E_{vdw} = -\frac{Ar}{12s} \quad \text{Équation 6}$$

A est la constante de Hamaker égale à $3,7 \cdot 10^{-20}$ (pentane et eau) ; $7,8 \cdot 10^{-20}$ (chlorure de polyvinyle) ; $40 \cdot 10^{-20}$ (métaux), r est le rayon de la sphère et s la distance interparticulaire.

- Les forces électrostatiques E_e , qui pour la plupart des systèmes colloïdaux, et plus particulièrement dans les dispersions aqueuses, sont des forces interparticulaires

répulsives liées à la présence d'espèces ionisées à la surface des particules. Les espèces ionisées peuvent être d'origine structurale ou d'adsorption. L'origine est structurale si le réseau cristallin des particules comporte des ions chargés qui sont libérés lors de la mise en présence d'eau. On peut mentionner l'exemple de la présence de groupements ionisables en surface de particule, tels que des liaisons Si-OH qui dépendent du pH. Pour l'adsorption, le phénomène survient si la surface des particules le permet avec les ions présents dans le milieu. Par exemple, l'adsorption d'anions, généralement moins hydratés que les cations, est favorisée. On définit la longueur de Debye-Huckel κ^{-1} qui est caractéristique de la portée des répulsions électrostatiques. Elle a une portée de quelques nanomètres en fonction de la concentration en électrolytes dans la phase continue aqueuse. Pour modifier la portée de la répulsion électrostatique, il suffit de faire varier la force ionique via la concentration d'un électrolyte présent dans la phase continue. C'est un moyen très simple de modifier l'état d'agrégation d'une dispersion colloïdale. En effet, lorsque la concentration en électrolyte augmente, la portée des interactions électrostatiques diminue (κ^{-1}), on parle alors d'écrantage des interactions.

Cette modulation / modification de l'agrégation entre particules est donnée par la théorie DLVO : Derjaguin, Landau^[30], Verwey et Overbeek^[31], qui combine les effets attractifs des forces de van der Waals aux effets répulsifs des forces électrostatiques. Cette théorie s'applique dès lors que la taille des objets est suffisamment petite pour que les forces de gravité ne jouent pas un rôle déterminant sur la stabilité d'une suspension. Pour deux sphères, l'énergie d'interaction E_t est définie par la somme des deux énergies comme ci-dessous :

$$E_t = E_{vdw} + E_e \quad \text{Équation 7}$$

E_e est l'énergie électrostatique répulsive qui décroît exponentiellement et dépend de la force ionique du milieu. E_{vdw} est l'énergie résultante des forces de van der Waals et est violemment attractive mais de courte portée. L'évolution de E_t en fonction de la distance s est décrite par la Figure 14.

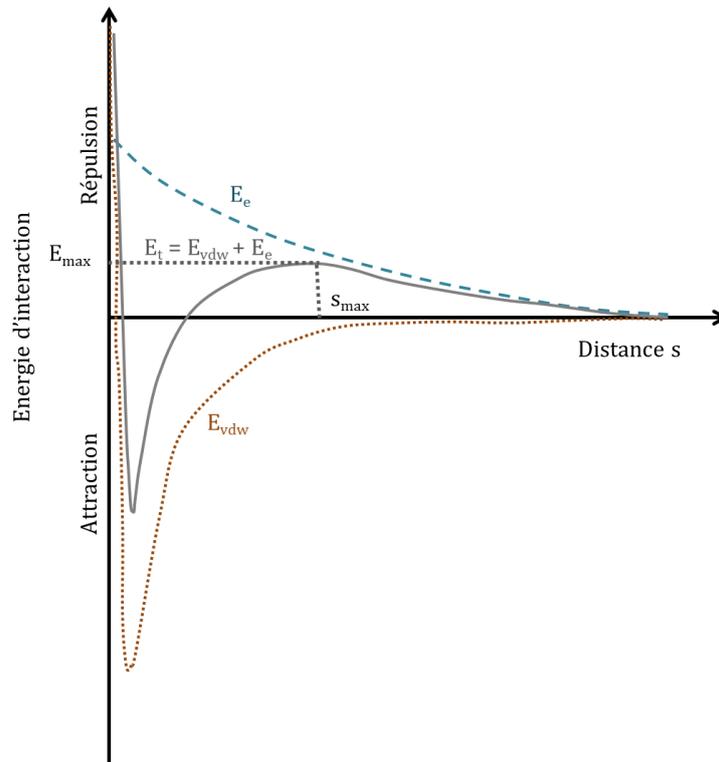


Figure 14. Diagramme représentant l'énergie d'interaction entre 2 sphères en fonction de la distance de séparation s , adaptée de [32].

Si $s > s_{max}$, toute tentative de rapprochement des sphères est sanctionnée par l'apparition des forces répulsives.

Si $s < s_{max}$, il y a agrégation. Pour cela il faut franchir la barrière énergétique E_{max} pour atteindre la zone attractive. Les particules ne disposent pas d'une source d'énergie (thermique, cinétique) suffisante pour traverser cette barrière, le système est métastable.

Dans une dispersion de cristaux d'alcools gras, ces forces répulsives et attractives gouvernent la stabilité de la dispersion.

3.2 Spécificité des alcools gras dispersés

3.2.1 Structure interne lamellaire cristallisée L_{β} gonflée

Les forces décrites précédemment sont aussi présentes au niveau de la structure interne des cristaux. Lorsque les alcools gras s'organisent en présence de tensioactifs avec lesquels leurs chaînes grasses présentent une compatibilité, les molécules amphiphiles s'insèrent au sein de la structure lamellaire L_{β} . Les répulsions entre les têtes des molécules tensioactives au sein des feuilletts parallèles impliquent un gonflement tandis que l'attraction des forces de van der Waals permet d'assurer la cohésion du cristal. La période $d_{//}$ des lamelles est modifiée car elle intègre une épaisseur de bicouche d'alcools gras ainsi qu'une épaisseur de feuillet aqueux. La Figure 15 explicite la structure interne des cristaux des alcools gras gonflés en présence de tensioactifs.

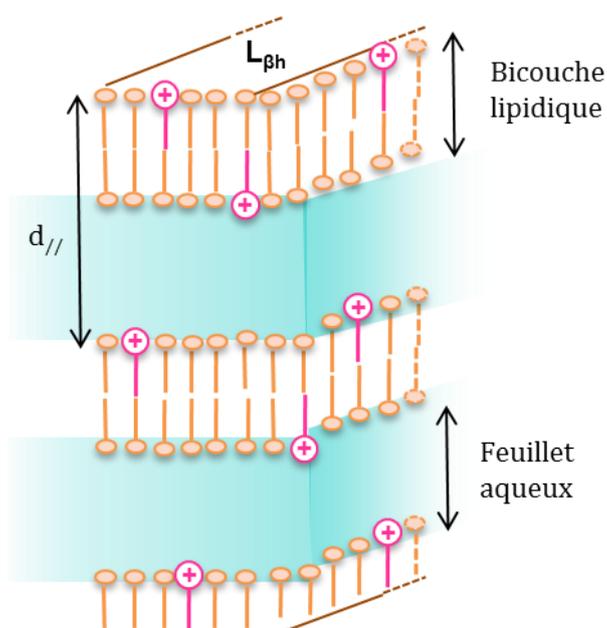


Figure 15. Schéma de principe des structures lamellaires gonflées par des molécules de tensioactif cationique.

Les têtes polaires des tensioactifs génèrent des répulsions qui conduisent à un espacement des bicouches lipidiques. Pour les tensioactifs ioniques, les répulsions sont électrostatiques, tandis que pour les tensioactifs non ioniques, les répulsions sont stériques. En conséquence, la période $d_{//}$ est fixée par cette balance entre forces attractives de van der Waals et les répulsions assurées par le tensioactif. Pour un tensioactif ionique, celle-ci est sensible à l'environnement tel que la salinité et le pH, comme décrit précédemment avec la longueur de Debye κ^{-1} . A travers la littérature^[33-36], différentes natures chimiques de tensioactifs ont été étudiées en association avec des alcools gras. L'état de dispersion est généralement caractérisé post fabrication avec de surcroît peu de descriptions des protocoles de fabrication. La gamme de concentration des alcools gras étudiés varie de 0,1 à 30 %

massique, avec un ratio molaire alcools gras / tensioactif (AG / TA) compris entre 0 et 2. L'identification de structures formées associant les AG et les TA n'est pas totalement cohérente dans la littérature. Nous n'avons pas trouvé de normalisation sur l'identification des structures lamellaires et leur rigidité. Cependant, il n'est pas déraisonnable de penser que le ratio AG / TA conditionne fortement la flexibilité / rigidité des bicouches (Figure 16). Plus le ratio est grand, plus c'est le caractère cristallin et rigide des alcools gras (L_{β}) qui est exprimé. A l'inverse, lorsque le ratio est faible et que de nombreuses molécules de TA sont présentes dans le milieu, les bicouches sont plus flexibles et deviennent fluides. Le comportement des structures se rapproche du comportement d'une mésophase de tensioactifs telle que L_{α} .

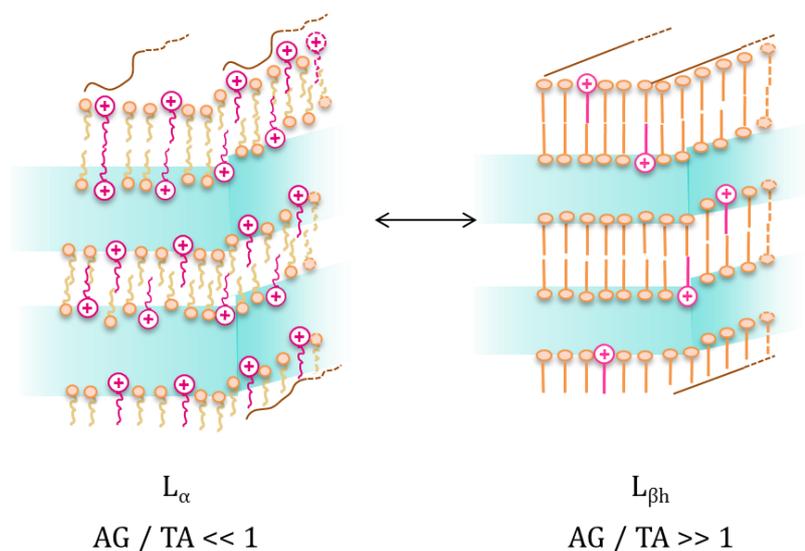


Figure 16. Schéma de principe sur la flexibilité de la bicouche lipidique des alcools gras gonflés en fonction du ratio molaire AG / TA.

Pour savoir si les lamelles d'alcools gras gonflées par des molécules de tensioactifs sont plus ou moins rigides et / ou cristallines, il est nécessaire d'analyser les spectres de diffraction de rayons X. C'est pourquoi dans la littérature, il existe deux manières de nommer les structures présentes dans la phase interne : phase gel et phase lamellaire gonflée. Le terme phase gel est probablement utilisé en raison de la similitude de consistance avec un gel aqueux de polymère. La microstructure est cependant très différente. Le terme phase lamellaire gonflée apparaît comme plus cohérent pour décrire ce type de structures car il s'attache aux bicouches lipidiques cristallisées constituant l'architecture interne, avec la présence de l'eau entre les bicouches. Dans la suite du manuscrit nous privilégions le terme phase lamellaire gonflée.

On peut aussi trouver dans la littérature^[37] un autre point imprécis : le volume occupé par la phase lamellaire gonflée. De nombreux auteurs considèrent la phase lamellaire comme occupant tout le volume et sans discontinuité. Généralement, ce sont les études réalisées avant les années 90, où la teneur en alcools gras était au minimum de 10 wt%. Cependant,

une étude précise que lorsque la quantité en eau dépasse 85 wt%, deux phases se différencient. La première est une phase lamellaire cristallisée et gonflée et la deuxième est une phase aqueuse. Dans ce cas, le système se présente sous la forme d'une dispersion de cristaux individuels dans la phase aqueuse. La Figure 17 met en évidence cette séparation et justifie l'étude des cristaux et de leur microstructure^[34].

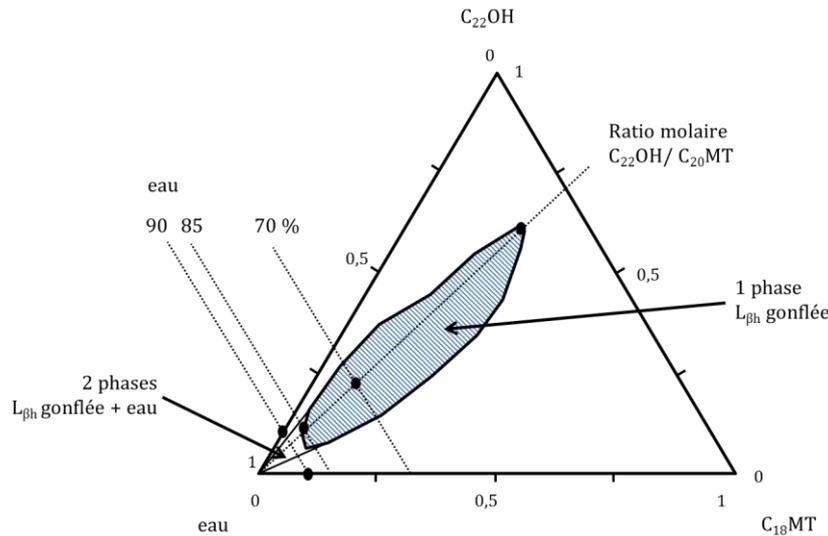


Figure 17. Diagramme de phase du C₂₂OH / C₁₈MT / eau, adaptée de [34].

A ratio molaire constant entre alcools béhénique (C₂₂OH) et de méthyl stearoyl taurate (C₁₈MT), une phase lamellaire gonflée occupant tout le volume de l'échantillon est observée. Lorsque la quantité d'eau augmente, deux phases sont distinguées.

Au-delà de 85 wt% d'eau, les auteurs ont observé qu'il existe une phase continue aqueuse. Ce changement est observé en SAXS, et est mis en évidence par une différence entre l'espace inter lamellaire attendu par des calculs théoriques à partir de l'équation ci-dessous, prévoyant que la phase lamellaire incorpore toute l'eau, et les mesures expérimentales.

$$d_{//} = \delta \frac{\varphi_w \rho_w + \varphi_s \rho_s}{\varphi_s \rho_s} \quad \text{Équation 8}$$

Avec δ l'épaisseur d'une bicouche d'alcool gras ($\sim 40 \text{ \AA}$), φ_w la fraction massique totale d'eau, φ_s la fraction massique totale d'alcool gras et de tensioactif, ρ_w la masse volumique de l'eau et ρ_s la masse volumique moyenne du mélange AG+TA ($\sim 0,84 \text{ g/cm}^3$).

La période mesurée étant moins élevée que la période calculée, les auteurs en ont déduit qu'à partir de 85 wt% d'eau, une partie de l'eau n'est plus présente à l'intérieur des lamelles mais se situe autour des objets (275 \AA vs. 350 \AA à 85 wt% et 325 \AA vs. 450 \AA à 90 wt%). Le mélange est alors une dispersion de cristaux L_β dans une phase aqueuse et non pas une phase lamellaire continue L_β cristallisée.

3.2.2 Réseau tridimensionnel et consistance

En raison de cette structure interne gonflée pouvant atteindre des périodes jusqu'à 500 Å, les cristaux occupent une grande partie du volume de la dispersion. Leur fraction volumique apparente est largement supérieure à la fraction volumique des molécules d'alcools seuls^[38]. On peut atteindre des valeurs de fraction volumique apparente proches de 65 % avec seulement 3 wt% de C_{16/18}OH en présence d'un mélange de bromure d'alkyl ammonium, le C_{12/14/16}TAB (cetrimide) (Figure 18).

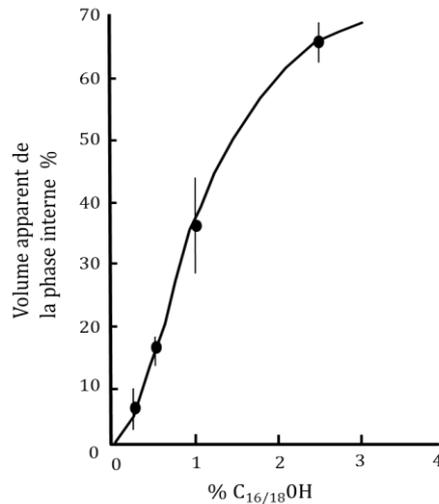


Figure 18. Effet de la concentration de C_{16/18}OH sur le volume apparent des cristaux en % du volume total, adaptée [38].

Le calcul de fraction volumique apparente est réalisé à partir d'observations microscopiques en utilisant la méthode stérique standard^[39,40].

Cette augmentation de fraction volumique apparente de la phase dispersée génère de l'encombrement dans la phase continue. Cet encombrement crée ainsi des points de contact entre les cristaux formant ensemble un réseau tridimensionnel de particules. Ce type de réseau de particules est aussi appelé gel colloïdal (selon la taille des objets). La Figure 19 présente schématiquement la structure interne d'une crème avec les cristaux en contact les uns avec les autres.

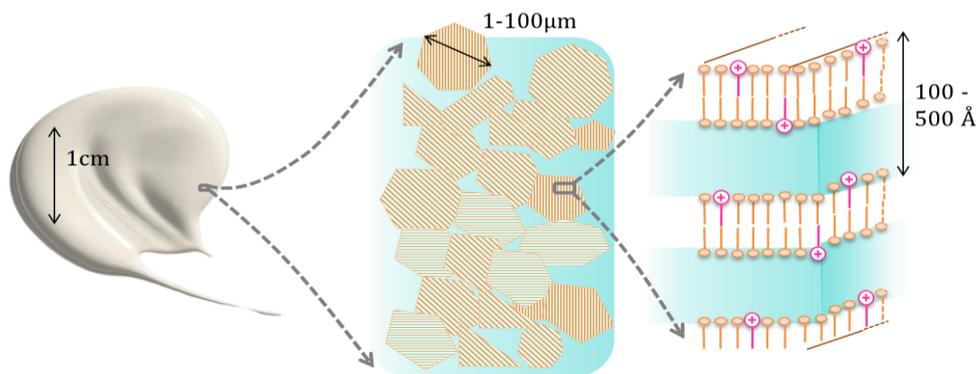


Figure 19. Représentation schématique d'une dispersion de cristaux gonflés d'alcools gras à différentes échelles.

L'étude de ce type de réseaux de particules a été initiée dans le domaine de la recherche agroalimentaire où de nombreux produits sont constitués de corps gras cristallisables tels que les (mono-) (di-) triglycérides et les acides gras^[41-46]. Ces réseaux présentent un grand intérêt de par leurs propriétés sensorielles. Les caractéristiques physico-chimiques de la microstructure des cristaux constituant le réseau tridimensionnel conditionnent les propriétés rhéologiques^[44]. Ces caractéristiques décrivent leur capacité à former des macrostructures telles que des clusters ou agrégats. La microstructure des cristaux est contrôlée conjointement par la composition et le procédé de fabrication. La Figure 20, inspirée des travaux d'A. Marangoni^[43], décrit le lien entre composition et procédé avec les caractéristiques des cristaux et la consistance du produit final formé pendant l'étape de cristallisation.

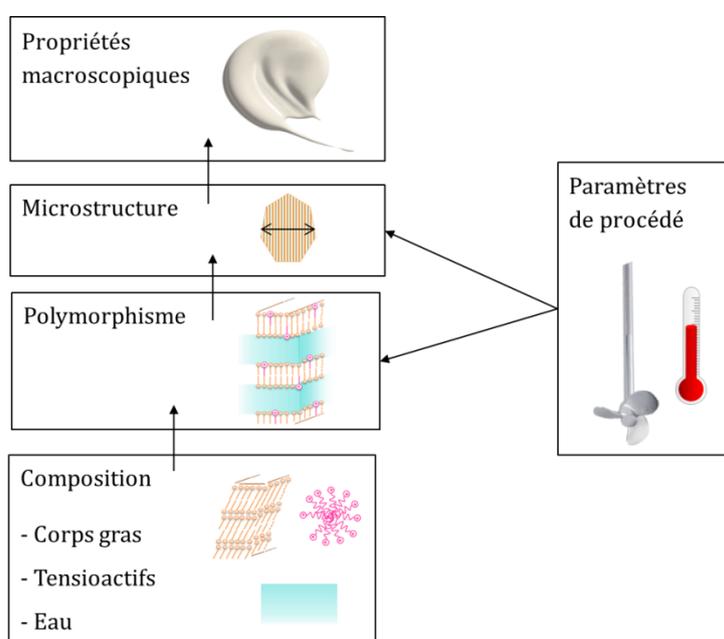


Figure 20. Facteurs influençant les propriétés macroscopiques d'un réseau tridimensionnel de cristaux de corps gras, adaptée de [43].

Dans notre cas, les **paramètres de composition** englobent la nature chimique du tensioactif et la longueur de la chaîne (ainsi que la présence d'insaturation) de l'alcool gras. La sélection du système ainsi que sa concentration dans l'eau est fixée préalablement. Après homogénéisation à chaud et pendant l'étape de refroidissement, les alcools gras cristallisent. Les **paramètres de procédé** de fabrication contrôlent ces étapes. Les paramètres de procédé peuvent être des paramètres thermiques, tels que la cinétique de chauffage, la température d'homogénéisation et de refroidissement, des paramètres d'agitation, tels que le taux de cisaillement, le temps d'agitation ou bien encore le choix d'ordre d'introduction des constituants^[43].

Le **polymorphisme** des cristaux indique le type de structure formée, *i. e.* lamellaire hexagonale gonflée ou lamellaire orthorhombique non gonflée par exemple. Ce

polymorphisme est conditionné directement par les paramètres de composition et de procédé de fabrication, comme représenté schématiquement sur la Figure 20. En effet, nous avons vu précédemment que les bicouches d'alcools peuvent être en phase L_{α} si la concentration en tensioactif est très grande. De même, il est connu que la cinétique de refroidissement est un des paramètres de procédé clé ayant un effet sur la forme cristalline obtenue en fin de fabrication dans le cas des triglycérides.

L'identification de la forme cristalline est réalisée par diffusion de rayons X^[25,33,47-49] (DRX) et par calorimétrie différentielle à balayage^[36,48,50] (DSC). La calorimétrie permet de connaître le taux de cristallinité dans l'échantillon ainsi que les températures de fusion / cristallisation et les enthalpies associées. Ces informations complètent la mesure de DRX.

La **microstructure** est définie par les caractéristiques de taille, de forme et d'état de surface des objets présents dans la dispersion. On définit aussi la microstructure par le « *crystal habit* ». Ces caractéristiques sont conditionnées par le polymorphisme et les paramètres de procédé. Les polymorphes peuvent adopter des formes différentes. L'écoulement au moment de la cristallisation ou le cisaillement des cristaux peuvent modifier leurs tailles et formes.

La taille des cristaux peut être déterminée par granulométrie (diffraction laser). La forme des cristaux est décrite qualitativement par des observations microscopiques. Pour les dispersions de cristaux d'alcools gras, la microscopie optique en lumière blanche est peu utilisée car elle ne met pas suffisamment en évidence les cristaux en raison d'un manque de contraste entre les cristaux et la phase aqueuse. Les observations sont plus pertinentes en lumière polarisée^[51,52], en contraste interférentiel et surtout en microscopie électronique^[53-56].

En fonction de leur microstructure, les cristaux peuvent s'agréger plus ou moins, créant des points de contact entre eux. Ces agrégats sont des clusters qui engendrent l'architecture d'un réseau tridimensionnel^[57,58].

La **consistance** de la dispersion est caractérisée par des mesures de rhéologie en oscillation (spectre visco élastique) et en écoulement (courbe d'écoulement). Pour ce faire, les rhéomètres avec une géométrie cône-plan sont largement utilisés^[59-67].

3.3 Synthèse des connaissances des mélanges alcools gras et tensioactifs

A travers la littérature, de nombreuses associations AG + TA ont été étudiées. Le Tableau 5 liste les systèmes, leurs compositions, ainsi que les caractérisations qui ont été menées. Nous avons focalisé nos recherches sur les tensioactifs cationiques et anioniques mais quelques tensioactifs non ioniques sont aussi cités dans ce tableau.

Tableau 5. Mélanges AG + TA étudiés à travers la littérature et méthodes de caractérisations utilisées.

Tensioactif	Concentration	Alcools	Concentration	<i>Ratio</i>	Additif et
Nomenclature	massique en	gras	massique en	<i>molaire</i>	concentration
Abréviation	TA	AG	AG	<i>AG / TA</i>	
Masse molaire	(wt%)		(wt%)	(-)	(wt%)
Cetrimonium chloride ^[64,67-73]					
Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-hexadécaminium					
C₁₆TAC (CTAC)					
MM = 320,00 g/mol					
	2 % ^[64,67-73]	C₁₆OH	1,51→6,08 % ^[64] 3,04 % ^[67,67-73] 4,55 % ^[67,69]	1→4 ^[64] 2 ^[67,67-73] 3 ^[67,69]	
Caractérisation	DSC ^[69,73] , Résonance de spin électronique (RSE) ^[64,70] , Cryo-MEB ^[64,68-72] , Balayage en contrainte ^[64,70] , Spectre Visco-élastique ^[64,67,68,73] , Écoulement ^[64,67,71] , Fluage ^[64,67]				
Cetrimide ^[1,33,38,47,74-78]					
Bromure de N,N,N-triméthyl-1-dodéca/tétradéca/hexadécaminium					
C_{12/14/16}TAB (20,70,10)					
MM = 333,59 g/mol					
	0,5 % [1,38,47,74,75]	C_{16/18}OH (60/40) ^[47,74]	10 % ^[47,74,75] 4 % ^[1,75]	0,7→26 ^[38,75]	Paraffine liquide 10 % ^[75]
	0,1→1,4 % [76]	C_{16/18}OH (50/50) ^[1,38,75,76]	0,25→10 % ^[38] 0,9→12,5 % ^[76]	10,5 ^[1,75] 26 ^[47,74]	0,5→20 % ^[38] 0;21,5 %→25 ^[76]
	0,7 % [77,78]	C_{16/18}OH (25/75) ^[33,77,78]	6 % ^[77,78] 6,3→72 % ^[33]	11,6 ^[76] 10,5 ^[77,78]	0;23 % ^[77,78] 0;6 % ^[33]
	0,3→0,7 % [33]	C₁₆OH ^[33,77,78] C₁₈OH ^[33,77,78]		12 ^[33]	NaCl 0→2 % ^[33]
Caractérisation	SAXS ^[33,47] , DSC ^[78] , TGA ^[1] , Cryo-SEM ^[38,47,74,75] , Microscopie lumière polarisée ^[33,76] , Microscopie contraste interférentiel ^[38,74] , Conductivité ^[1,38,74] , Rhéologie ^[1,75,77,78]				

Tensioactif	Concentration massique en TA (wt%)	Alcools gras AG	Concentration massique en AG (wt%)	Ratio molaire AG / TA (-)	Additif et concentration (wt%)
Stearyltrimonium Chloride ^[2,56,79-81]					
Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-octadécaminium					
C₁₈TAC (STAB)					
MM = 347,05 g/mol					
	2 % ^[2,56,79-81]	C₁₆OH ^[2,56,79-81]	0→22,4% ^[2,56,79]	0 → 14 ^[2,56,79] 1 → 2 ^[81]	Propylène glycol 0-50 % ^[81]
		C₁₈OH ^[2]	1,5→3 % ^[81]	2 ^[80]	Glycérol 0-50 % ^[81]
		C₁₄OH ^[2]	3 % ^[80]		
	Autres additifs à 1 % ^[80] : Paraffine liquide, Myristate d'isopropyl, Tri-iso-octanate de glycérol, Alcool Oléique, Méthyl polysiloxane, Cire de paraffine, Palmitate de cétyl, Monostéarate de glycérol				
Caractérisation	XRD ^[2,56,79] , Cryo-SEM ^[2,56,79] , DSC ^[2,56,79-81] , Microscopie optique ^[79-81] , Conductivité <i>in situ</i> ^[2,56,79] , Conductivité post fabrication ^[80,81] , Rhéologie <i>in situ</i> : viscosité ^[2] , Rhéologie post fabrication : viscosité ^[80,81]				
Behentrimonium chloride ^[59,60]					
Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-docosanaminium					
C₂₂TAC					
MM = 405,16 g/mol					
	2 % ^[59,60]	C₁₆OH ^[59]	3 % ^[59]	2,5 ^[59]	1,3-Butylene glycol ^[60]
		C₁₈OH ^[60]	4 % ^[60]	3 ^[60]	Propylène glycol ^[60]
					Glycérine ^[60]
					0→80 wt%
					Chlorure de dioctdecyl diméthyle ammonium (DODAC) ^[59]
Caractérisation	DSC ^[59,60] , Cryo-SEM ^[59] , Granulométrie par diffusion statique de la lumière (DLS) ^[59] , Rhéologie ^[59,60]				
Sodium lauryl sulfate ^[35,52,82-86]					
Sulfate de sodium et de dodécyle					
C₁₂SO₄Na (SDS)					
MM = 288,38 g/mol					
	0,55→3 % ^[82]	C_{16/18}OH (30/70) ^[82]	7→10 % ^[82]	3 → 21 ^[82] 10 ^[35]	Paraffine liquide 30 % ^[35]
	0,5 % ^[35]		4,5 % ^[35]		
	0,4→0,7 % ^[52,83]	C₁₆OH ^[35,52,83,85,86]	0,6→1,3 % ^[52,83]	1 → 2 ^[52,83,84]	
	3% ^[84,85]		3,2→6,4 % ^[84]	0 → 18 ^[86]	
	0→4 % ^[86]	C₁₈OH ^[35]	3,2→9,6 % ^[85]		
			0→4 % ^[86]		
Caractérisation	SAXS ^[82] , H ¹ -RMN ^[82] , DSC ^[82] , Microscopie lumière polarisée ^[52,83,85] , Spectre viscoélastique ^[82] , Viscosité ^[35,82,85]				

Tensioactif	Concentration	Alcools	Concentration	<i>Ratio</i>	Additif et
Nomenclature	massique en	gras	massique en	<i>molaire</i>	concentration
Abréviation	TA	AG	AG	<i>AG / TA</i>	
Masse molaire	(wt%)		(wt%)	(-)	(wt%)
<i>Cetyl stearyl glucoside</i> ^[87]					
β-D-Glucopyranoside d'hexa/octa-décyle					
C_{16/18}GS					
MM = 418,65 g/mol					
<i>Arachidyl glucoside</i> ^[88]					
β-D-Glucopyranoside d'icosyle					
C₂₀GS					
MM = 460,69 g/mol					
	1,4 % ^[87]	C_{16/18}OH	5,6 % ^[87]	6,5 ^[87]	17 %
	1,125 → 6 % ^[88]	(50/50) ^[87]	6 → 34 % ^[88]	5,7 ^[88]	triglycéride ^[87]
		C_{20/22}OH ^[88]			
Caractérisation	WAXS ^[87,88] , SAXS ^[88] , Cryo-MET ^[87] , DSC ^[88] , TGA ^[87,88] , Microscopie lumière polarisée ^[88] , pH ^[87] , Conductivité ^[87] , Spectre viscoélastique ^[88] , Viscosité ^[88]				
<i>Methyl stearyl taurate</i> ^[34]					
2-[Méthyl(stearoyl)amino]éthanesulfonate de sodium					
C₁₈MT					
MM = 427,62 g/mol					
<i>Stearamidopropyl dimethylamine</i> ^[37]					
N-[3-(Diméthylamino)propyl]octadécanamide					
C₁₈PDA					
MM = 368,64 g/mol					
<i>N-Lauroylglutamic acid</i> ^[89]					
Acide N-dodecanoylglutamique					
C₁₂GA					
MM = 329,43 g/mol					
<i>Amino acid-based gemini surfactant</i> ^[89]					
Ethylène diamide d'acide N-dodecanoylglutamique					
2C₁₂GAEt					
MM = 652 g/mol					
	1 → 3 % ^[37]	C₁₆OH ^[89]	7 → 56 % ^[34]	3 ^[34]	
	3 → 23,5 % ^[34]	C₁₈OH ^[37]	7 % ^[37]	0,5 → 10 ^[34]	
	2,9 → 6,9 % ^[89]	C₂₂OH ^[34]	3,1 → 7 % ^[89]	0 → 10 ^[37]	
				1 → 6 ^[89]	
Caractérisation	WAXS ^[34,37,89] , SAXS ^[34,37,89] , DSC ^[34,37,89] , RMN ^[34,37] , Microscopie lumière polarisée ^[37] , Spectre viscoélastique ^[89] , Viscosité ^[89]				
<i>Lecithine PC70</i> ^[90]					
MM = 758,06 g/mol					
	0 → 5 %	C₁₆OH	0 → 5 %	0 → 2,4	
Caractérisation	WAXS, SAXS, DSC, Cryo-MET, Spectre viscoélastique, Viscosité				

La suite du chapitre s'articule autour des résultats synthétisés dans le tableau et présente une discussion synthétisant l'ensemble de ces travaux.

3.3.1 Composition des mélanges AG + TA + eau

Dans les produits cosmétiques, les alcools gras $C_{16}OH$, $C_{18}OH$ et les mélanges $C_{16/18}OH$ sont les alcools principalement étudiés et utilisés. Ces dernières années, une attention accrue a été apportée aux $C_{20}OH$ et $C_{22}OH$. *A contrario*, les $C_{12}OH$ et $C_{14}OH$ sont peu employés. Pour les tensioactifs, le cétrimide ($C_{12/14/16}TAB$) a été le plus employé historiquement dans la recherche pharmaceutique. En raison de la présence de brome, les recherches se sont plutôt tournées vers les chlorures pour les tensioactifs cationiques. Concernant des tensioactifs anioniques, c'est surtout le sodium lauryl sulfate ($C_{12}SO_4$) qui a été employé. Enfin, pour les tensioactifs non-ioniques, de nombreuses recherches ont été faites sur les alkyl poly éthylène glycols dans les années 70. De nos jours, ce sont davantage les amphiphiles tels que la lécithine ou les alkyl poly glucosides qui sont étudiés. Les mélanges AG + eau + TA sont considérés comme des bases simples, c'est pourquoi de nombreuses études incorporent dans leurs systèmes des additifs tels que des huiles, des cires, des sels, des composés acides et alcalins ou bien encore des molécules amphiphiles (co-tensioactifs, autres tensioactifs et polymères).

3.3.2 Caractérisation du Polymorphisme

La Figure 21 présente la variation de la période des structures lamellaires gonflées L_{β} en fonction du pourcentage massique d'eau et selon la nature chimique du tensioactif présent dans les dispersions. La structure lamellaire est observable en SAXS.

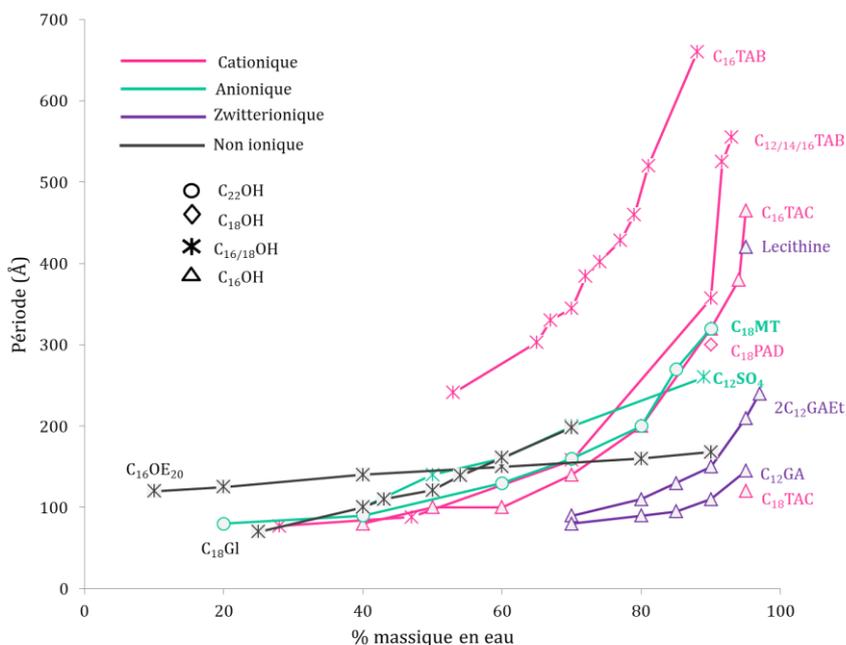


Figure 21. Variation de la période des structures lamellaires gonflées L_{β} en fonction de la nature chimique du tensioactif et du pourcentage massique d'eau présent dans les dispersions. $C_{16}TAB$ est le bromure de cétrimonium, $C_{18}GI$ est le monostérate de glycérol ; $C_{16}OE_{20}$ est le ceteth 20 [33,34,37,79,82,89-93].

Le premier paramètre qui gouverne la capacité des lamelles à être gonflées, est la concentration en eau. Plus les pourcentages en eau sont grands, plus les bicouches lipidiques sont espacées et la période $d_{//}$ est grande.

La nature chimique du tensioactif utilisé pour la formation de la dispersion conditionne aussi directement la capacité de gonflement de la structure lamellaire interne des cristaux d'alcools gras. Sur la Figure 21, on peut facilement remarquer que les tensioactifs ioniques et plus particulièrement cationiques tels que le $C_{12/14/16}$ TAB (cetrimide)^[33], le C_{16} TAB (cetrimonium bromide)^[33] et le C_{16} TAC (cetrimonium chloride)^[33] ont les plus fortes capacités à contenir de l'eau. Cette aptitude découle des forces électrostatiques générées par leur tête polaire, permettant un gonflement plus important en comparaison des répulsions stériques des tensioactifs non ioniques. La répulsion dépend de la longueur de Debye-Huckel κ^{-1} définie par l'équilibre entre force ionique du milieu et répulsion électrostatique entre les têtes polaires des tensioactifs.

A concentration en eau constante, il a été montré que la variation du ratio AG / TA (de 3 à 21) a peu d'impact sur l'état de gonflement des lamelles, c'est le cas du $C_{12}SO_4Na$ par exemple, qui a été représenté par un point unique sur la Figure 21. En présence de 90% d'eau, et à concentration en $C_{12}SO_4Na$ supérieure à la CMC, il y a suffisamment de tensioactif pour atteindre un gonflement maximal et constant avec une période de 260 Å^[82]. Il y a probablement un phénomène de saturation du nombre de molécules de tensioactif au sein des bicouches lipidiques des cristaux.

Plus spécifiquement, il a été rapporté que pour des lamelles gonflées à l'aide de lécithine, les structures formées présentent un signal en SAXS avec deux zones floutées de part et d'autre du beam-stop à 420 Å sur le cliché de diffraction. Cette modification de signal traduit une anisotropie probablement due à une orientation partielle des structures bi-lamellaires^[90].

A travers la littérature, les auteurs caractérisent principalement l'état de gonflement des alcools gras, mais ne s'attardent guère sur les formes L_{α} et L_{β} , ainsi que sur l'organisation latérale des formes L_{β} . D'une manière générale, une fois dispersés et gonflés, les alcools gras adoptent à température ambiante une structure latérale hexagonale $L_{\beta h}$ ^[34,37,87-90]. Cette identification est possible en WAXS où un pic unique de diffraction est observé vers $q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$, soit $d \sim 4,1 \text{ Å}$. Les mélanges avec les tensioactifs $C_{16/18}G$ ou $C_{22}G$ (alkyl glucosides) présentent des lamelles gonflées ayant un pic unique en WAXS à 4,2 Å et une bande diffuse à 4,5 Å, caractéristiques des formes lamellaire hexagonale $L_{\beta h}$ et lamellaire gonflée fluide L_{α} respectivement^[87,88]. Il est possible que deux structures ayant des niveaux de rigidité différents cohabitent^[87].

Caractéristiques thermiques

D'un point de vue thermique les cristaux d'alcools gras présentent un pic unique endothermique, correspondant à la température de fusion. Ce pic de fusion est à une température plus élevée que le pic de fusion correspondant à l'alcool gras en masse. Par exemple, le mélange $C_{16/18}OH$ (50/50) et $C_{12/14/16}TAB$ (cetrimide)^[74], a une température de fusion de 60°C, soit 5°C de plus que $C_{16/18}OH$ (50/50) seul. De même, lorsque les alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ sont utilisés séparément, la température de fusion est de 60°C, soit 10 et 4°C de plus respectivement^[74].

La température de fusion des cristaux d'alcools gras dépend principalement de la nature chimique du tensioactif et de sa longueur de chaîne carbonée. Par exemple, les dispersions d'alcools gras réalisées à partir du tensioactif $C_{22}TAC$ (behentrimonium chloride) présentent elles aussi une augmentation de leur température de fusion. Avec l'alcool $C_{16}OH$, la température est de 70°C et passe à 80°C avec l'alcool $C_{18}OH$ ^[59,60]. De même, les tensioactifs anioniques, non ioniques et zwitterioniques augmentent aussi la température de fusion des cristaux. Le $C_{12}SO_4Na$ ^[52,83] et la lecithine^[90] augmentent de 10°C la température de fusion des alcools $C_{16/18}OH$ et $C_{16}OH$ respectivement.

En fonction des ratios AG / TA appliqués lors de la formulation, deux autres types de signaux peuvent apparaître au cours du chauffage en DSC. Lorsque le ratio est trop élevé, l'alcool gras est en excès et sa forme hydratée est présente dans la dispersion. A l'inverse, lorsque le ratio est trop faible et que la concentration en tensioactif est élevée, c'est la forme cristallisée du tensioactif qui peut être observée. Par exemple, trois structures sont obtenues pour les mélanges d'alcool $C_{16}OH$ avec le tensioactif $C_{18}TAC$ pour des ratios molaires compris entre 0 et 8. La Figure 22 met en évidence ces résultats dans un diagramme.

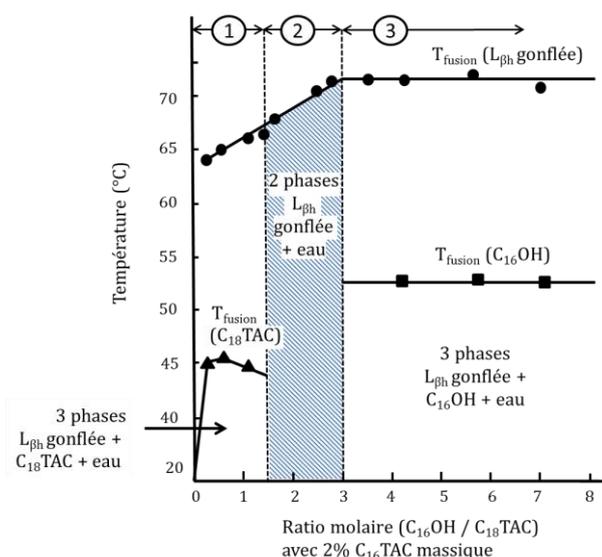


Figure 22. Corrélation entre température de fusion et ratio molaire AG / TA, adaptée de [2,56,79-81].

Pour des ratios entre 0 et 1,5 les phases lamellaires gonflées coexistent avec une phase cristallisée du tensioactif $C_{18}TAC$, et au-delà de 3, c'est avec une forme cristallisée hydratée de l'alcool $C_{16}OH$ qu'il y a coexistence. Entre 1,5 et 3, seule la forme lamellaire gonflée est observée. Ces observations sont validées par des mesures de calorimétrie où les transitions endothermiques au chauffage de chacun des éléments présents dans l'échantillon sont mises en évidence^[2,56,79].

De même, à forts ratios molaires $C_{16/18}OH / C_{12}SO_4$, tels que 10, toutes les bicouches d'alcools gras ne sont pas gonflées, ce qui se traduit par un début de fusion des cristaux à 57°C en calorimétrie, correspondant à la fusion des alcools gras hydratés. Entre les ratios molaires de 7 et 3, les cristaux sont gonflés et présentent une température de fusion de 70°C. En dessous de 3, le pic de fusion n'est plus visible en DSC, ce qui se traduit par une chute de l'enthalpie de fusion^[82,86,94]. Cette absence de signal est la traduction de la forte solubilité dans l'eau du tensioactif, ou de la présence d'une organisation du mélange en phase mésomorphe fluide (L_α , H_I , L_I , ...). En effet, une forte concentration de tensioactifs implique une désorganisation au sein des feuillet cristallisés et une fluidification des bicouches. L'effet semble être plus important en présence de tensioactifs à chaînes courtes comme le $C_{12}SO_4Na$, ces derniers ayant une moins bonne compatibilité avec les alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$.

Il semble aussi que la concentration en eau impacte les propriétés thermiques des cristaux. Les systèmes à base de $C_{20/22}OH$ et $C_{20}G$ riches en eau (90 %) présentent des structures ayant des températures de fusion élevées allant jusqu'à 94°C. Quand la quantité d'eau est diminuée, au profit de celle des alcools gras et du tensioactif, la température de fusion baisse graduellement jusqu'à 87°C, par exemple pour un système avec 60 % d'eau^[88]. Ce phénomène est aussi remarqué avec les enthalpies de fusion qui ont tendance à diminuer et passent de 2 J/g à 1,4 J/g^[88].

3.3.3 Caractérisation de la microstructure

La caractérisation de la microstructure est réalisée par des mesures granulométriques et des observations microscopiques. Comme nous l'avons vu précédemment, trois types de cristaux peuvent être présents dans les dispersions d'alcools gras : les cristaux principalement constitués de tensioactifs (dans le cas d'un tensioactif ayant une température de Krafft haute), ceux principalement constitués d'alcools gras, lorsque les alcools gras sont en excès, et les cristaux présentant des bicouches d'alcools gras gonflés.

Les cristaux principalement constitués d'alcools gras sont très biréfringents en lumière polarisée et en contraste interférentiel. C'est le cas avec des concentrations élevées en $C_{20/22}OH$ dispersés en présence de $C_{20}GS$ ^[88]. La Figure 23 met en évidence la présence d'alcools gras non gonflés dans la dispersion^[88]. Les auteurs rapportent aussi que des cristaux de tensioactifs apparaissent avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs.

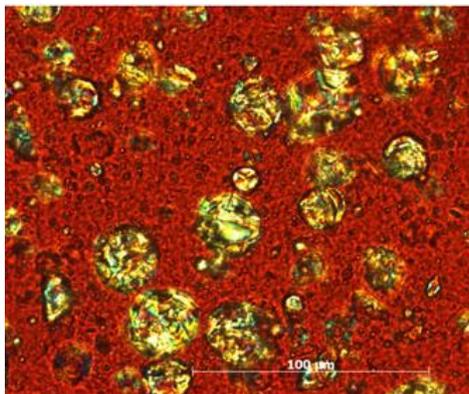


Figure 23. Photo en microscopie à lumière polarisée d'une dispersion de $C_{20/22}OH$ à 9 wt% et de ratio molaire $C_{20/22}OH / C_{20}GS = 8,5$ extrait de [88].

L'observation en microscopie de mélanges à très faibles concentrations d'alcool (inférieures à 3 wt%) et de $C_{12}SO_4$ met en évidence la présence de domaines focaux (croix de Maltes) caractéristiques des phases lamellaires^[52,83].

Les lamelles gonflées d'alcools gras peuvent être organisées au sein de deux types d'objets différents dans la dispersion : les vésicules multilamellaires et les plaques^[68,70]. L'identification des objets en présence est réalisée par cryo-SEM^[68,70] et cryo-MET^[64] qui permettent d'obtenir des images même en présence d'eau. En fonction des tensioactifs utilisés, trois conditions ont été identifiées pour l'obtention de ces objets.

La première est liée à la quantité de tensioactif. Dans le cas des mélanges $C_{16}OH$ / lécithine, des vésicules sont observées à faibles concentrations en $C_{16}OH$ et fortes concentrations en lécithine. Lorsque la quantité d'alcool gras est augmentée, les vésicules ont tendance à disparaître pour laisser place à de larges plaquettes. Le second paramètre est le ratio molaire AG / TA. Par exemple, au-delà d'un ratio molaire de $C_{16/18}OH / C_{16}TAC = 2$, les vésicules multilamellaires se forment. Ce phénomène est expliqué par les auteurs par l'association rigide formée entre les molécules de tensioactif insérées dans les lamelles^[64]. Cette analyse est inspirée du paramètre d'empilement P , introduit dans la partie 2.2.3 de ce chapitre. Les vésicules peuvent évoluer dans le temps et coaguler pour former ensuite une phase lamellaire déployée^[70]. En DSC, ces vésicules présentent un signal endothermique au chauffage à 69°C, tandis que les lamelles fondent à 67°C^[68].

Le troisième paramètre est le procédé de fabrication. Par exemple, les mélanges $C_{16}OH / C_{18}TAC$ peuvent former deux types de structures en fonction de la température maximale à laquelle l'homogénéisation est réalisée^[2,56,79]. Lorsque le mélange est chauffé à 55°C, l'observation par cryo-MEB atteste de la présence de lamelles déployées dans la dispersion^[2,56,79]. A l'inverse, lorsque le mélange est chauffé jusqu'à 75°C, des vésicules multilamellaires sont observées^[2,56,79]. La Figure 24 présente les deux types d'objets ayant des morphologies différentes par cryo-SEM qu'il est possible d'obtenir^[79].

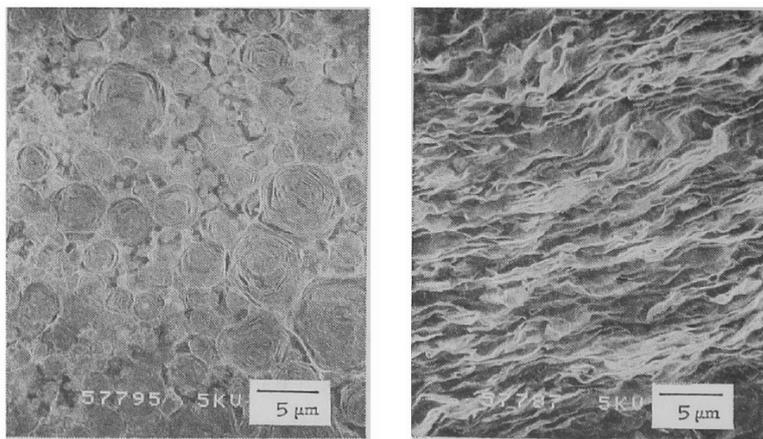


Figure 24. Clichés cryo-SEM d'un mélange $C_{16}OH$ et $C_{18}TAC$. La photo de gauche présente des vésicules multilamellaires, tandis que la photo de droite est caractéristique d'une structure lamellaire déployée [79].

Les vésicules semblent avoir un diamètre allant de 1 à 5 μm . Il est difficile de déterminer une taille d'objets dans le cas de lamelles déployées.

Peu d'analyses granulométriques sont présentes dans la littérature, on notera seulement une caractérisation par DLS d'un système $C_{16}OH / C_{22}TAC$ ^[59], présentant une distribution de taille centrée sur 100 nm ayant la forme de petites sphères, associées très probablement à des vésicules multilamellaires.

3.3.4 Mise en évidence des propriétés macroscopiques par rhéologie

Les dispersions d'alcools gras sont en général rhéofluidifiantes et viscoélastiques. Par exemple, la viscosité dynamique apparente^[77] d'une dispersion à 6 % en $C_{16/18}OH$ et en présence de cétrimide chute de $\eta_{app} = 10^4 Pa.s$ ($0,01 s^{-1}$) à $10 Pa.s$ ($100 s^{-1}$). La dispersion se comporte comme un gel fort avec des valeurs de module élastique G' dix fois supérieures aux valeurs de module visqueux G'' en général^[87,88]. Les propriétés rhéologiques dépendent essentiellement de la nature chimique du tensioactif, de la concentration en l'AG, et du ratio molaire AG / TA.

Les dispersions à base de $C_{16/18}OH$ sont plus visqueuses que celles en $C_{16}OH$ ou $C_{18}OH$ ^[77]. Pour un système $C_{16}OH / C_{16}TAC$ ^[68], à des taux de cisaillement de 1 et $0,001 s^{-1}$, l'augmentation du ratio molaire AG / TA accroît la viscosité d'un facteur de 100 à 10000 respectivement. En effet, à $1 s^{-1}$, la viscosité est de 2 Pa.s et 210 Pa.s pour des ratios de 1 et 4 respectivement. A $0,001 s^{-1}$ la viscosité passe de 50 Pa.s à $10^5 Pa.s$ pour des ratios de 1 et 4 respectivement^[64]. De même, les valeurs de module élastique G' augmentent avec le ratio molaire^[64,68,73].

La concentration en tensioactif est un paramètre important, par exemple sur les systèmes $C_{16/18}OH$ avec $C_{12}SO_4Na$, l'augmentation de la quantité de tensioactif se traduit par une chute du module élastique, passant de 10^4 à $10^3 Pa$ à une fréquence de 30 Hz.

En thermo-rhéologie, la viscosité chute logiquement pour des températures supérieures à celle de fusion des cristaux d'alcools gras gonflés^[2].

Il ressort même que le ratio AG / TA est un paramètre clé de la composition, même pour les propriétés rhéologiques.

3.3.5 Impact du procédé de fabrication

Peu d'études s'attachant à l'impact du procédé de fabrication des dispersions de cristaux ont été menées. Le Tableau 6 liste les différents procédés identifiés à travers la littérature.

Tableau 6. Procédés de fabrication identifiés dans la littérature.

Systeme TA / AG Protocole	Cuve	Quantité	Agitation
<i>C₁₆TAC / C₁₆OH</i>^[73]	Ballon avec double enveloppe	150 g	Hélice avec 4 pales
Protocole	Chauffage du mélange AG + TA + eau à T _{max} = 75°C pendant 2h. Agitation pendant 20min. Refroidissement jusqu'à 35°C avec une vitesse de 2°C/min, tout en agitant		
<i>C_{12/14/16}TAB / C_{16/18}OH</i>^[1,47,74,95-97]	-	400 g	Hélice marine Rotor stator
Protocole	Chauffage des AG à T _{max} = 70-80°C Ajout de la solution de TA à T _{max} Agitation pendant 1h à T _{max} Refroidissement jusqu'à 60°C Homogénéisation avec un rotor stator jusqu'à l'obtention d'un gel homogène. Refroidissement à température ambiante		
<i>C₁₈TAC / C₁₆OH</i>^[2,56,79] <i>C₁₈TAC / C₁₈OH</i>^[2] <i>C₁₈TAC / C₁₄OH</i>^[2]	Ballon à double enveloppe	100 g	Hélice avec 4 pales 300rpm
Protocole	Chauffage des AG à T _{max} = 55 ou 75°C Chauffage de TA + eau à T _{max} = 55 ou 75°C Agitation à T _{max} pendant 30 min Refroidissement jusqu'à température ambiante		

Systeme TA / AG Protocole	Cuve	Quantité	Agitation
<i>C₂₂TAC / C₁₆OH</i>^[59]	-	-	Rotor stator
Protocole	Chauffage du mélange AG + TA + eau à T _{max} = 65°C du mélange. Agitation au rotor stator pendant 5 min. Refroidissement jusqu'à température ambiante		
<i>C₁₂SO₄ / C_{16/18}OH</i>^[82]	Ballon	-	Rotor stator
Protocole	Chauffage du mélange AG + eau à T _{max} = 75-80°C Le TA est ajouté sous une agitation lente à T _{max} Refroidissement lent jusqu'à Température ambiante et sous agitation		
<i>C₁₂SO₄ / C₁₆OH</i>^[52,83,86,98]	Ballon avec double enveloppe	50-150 g	Agitation magnétique
Protocole	Chauffage du mélange AG + TA + eau à T _{max} = 70°C Agitation à 70°C pendant 3 à 3,5h. Refroidissement jusqu'à température ambiante en 1h 2min d'ultrasons.		
<i>C₂₀GS / C_{20/22}PG</i>^[88] <i>C_{16/18}GS / C₁₆OH</i>^[87]	Ballon	100 g	-
Protocole	Chauffage du mélange AG + TA + eau à T _{max} = 80°C. Agitation de 1 000 rpm pendant 1 min, puis 3 min à 500 rpm. Refroidissement à l'air libre et sous agitation de 400 rpm jusqu'à température ambiante.		

Le Tableau 6 présente des mélanges auxquels nous nous sommes intéressés dans le Tableau 5, mais en se focalisant sur les procédés de fabrication. Pour chaque système, la cuve utilisée pour l'étape de fabrication, son volume, le mobile d'agitation ainsi que le protocole de fabrication utilisé sont précisés. Dans la plupart des études, le procédé utilisé ne semble pas être un critère important. Généralement, un ballon en verre de 100 à 200 mL est utilisé dans la préparation des dispersions. Les outils d'agitation sont rarement décrits mais peuvent varier du barreau aimanté, au rotor stator en passant par l'hélice marine. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les mélanges AG + eau + TA ont longtemps été considérés comme des phases lamellaires homogènes et non pas comme des dispersions de cristaux. Pour obtenir des systèmes homogènes macroscopiquement, la stratégie adoptée est en général un chauffage jusqu'à la fusion des alcools gras vers 65 / 80°C, suivi d'un mélange avec l'eau et le TA. Une fois le milieu homogène, ce dernier est le plus souvent laissé pour

refroidir, sans contrôle des cinétiques de refroidissement et simplement à l'air libre. Cependant, lorsque le système est riche en eau, la phase lamellaire n'occupe pas tout le volume et ses fragments sont des cristaux d'alcools gras gonflés^[34]. L'étape la plus importante dans tout procédé de fabrication impliquant la présence de corps gras cristallisables est la transition de cristallisation *i. e.* **liquide** → **solide** et il semble nécessaire d'étudier comment les procédés de fabrication influencent cette étape.

Nous avons identifié seulement deux études portant sur l'influence du procédé sur la cristallisation. La première étude traite de la manière de refroidir une dispersion fondue C_{16/18}OH / C_{12/14/16}TAB avec un ratio AG/TA= 10,5. Avec ce ratio, l'alcool C_{16/18}OH est largement en excès et une partie des alcools ne cristallise pas sous forme gonflée, mais est simplement hydratée. Ils sont alors très biréfringents en microscopie en lumière polarisée (LP) et donc aussi en contraste interférentiel (DIC). Un refroidissement lent permet d'obtenir des structures mieux ordonnées, formant un gel colloïdal opaque. La conductivité de la phase continue est plus basse et la viscosité moins élevée^[1]. Enfin, les cristaux d'alcool gras hydratés sont aussi mieux définis et plus gros^[1].

La seconde étude concerne l'effet de la température maximale atteinte dans le procédé par des mesures *in situ*^[10]. Cette étude a été évoquée précédemment dans la partie **microstructure**. Cette étude a été réalisée sur des dispersions de C₁₆OH / C₁₈TAC. Deux températures ont été étudiées, 55°C et 75°C. Les paramètres suivis lors de la fabrication sont la conductivité de la phase continue et la valeur de couple de la tige d'agitation. Le procédé consiste à chauffer l'eau et le tensioactif dans la cuve puis à ajouter les alcools gras fondus à la même température que celle de la solution de tensioactif. Dans un premier temps, l'ajout des alcools gras fondus à la solution de tensioactif à 75°C conduit à une diminution de la conductivité, traduisant la miscibilité AG et TA. Cependant, les mesures de couple permettent d'identifier deux comportements. A T_{max} = 75°C, la valeur de couple reste constante et très faible à haute température. A T_{max} = 55°C, la valeur de couple augmente fortement après 20 min d'agitation, avant de redescendre à une valeur intermédiaire. La raison de ces variations n'a pas été identifiée. Cependant les caractérisations par cryo-SEM et cryo-MET mettent en évidence la présence de lamelles ordonnées en paquets dans la dispersion lorsque le mélange est chauffé à 55°C et de vésicules multilamellaires lorsque le mélange est amené jusqu'à 75°C. Cette modification de la microstructure a des conséquences sur les propriétés rhéologiques car les dispersions présentant des lamelles ont une viscosité à 25°C jusqu'à 10 fois supérieure à celles des dispersions composées de vésicules^[2]. Cette étude est celle qui se rapproche le plus de notre démarche.

3.3.6 Evolution des dispersions dans le temps

Lors du vieillissement des dispersions, deux phénomènes ont été observés macroscopiquement : la chute ou inversement l'augmentation progressive de la viscosité. Par exemple, lors d'un stockage à 4°C du mélange avec 10 wt% en C_{16/18}OH et un ratio molaire C_{16/18}OH / C_{12/14/16}TAB = 26, la dispersion passe d'un système ayant l'allure d'un gel opaque ayant pour caractéristiques une forte viscosité, une faible conductivité et une grande fraction volumique apparente de cristaux à un lait blanchâtre présentant une faible viscosité, une forte conductivité et une faible fraction volumique apparente^[74]. Une partie des alcools gras évolue d'une structure gonflée à une structure sous forme de larges plaques non gonflées^[74]. En conséquence, le stockage à 4°C semble avoir pour effet une désinsertion du tensioactif des lamelles gonflées. Les alcools gras recristallisent seuls en une structure hydratée mais non gonflée. Il en résulte une modification des thermogrammes avec l'apparition d'un pic endothermique vers 40°C lors du chauffage, typique des transitions L_{βo} → L_{βh} hydratée. On note aussi une augmentation de la conductivité due à la libération des tensioactifs dans la phase continue. Les cristaux d'alcool gras n'occupant plus toute la phase continue en raison de la baisse de fraction volumique apparente, le réseau tridimensionnel n'est plus présent pour assurer la consistance de gel colloïdale générant la baisse de viscosité^[74].

A l'inverse, les dispersions de C₁₆OH^[68] stabilisées par le tensioactif C₁₆TAC présentent une augmentation de la viscosité apparente d'un facteur dix après cent jours, à température ambiante^[71]. Les profils thermiques en DSC ont tendance à être stables lors du vieillissement des dispersions fabriquées à 75°C, indiquant que la forme de polymorphisme est conservée^[73]. Cette évolution est expliquée par une transition morphologique des vésicules en lamelles déployées dans l'échantillon. Cette observation est validée par les clichés de cryo-SEM. Des études plus poussées en rhéologie mettent aussi en évidence que, tandis que l'évolution du module élastique augmente d'une manière monotone avec la fréquence, le module visqueux présente deux pics. Le changement d'angle (α_L , α_S) calculé à partir de diagrammes Cole-Cole indique un mécanisme avec deux temps de relaxation, un long et un court. Le long est associé au réseau tridimensionnel formé par les vésicules et le court aux lamelles déployées. Cette évolution est aussi due au fait que le C₁₆OH utilisé est de qualité commerciale. Lorsque C₁₆OH ou C₁₈OH sont utilisés purs dans les dispersions, la viscosité apparente a tendance à diminuer très fortement avec le vieillissement par rapport au mélange C_{16/18}OH^[77].

3.3.7 Impact des additifs

L'ajout d'additifs peut être réalisé pendant le procédé de fabrication, lors de l'homogénéisation ou en fin de procédé. La modification de la composition, couplée au procédé de fabrication, peut avoir une conséquence directe sur la forme cristalline des alcools gras, sur la microstructure, ou bien encore sur les propriétés macroscopiques. Si cette action n'est pas directe sur une des trois échelles, elle aura un effet en cascade indirectement.

Les sels

L'ajout de sel impacte l'environnement ionique des cristaux. Dans le cas de cristaux gonflés par des tensioactifs ioniques, l'espacement entre les bicouches étant défini à partir la longueur de Debye κ^{-1} , varie en fonction de la force ionique du milieu. Ainsi les répulsions électrostatiques générées par les têtes polaires des tensioactifs sont écrantées par les ions apportés par les sels solubilisés. C'est le cas pour des dispersions d'alcools $C_{16/18}OH$ avec le tensioactif $C_{16}TAB$ où l'écrantage des têtes ammoniums quaternaires diminue l'effet des forces électrostatiques, ce qui amoindrit la portée de ces répulsions entre les feuillettes. La Figure 25 illustre ce phénomène, avec une concentration en $C_{16/18}OH$ de 4 wt% et un ratio molaire $C_{16/18}OH / C_{16}TAB$ de $10^{[33]}$.

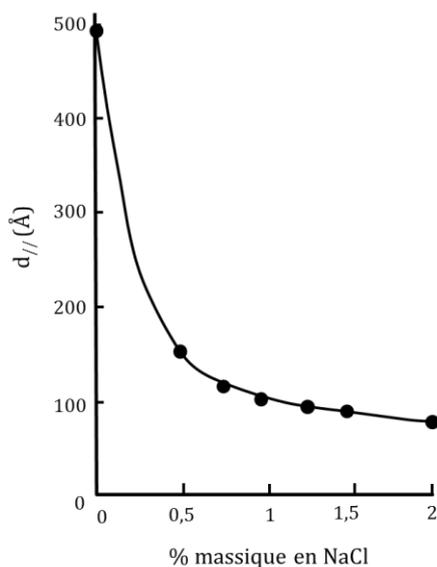


Figure 25. Variation de la période de feuillettes de $C_{16/18}OH$ stabilisé par $C_{16}TAB$ en fonction de la concentration massique en NaCl [33].

L'effet de l'ajout n'est pas linéaire avec la concentration en sel. Avec de très petites quantités de sel telles que 0,5 wt%, l'espace inter-lamellaire est pratiquement divisé par cinq. Cet effet semble avoir une évolution asymptotique vers une valeur minimale de gonflement. Dans le cas de cet exemple, la valeur est proche de 100 Å. Cette action directe sur la période des lamelles a un effet sur les propriétés rhéologiques. La baisse de gonflement engendre une diminution de l'eau présente dans les cristaux, donc de la fraction volumique apparente des

cristaux. Le réseau tridimensionnel n'est plus conservé et le système passe d'un aspect de crème gel colloïdal à un lait fluide. Comme nous venons de le voir, l'ajout de sel (soluble dans l'eau), se répercute sur la partie hydrophile des cristaux. Cet effet est modulable à chaud comme à froid.

Les cires, huiles & solvants

L'ajout d'huile ou de cire peut avoir de son côté, un impact sur la partie lipophile des cristaux et donc sur les feuillettes lipidiques. Ces feuillettes constituant la structure des cristaux, le moment de l'ajout est crucial par rapport à l'étape d'homogénéisation sur la localisation de ces additifs. Par exemple l'ajout à 1 wt% d'alcool oléique, pendant l'étape d'homogénéisation du système C₁₆OH avec C₁₈TAC, a pour effet de plastifier la structure cristalline des alcools gras gonflés et d'abaisser leur température de fusion de 5°C, à cause de la configuration *cis* de l'insaturation présente sur la molécule d'alcool oléique^[80].

De même, lors de l'ajout de cire de paraffine et de palmitate de cétyl, la température de fusion des alcools gras n'est pas modifiée mais, une transition endothermique au chauffage apparaît vers 45°C. Cette transition peut être la signature d'une structure mixte^[80].

A de fortes concentrations en huile, solvant ou alcools liquides, les cristaux d'alcools peuvent être solubilisés. C'est le cas du propylène glycol à 10 et 20 wt%. Lorsque le C₁₆OH est en excès, sa présence est visible en calorimétrie avec un pic vers 40°C. Ce pic est la signature de la transition L_{β0/m} → L_{βh} hydratée.

Le propylène glycol entraîne la disparition de ce premier pic endothermique et doit probablement solubiliser le C₁₆OH hydraté. Cette modification entraîne une chute de la viscosité^[81].

A contrario, le glycérol aux mêmes concentrations ne présente pas un tel effet sur les dispersions et a même tendance à augmenter la viscosité^[81]. L'ajout de 1 % de paraffine liquide et de myristate d'isopropyl ne modifie pas la température de fusion des cristaux mais change la viscosité du système en l'abaissant^[80].

Les molécules amphiphiles

Le troisième type d'additif regroupe les molécules amphiphiles qui peuvent avoir des effets multiples. Par exemple, le Chlorure de dioctadécyl diméthyle ammonium (DODAC) a un effet direct sur la microstructure des cristaux de C₁₆OH et C₂₂TAC^[59]. Initialement, les cristaux présentent une distribution de taille centrée sur 100 nm et une température de fusion de 70°C. L'ajout de DODAC abaisse progressivement la température de fusion des cristaux jusqu'à 67°C. L'inspection par cryo-MET met en évidence la formation de sphères au sein de l'échantillon^[59]. En conséquence, la viscosité et le module élastique des dispersions diminuent avec l'augmentation de la concentration en DODAC.

3.4 Vision du sujet et plan de travail : nature des systèmes / enjeux de ce travail

La maîtrise de la cristallisation des alcools gras soulève de nombreuses questions auxquelles l'étude bibliographique n'a pas pu répondre.

Quelle est la nature des organisations présentes à **chaud** lorsque des alcools gras sont fondus en présence d'eau et de tensioactifs ? Comment ces organisations se forment-elles ? Sont-elles influencées par l'histoire thermique et dynamique (agitation) empruntée par le mélange au chauffage ? Evoluent-elles dans le temps, lorsque le système est maintenu à chaud ?

L'état de dispersion à chaud conditionne-t-il l'état de dispersion à **froid** après cristallisation ? Dans quelle mesure la cristallisation modifie-t-elle la taille et la forme des objets dispersés à chaud ? Quelle est l'influence des paramètres opératoires (vitesse de refroidissement, agitation) sur les caractéristiques du produit final à l'échelle moléculaire (phases, polymorphisme), microscopique (structure et taille des objets) et macroscopique (rhéologie) ?

Pour répondre à ces questions, une approche *in situ* et multi-échelle a été adoptée dans cette étude, tant sur l'identification des phases et organisations moléculaires présentes que sur l'impact que peuvent avoir les paramètres de procédé sur l'étape de cristallisation.

Dans un premier temps, nécessité est faite d'identifier avec justesse l'état ou l'organisation des alcools gras lorsqu'ils sont fondus en présence d'une solution de tensioactifs. Comme décrit précédemment, de nombreuses publications focalisent leurs études sur l'établissement de diagrammes de phases relatant les mésophases formées avec des alcools gras à chaînes courtes C_nOH avec $4 \leq n \leq 10$. Ces derniers étant liquides à température ambiante, le critère température n'entre pas en compte dans l'explication du comportement lyotrope dans leurs études.

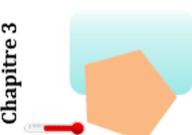
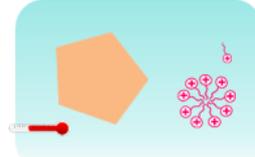
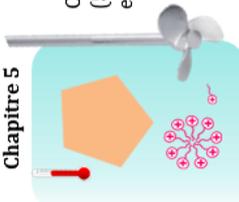
Pour identifier la nature des phases mésomorphes présentes, ainsi que leurs températures de formation, nous avons opté pour une caractérisation de mélanges hétérogènes par calorimétrie (DSC), diffraction de rayon X et microscopie en lumière polarisée couplée à une platine chauffante. Une approche progressive de caractérisation des alcools gras seuls, puis en présence d'eau et enfin en présence de solutions de tensioactifs a été réalisée. Les alcools gras ayant des longueurs de chaînes comprises entre 12 et 20 carbones, ainsi que différents mélanges de $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ ont été caractérisés. Un tensioactif d'intérêt cosmétique dans le domaine du soin capillaire a été sélectionné : le chlorure de cétyl triméthyl ammonium. Ce tensioactif a une longueur de chaîne de 16 motifs carbonés, permettant une compatibilité adéquate avec les alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$. Nous avons décidé d'appliquer un ratio molaire constant entre alcools gras et tensioactifs de 4 : 1. Ce ratio est similaire à celui utilisé dans

certains produits cosmétiques, en se plaçant au-delà de la CMC pour du tensioactif, lorsque les alcools gras sont étudiés à des concentrations massiques de 5, 10 et 20%.

Dans un second temps, et pour corroborer les observations de DSC et de DRX, des suivis *in situ* ont aussi été réalisés lors des étapes de chauffage et de refroidissement de mélanges eau – alcools gras – tensioactifs à l'échelle laboratoire, c'est-à-dire sur des volumes de 100 mL. Des observations microscopiques à l'aide d'une sonde à vidéo microscopie et des suivis de couple de mobile de rhéomètre ont été réalisées *in situ* dans un simulateur d'échangeur thermique à surface raclée. Ce simulateur est constitué d'une cellule de Couette modifiée avec des lames raclantes dans la cuve, permettant de renouveler le fluide en continu au niveau de la paroi où prend place le transfert thermique. Ce dispositif est muni d'un mobile cylindrique.

Ainsi, nous avons étudié l'influence de la température maximale atteinte, du temps passé à haute température, de la vitesse de rotation des lames raclantes ainsi que de la cinétique de refroidissement sur les mélanges. *A posteriori*, les fabrications ont été caractérisées d'un point de vue physico-chimique pour quantifier l'effet du procédé sur la structure interne des cristaux, leur comportement calorimétrique, leur taille et leur forme ainsi que sur la rhéologie du réseau qu'ils forment au sein de la dispersion. Enfin, une partie des données des caractérisations multi-échelles par DRX, DSC, SEM, granulométrie laser, microscopie DIC et rhéologie a été utilisée pour réaliser une analyse en composante principale (ACP). Elle permet de relier les caractéristiques de la dispersion une fois cristallisée à celles du mélange lors de la fabrication. Le Tableau 7 synthétise l'approche.

Tableau 7. Détail et synthèse de l'approche adoptée dans chaque chapitre.

Chapitre	Echelle et technique d'analyse			Paramètre d'influence étudié
	Système étudié	Echelle et conditions de mise en œuvre	Propriétés macroscopiques	
Chapitre 3 	AG qualité commerciale AG + eau	Pastilles d'AG (~ mg)	Structure lamellaire	Température Longueur de chaîne de l'AG Mélanges C ₁₆ /I ₁₈ OH
			DSC DRX Microscopie en lumière polarisée	
Chapitre 4 	AG + eau + C ₁₆ TAC	Pastilles d'AG (~ mg) Sans agitation	DSC DRX Cryo-SEM Microscopie en lumière polarisée	Température Concentration Etat de dispersion initial des AG Longueur de chaîne de l'AG Mélanges C ₁₆ /I ₁₈ OH
				<p>- Quelles sont les formes cristallines présentes au cours du chauffage des alcools gras ?</p> <p>- Quel est l'impact de l'ajout d'eau sur ces formes ?</p> <p>- Est-il judicieux d'utiliser la préparation commerciale en C₁₆/I₁₈OH ?</p>
Chapitre 5 	C ₁₆ /I ₁₈ OH (50/50) + eau + C ₁₆ TAC	Simulateur de laboratoire (~ 100mg) Avec agitation	In situ Microscopie par vidéo endoscope Cryo-SEM Microscopie DIC Cryo-TEM	Niveaux de température Cinétique de refroidissement Cisaillage Nombre de cycle
			Suivi de couple Rhéologie	
			Post fabrication	<p>- Quels phénomènes interviennent lors de la fusion des alcools gras en présence de C₁₆TAC? Focus sur le mélange C₁₆/I₁₈OH + C₁₆TAC+eau</p> <p>- Quels types de phases se forment à haute température ?</p> <p>- Quel est le comportement des alcools gras à froid en contact avec les alcools</p>
				Quelle est l'influence des paramètres de procédé de fabrication sur les cristaux d'alcools ?

CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET PROTOCOLES OPERATOIRES

Dans cette partie nous décrivons les matières premières, les compositions des différents mélanges étudiés ainsi que les outils et procédés de fabrication, et les techniques de caractérisation de l'état de dispersion *in situ* et post fabrication.

1 Systèmes, compositions et procédés de fabrication

1.1 Matières premières

Eau

La phase aqueuse des mélanges utilisée dans les préparations est de l'eau ultra-pure issue d'un purificateur Milli-Q. Elle est obtenue en faisant passer de l'eau déminéralisée à travers des résines échangeuses d'ion Millipore®. En sortie, l'eau ultra-pure a une résistivité de 18,2 MΩ.cm.

Alcools gras

Dans la mesure du possible, les alcools utilisés sont issus de matières premières commerciales mises en œuvre industriellement dans la fabrication des produits cosmétiques. Ces matières ne sont pas pures comme peuvent l'être celles de grade analytique. La provenance des alcools est détaillée dans le Tableau 8.

Tableau 8. Provenances et lots des alcools gras étudiés.

C_nOH	$C_{12}OH$	$C_{14}OH$	$C_{16}OH$	$C_{16/18}OH$ (50/50)	$C_{18}OH$	$C_{20}OH$
Fournisseur	Fluka	BASF Gognis	Sasol	BASF Cognis	BASF Cognis	Merk
Lot	S6372 762 314	DGA124 0369	73213//2	000793 5595	DGA120 0305	S52639 51 147
Qualité	Analytique	Commerciale	Commerciale	Commerciale	Commerciale	Analytique

Nous nous sommes intéressés aux alcools ayant des chaînes grasses allant de 12 à 20 carbones. En parallèle, un mélange équimassique de $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$, appelé alcool cétyl stéarique $C_{16/18}OH$ a été utilisé. De $C_{14}OH$ à $C_{20}OH$, les alcools gras se présentent sous la forme de pastilles d'environ 3 mm de diamètre (Figure 26). Plus le nombre de carbones est élevé, plus la pastille est rigide. Le $C_{12}OH$ n'est pas en pastille mais sous la forme d'un bloc compact cireux.



Figure 26. Photo du mélange équimassique d'alcool cétyl stéarique $C_{16/18}OH$.

Généralement les impuretés contenues dans les alcools gras sont d'autres alcools gras de longueur de chaîne différente à moins de 1 wt%. Par exemple, l'alcool $C_{16/18}OH$ de qualité commerciale que nous avons utilisé contient 0,6 wt% de $C_{14}OH$ et 0,1 wt% de $C_{20}OH$.

Tensioactif

Le tensioactif utilisé est le chlorure de cétyl triméthyl ammonium ($C_{16}TAC$). Ses caractéristiques ont été explicitées dans le chapitre 1. Le $C_{16}TAC$ se présente sous la forme d'une solution aqueuse de tensioactif à 25 wt%. Deux lots ont été utilisés, le n°DGA1360352 et le n°I300220031, fournis par BASF Cognis.

1.2 Préparation préliminaire des alcools gras - Fragmentation

Dans la plupart des études menées, les alcools gras sont utilisés directement sous forme de pastilles et sans traitement thermique préalable. Cependant, pour des raisons de faisabilité, une étape de fragmentation est réalisée préalablement pour certaines observations. C'est le cas des observations *in situ* de diffraction de rayons X, de calorimétrie et de microscopie, nécessitant de petites quantités d'échantillons (50 mg). Pour ce faire, les alcools sont pesés dans un flacon ou bécher en téflon. L'eau devant être utilisée pour ces mélanges est intégralement introduite dans le flacon ou le bécher en téflon dans lequel les alcools gras ont été pesés. Le mélange est ensuite broyé à l'aide d'un rotor stator, le Polytron® muni de la

sonde n°3012 2T/2. La vitesse appliquée est de 15 000 rpm et correspond à un taux de cisaillement de $95\,000\text{ s}^{-1}$ pendant 2 minutes. Le rotor stator a un entrefer de 0,1 mm. La Figure 27 est un cliché de microscopie en lumière polarisée des fragments d'alcools gras $C_{16/18}OH$ obtenus après fractionnement.

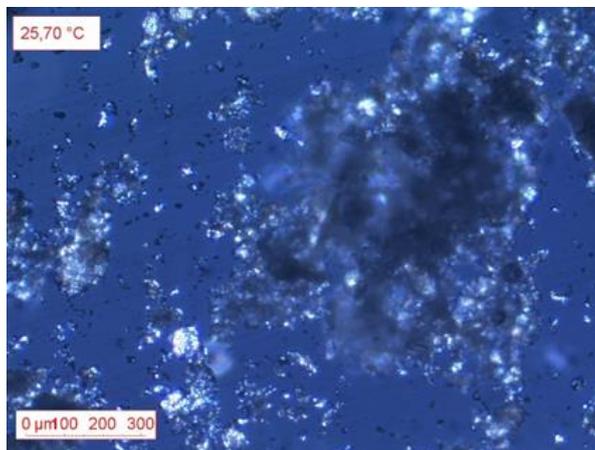


Figure 27. Photo de microscopie en lumière polarisée des fragments d'alcools gras $C_{16/18}OH$ obtenus après fractionnement à 5 wt% dans l'eau.

La distribution de taille des fragments est très polydispense et s'étale de 0,5 μm à 900 μm .

1.3 Composition des systèmes

Trois familles de systèmes ont été étudiées : les alcools gras seuls, puis en présence d'eau et enfin en présence d'eau et de tensioactifs.

1.3.1 Alcools gras en masse

Lorsque les alcools sont analysés seuls, on les appelle les alcools gras en masse. Les systèmes analysés sont les alcools pairs de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$. Le mélange $C_{16}OH$ avec $C_{18}OH$ à 50 / 50 massique est aussi analysé. Ce mélange ($C_{16/18}OH$) se présente sous la forme d'une matière première prête à être utilisée. D'autres mélanges ont été préparés selon le protocole 2) spécifique aux mesures de calorimétrie de la partie 3.1.3 de ce chapitre. Les mélanges sont précisés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Mélanges réalisés à partir de $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$.

C_nOH	Concentrations en wt% des mélanges						
$C_{16}OH$	95	90	70	50	30	20	10
$C_{18}OH$	5	10	30	50	70	80	90

1.3.2 Alcools gras en présence d'eau

Pour les préparations à base d'alcools gras et d'eau, les systèmes étudiés sont les suivants :

- Les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH à 20 wt% dans l'eau
- Les mélanges C₁₆OH et C₁₈OH à 30 / 70 ; 50 / 50 et 70 / 30, tous à 20 wt% dans l'eau

1.3.3 Alcools gras en présence d'eau et de tensioactif

- Les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH à 20 wt% dans l'eau et en présence de 6 wt% de C₁₆TAC.
- Les mélanges C₁₆OH et C₁₈OH à 30 / 70 ; 50 / 50 et 70 / 30, tous à 20 wt% dans l'eau et en présence de 6 wt% de C₁₆TAC.

Plus particulièrement, les mélanges C_{16/18}OH (commercial à 50 / 50) avec un ratio molaire AG / TA = 4,2 constant avec C₁₆TAC, permettent d'obtenir les mélanges présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Composition des mélanges C_{16/18}OH et C₁₆TAC en présence d'eau.

Composé	Concentrations en wt% des mélanges			
	20	10	5	1
C_{16/18}OH	20	10	5	1
C₁₆TAC	6	3	1,5	0,3
eau	74	87	93,5	98,7

2 Fabrication des dispersions et suivis *in situ*

2.1 Procédé par simulateur expérimental d'échangeur de chaleur à surface raclée (ECSR)

Le simulateur expérimental d'échangeur de chaleur à surface raclée est un échangeur de taille laboratoire dont la cuve en aluminium a une capacité d'environ 100 mL. Il fonctionne en batch et sa cuve a un rayon intérieur de 20 mm et une hauteur de 118 mm. Une double enveloppe permet la circulation d'un fluide caloporteur utilisé pour chauffer ou refroidir le mélange. Une isolation thermique est placée autour de la double enveloppe afin de limiter les déperditions par les parois. La Figure 28 décrit le système^[99-101].

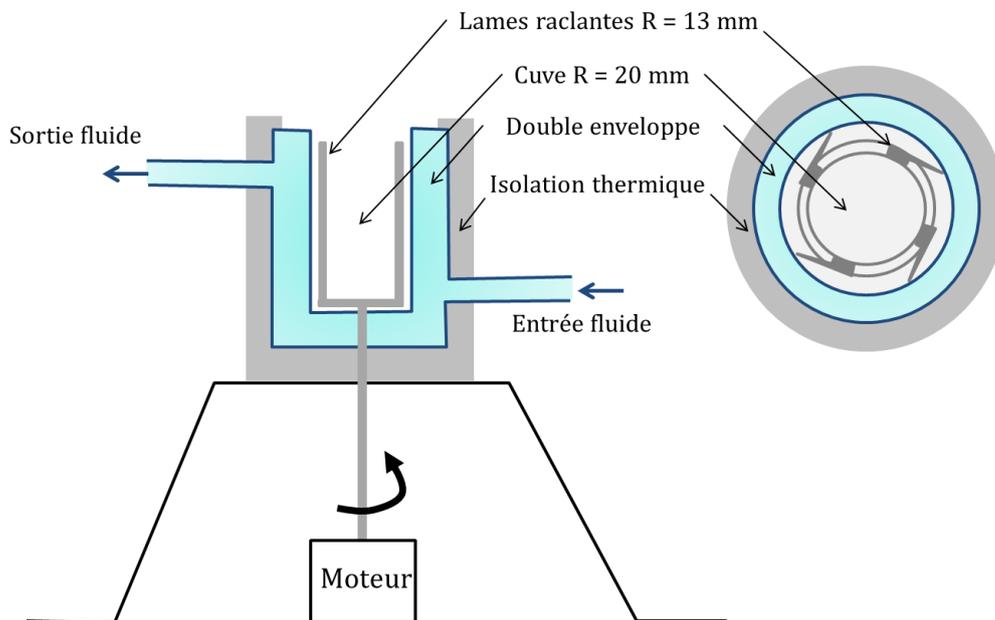


Figure 28. Schéma du simulateur : vue de profil (à gauche), vue de dessus (à droite).

À l'intérieur de la cuve, quatre lames en inox d'épaisseur 1,5 mm sont montées sur un support cylindrique à faces creuses de rayon intérieur 13 mm et de hauteur 100 mm. Les extrémités des lames sont à 1 mm de distance de la paroi et permettent un renouvellement constant de la couche de fluide en contact avec la double enveloppe. Les lames raclantes sont pilotées par un moteur (VEXTA BLFD 120C, Japon), dont la gamme de vitesses est comprise entre 20 et 800 rpm avec une précision à $\pm 1\%$.

La cuve de l'échangeur étant ouverte sur le dessus, d'autres capteurs peuvent être plongés dans le mélange pour effectuer diverses mesures durant la fabrication de la dispersion de cristaux. La double enveloppe du simulateur est connectée à deux bains thermostatés (Figure 29). Ces deux bains, munis de pompes, permettent la circulation de fluides caloporteurs afin de chauffer et refroidir la paroi du simulateur.

Deux vannes à trois voies permettent le choix du bain en fonction de la température recherchée. Le premier bain (Julabo FP25-HE, Allemagne) a une contenance de 5L et est destiné au chauffage des mélanges. Le second bain (Julabo FP40-HE, Allemagne) a une contenance de 15L et est employé pour l'étape de refroidissement. Son débit de sortie est réglable. Dans le cas de notre étude, le débit a été réglé à 15 L/min.

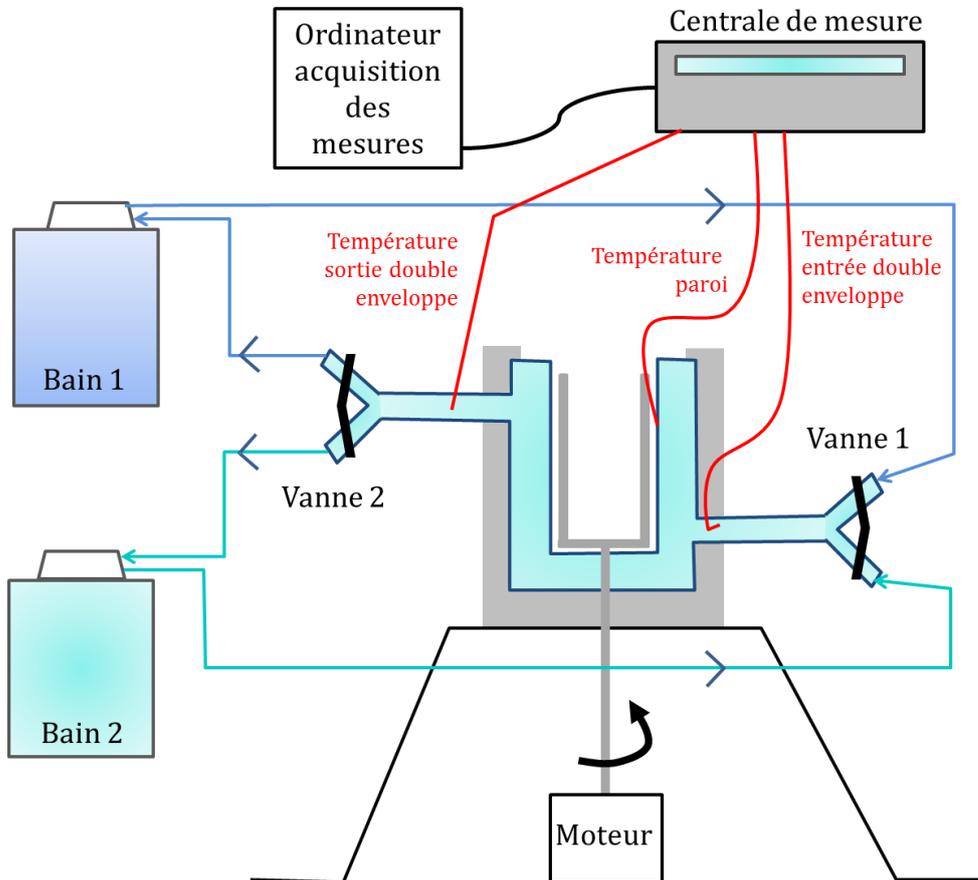


Figure 29. Schéma global du dispositif expérimental.

Deux fluides caloporteurs ont été utilisés au cours des manipulations. Dans un premier temps, une huile silicone polydiméthylsiloxane (Fluide Thermal H5S, Julabo™) a assuré les étapes de chauffage et de refroidissement. Cette huile a dû être changée vers la fin des manipulations et nous avons préféré la remplacer par de l'eau.

2.2 Suivis *in situ* dans l'ECSR

2.2.1 Etude thermique

Les mesures de température ont été effectuées à l'aide des différents thermocouples qui équipent la cuve du simulateur. Trois thermocouples de type T (Cuivre - Constantan) situés à l'intérieur de la cuve à 1 mm de la paroi intérieure permettent de déterminer une température moyenne de la cuve T (paroi). Deux thermocouples mesurent les températures des fluides caloporteurs respectivement à l'entrée et à la sortie de la double enveloppe. Tous ces capteurs de température sont étalonnés dans la gamme de mesure à l'aide d'une sonde à

résistance de platine Pt100 étalon. Les thermocouples étalonnés ont une précision de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. En plus de ces thermocouples, la cuve peut être équipée d'un thermocouple plongeant dans le mélange. Une centrale d'acquisition (HP34970A, USA) permet le transfert des mesures thermiques vers un ordinateur où ces valeurs sont stockées et traitées. La fréquence d'acquisition est égale à 1 seconde.

2.2.2 Etude rhéologique

Le simulateur expérimental peut être couplé à un viscosimètre rotatif (RheolabQC, AntonPaar, Autriche), afin d'effectuer un suivi *in situ* de l'évolution de la valeur de couple du mobile du rhéomètre. Lorsque les lames du simulateur et le mobile du rhéomètre tournent, des frottements sont générés par le mélange sur le mobile du rhéomètre. Ces frottements se traduisent par un couple qui s'exerce sur le mobile et dont la mesure donne des informations sur l'évolution rhéologique du mélange. Le viscosimètre permet de mesurer des couples allant de 0,25 à 75 mN.m. Il a une résolution angulaire de $2 \mu\text{rad}$ et la vitesse de rotation du mobile peut varier de 0,01 à 1500 rpm. La mesure du couple exercé par le fluide sur le mobile, en fonction de la vitesse de cisaillement imposée, permet une détermination de la viscosité apparente du mélange lors des étapes du procédé de fabrication^[99]. Dans notre cas, nous exprimerons les mesures en valeur de couple. Le couple est mesuré toutes les secondes et sa valeur est relevée sur un ordinateur au cours du temps pour un traitement ultérieur. Le mobile du rhéomètre est un cylindre sablé avec un diamètre de 20 mm et une hauteur de 70 mm. La Figure 30 décrit le schéma du montage du simulateur couplé avec le mobile cylindrique.

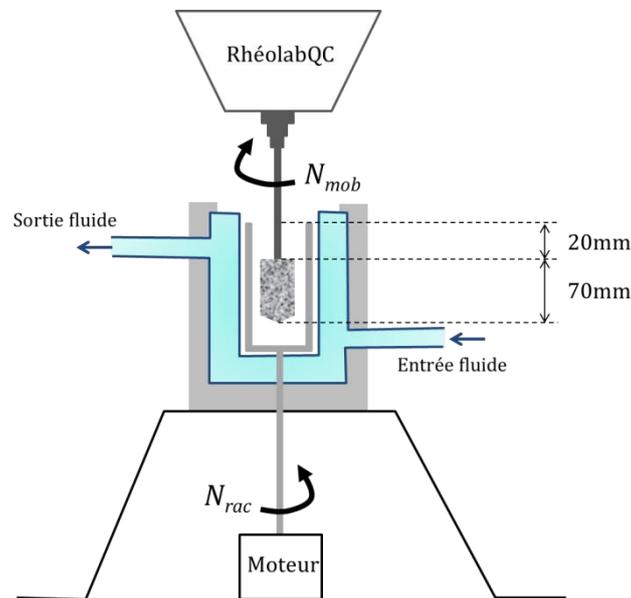


Figure 30. Montage du simulateur couplé avec le mobile cylindrique du viscosimètre. N_{rac} : vitesse des lames raclantes; N_{mob} : vitesse du mobile.

Les lames du simulateur et le mobile tournent en sens inverse, cisailant ainsi le mélange. La vitesse de ce cisaillement est proportionnelle à la vitesse relative N_{rel} définie comme la différence des vitesses du mobile et du simulateur, $N_{rel} = N_{rac} - N_{mob}$, où N_{rac} est la vitesse des

lames raclantes et N_{mob} est la vitesse du mobile. Les vitesses étant de signes opposés, N_{rel} correspond en fait à la somme des valeurs absolues de ces deux vitesses. Lors de l'étude de la cristallisation des alcools gras dans le simulateur, différents paramètres peuvent être contrôlés tels que la cinétique de chauffage du mélange, la vitesse d'agitation des lames raclantes et la cinétique de refroidissement du mélange.

2.2.3 Observations visuelles par vidéo microscopie

Des observations visuelles *in situ* de microscopie sont réalisées grâce à une sonde vidéo immergée dans la cuve du simulateur (Figure 31).

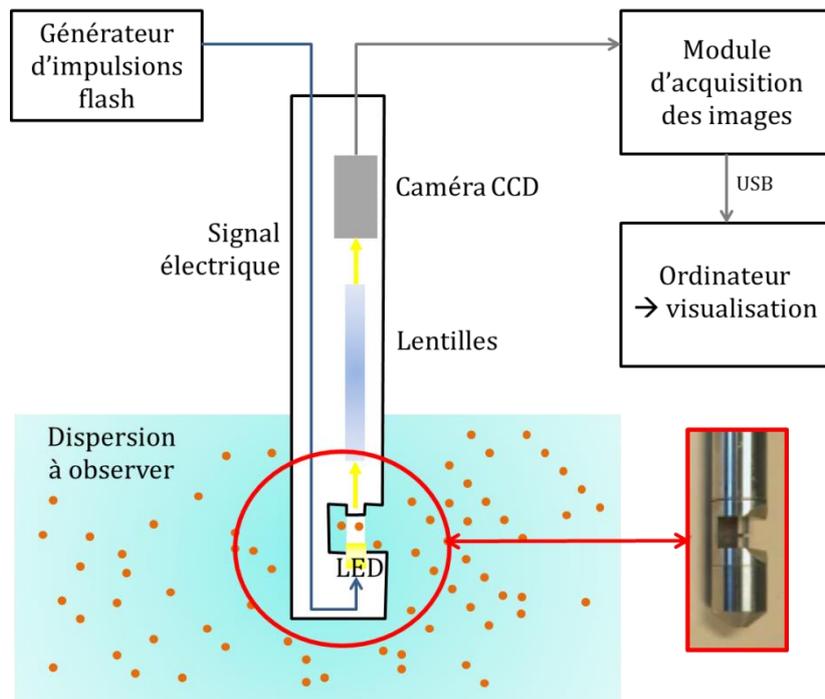


Figure 31. Schéma de la sonde vidéo immergée dans le mélange.

Cette sonde EZ Probe® a été conçue dans le laboratoire du LAGEP à Lyon par JM. Galvan et A. Rivoire^[102,103]. Le volume d'observation est constitué d'un entrefer fixé ici à 1 mm à travers lequel circule le mélange fluide du fait de l'agitation. Les fenêtres sont en saphir. La sonde, de diamètre 16 mm, est plongée jusqu'à 1 cm du fond de la cuve. Elle est légèrement penchée, pour faciliter le renouvellement du fluide dans la fenêtre d'observation. Un générateur d'impulsions électriques synchrones avec la prise de vue, commande l'éclairage d'une diode électroluminescente (LED) délivrant des impulsions lumineuses flash. La zone d'analyse est illuminée par diascopie, afin d'assurer un éclairage uniforme du fond de l'image. Les objets apparaissent gris ou noirs sur fond clair. La lumière transmise au travers de la zone d'analyse passe ensuite par une optique pour être collectée par une caméra dont le capteur CCD est sur une tête déportée. Un dispositif de conversion analogique-numérique récupère les données vidéo et les envoie à l'ordinateur. L'appareillage permet d'enregistrer en temps

réel des séquences vidéo. La fréquence d'acquisition est de 50 images par seconde. Les images ont les caractéristiques suivantes : taille de 640X480 pixels, taille du pixel de 2.0 μm , et les niveaux de gris sont codés sur 8 bits. Il en résulte un champ de 1280 μm (H) X 960 μm (V).

2.3 Protocoles expérimentaux

Nettoyage : le simulateur est nettoyé en introduisant à l'aide d'une seringue un mélange d'eau et d'éthanol. Après plusieurs nettoyages, la partie intérieure du simulateur est rincée à l'eau puis séchée avec du papier.

Consigne du bain lors du chauffage : la cinétique de chauffage du milieu est de 2,7°C/min de 25°C à 75°C puis de 1,4°C jusqu'à 80°C, ce qui correspond à une vitesse similaire à celle fixée dans le procédé industriel. Afin de pouvoir imposer cette cinétique, nous avons, suite à une série de tests, programmé le bain du fluide caloporteur de la façon suivante : chauffage de 25 à 84°C en 20min (3°C/min) puis maintien à 84°C. Nous avons procédé de façon similaire pour d'autres températures maximales.

Chargement des matières premières : la solution de tensioactif et l'eau sont pesées à l'aide d'une balance Sartorius TE601 et introduites dans le simulateur à température ambiante. L'acquisition en température est lancée, suivie de celle de mesure de couple. Les pastilles d'alcool gras sont pesées puis introduites dans le simulateur. Du parafilm est placé sur le dessus de la cuve pour minimiser l'évaporation

Etapas de fabrication :

- La rotation des lames raclantes est mise en route à 600 rpm pour l'étape de chauffage.
- Le milieu est chauffé jusqu'à T_{max} (80°C ou 60°C ou 56°C suivant les conditions tests) et est laissé sous agitation avec un temps d'homogénéisation de 5min (ou 30min suivant les essais) à cette température.
- Après avoir passé 5 min (ou 30min suivant les essais) à 80°C, la vanne d'alimentation du bain de chauffage est fermée et celle du bain de refroidissement est ouverte.

La vitesse d'agitation des lames raclantes peut être modifiée en fonction des conditions de procédé.

- Lorsque le milieu est refroidi jusqu'à la température ambiante, l'essai est arrêté.
- La dispersion de cristaux ayant l'allure d'une crème est prélevée et est stockée dans un flacon en verre, hermétiquement fermé par un bouchon en plastique.

2.4 Etude des paramètres de procédé par la mesure de couple

L'étude des différents paramètres de fabrication est réalisée à partir du Protocole A (alcools gras en pastilles) en faisant varier la température maximale atteinte au chauffage T_{max} , le temps d'homogénéisation à cette température ainsi que les vitesses de rotation des lames raclantes au refroidissement et la cinétique de refroidissement. Pour cette étude, le rhéomètre a été utilisé. La vitesse du mobile est imposée à 50 rpm dans toute l'étude. Le plan d'expériences mis en place pour les fabrications concernant le tensioactif est explicité dans le Tableau 11. La composition est fixée à 5 wt% en $C_{16/18}OH$ et 1,5 wt% en $C_{16}TAC$ et 93,5 wt% d'eau.

Tableau 11. Plan d'expériences des fabrications à partir de $C_{16}TAC$.

Tmax (°C) Bain / paroi / produit	Temps passé à Tmax (min)	Cinétique de refroidissement	Vitesse des lames au refroidissem -ent (RPM) et taux de cisaillement (s⁻¹)	Particularités, remarques et commentaires
		<i>Rapide</i>		
85 / 83 / <u>80</u> °C	5	8,7°C/min jusqu'à 70°C, puis 7,3°C/min jusqu'à 60 et 3,6°C/min jusqu'à 40°C (bain froid à 30°C)	400 rpm 510 s ⁻¹	<i>conditions de procédé</i> <i>de référence</i>
		<i>Lent</i>		
85 / 83 / <u>80</u> °C	5	0,4°C/min en moyenne de 80 à 50°C (bain passant de 80 à 30°C à raison de 0.5°C/min)	400 rpm	Cinétique lente
85 / 83 / <u>80</u> °C	5	Rapide	200 rpm 260 s ⁻¹	Faible cisaillement
85 / 83 / <u>80</u> °C	5	Rapide	600 rpm 800 s ⁻¹	Fort cisaillement
85 / 83 / <u>80</u> °C	30	Rapide	400 rpm	Longue durée à 80°C
85 / 83 / <u>80</u> °C	5	Rapide	400 rpm	<i>2 cycles de chauffage</i> <i>refroidissement</i>
		<i>Rapide</i>		
65 / 62 / <u>60</u>°C	5	6,7°C/min en moyenne de 65 à 50°C (bain froid à 20°C)	400 rpm	Changement de Tmax à 60°C
65 / 62 / <u>60</u> °C	30	Rapide	400 rpm	Longue durée à 60°C

59 / 57,5 / <u>56</u>°C	5	Rapide 8°C/min en moyenne de 55 à 35°C (bain froid à 20°)	400 rpm	Changement de Tmax à 56°C
59 / 57,5 / <u>56</u> °C	30	Rapide	400 rpm	Longue durée à 56°C

Nous avons étudié 10 conditions de procédé différentes. L'essai de référence correspond à une cinétique de refroidissement rapide, c'est-à-dire 7°C/min en moyenne, à partir d'une température maximale atteinte $T_{max} = 80^{\circ}\text{C}$, une durée de 5 min maintenue pendant cette température maximale, une vitesse de raclage durant le refroidissement de 400 rpm.

A partir de ces conditions de référence, nous avons fait varier un à un plusieurs paramètres de procédé. Une seconde cinétique de refroidissement a été étudiée, plus lente et impliquant d'imposer au bain une cinétique de refroidissement à 0,5°C/min. Pour cela, le bain de refroidissement est initialement à une température de 80°C. Au début de l'étape de refroidissement, il lui est demandé de refroidir progressivement son fluide caloporteur. En conséquence, le mélange dans le simulateur est lui aussi refroidi lentement avec une cinétique estimée à 0,4°C/min.

Trois vitesses de raclage ont été examinées et, les taux de cisaillement entre les lames raclantes et le mobile du rhéomètre sont explicités en dessous de chaque condition.

Nous avons aussi étudié l'effet d'une isotherme de 30 min à 80°C du mélange ainsi que celui d'effectuer un deuxième cycle de chauffage et refroidissement en fin de procédé. Ces deux conditions permettent d'étudier l'évolution de la dispersion à haute température ainsi que la réversibilité des transitions.

Nous avons fait varier la température maximale atteinte par le mélange avec deux autres températures : 60°C et 56°C. A chaque température, le mélange a été maintenu pendant 5 ou 30 min à chaud pour identifier l'impact du temps d'homogénéisation à chaud.

2.5 Observation avec la sonde de vidéo microscopie

Les observations de vidéo microscopie ont été réalisées uniquement pour le procédé de référence.

3 Dispositifs expérimentaux de caractérisation préliminaire et post-fabrication

3.1 Calorimétrie différentielle à balayage

3.1.1 Description

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mettre en évidence des transitions exothermiques et endothermiques d'un échantillon auquel un traitement thermique est appliqué. Les quantités d'énergie absorbée ou dégagée ainsi que les températures de transition pour des transformations de phase du 1^{er} ou 2nd ordre sont mesurées. La fusion, la cristallisation, le polymorphisme, les transitions vitreuses et certaines réactions chimiques sont des transformations qui peuvent être étudiées grâce à cette technique. L'appareil enregistre (Figure 32), en fonction du temps, la différence d'énergie fournie à un échantillon et à une capsule vide de référence, chauffés ou refroidis à la même vitesse. Lorsqu'un événement thermique (fusion par exemple) affecte l'échantillon, l'appareil lui fournit (ou lui retire) une quantité d'énergie pour maintenir sa température égale à celle de la référence^[104,105].

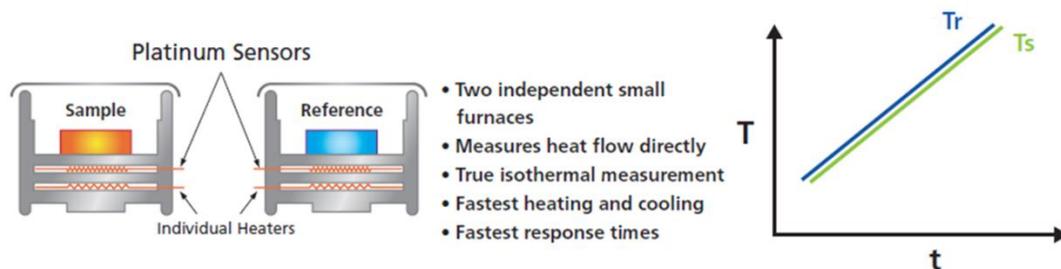


Figure 32. Schéma de principe de la DSC avec deux fours.

C'est la différence entre les flux de chaleur fournis à l'échantillon et à la référence, considérée comme un excès de chaleur spécifique, qui est enregistrée en fonction de la température. Les aires sous les pics des thermogrammes sont ainsi reliées aux enthalpies des transitions. Une aire positive correspond à un phénomène endothermique et une aire négative indique un événement exothermique.

3.1.2 Appareillages

L'analyse est réalisée à l'aide de deux calorimètres à compensation de puissance : le DSC 8000 et le Pyris 1 de Perkin Elmer. Deux appareils ont été utilisés dans les études pour des questions de disponibilité de matériel. Des mesures de comparaison entre les deux systèmes ont été effectuées et assurent qu'il n'y a pas de différences notables. Ils sont équipés de fours et de sondes de température en platine. Le refroidissement est assuré par un intracooler 2 et un intracooler 1P pour les DSC 8000 et Pyris 1 respectivement. Les coupelles utilisées sont en acier inoxydable et sont munies de joints en caoutchouc pour

assurer leur étanchéité. Une coupelle peut contenir jusqu'à 65 mg d'échantillon. La masse d'échantillon prélevée est pesée à l'aide d'une micro balance Mettler Toledo MT5 d'une précision de 4 µg. La coupelle est chargée dans le four et le programme thermique est lancé.

3.1.3 Protocoles de préparation des échantillons

Les préparations 1), 2) et 3) sont mises en œuvre dans le Chapitre III, tandis que les préparations A), B) et C) sont mises en œuvre dans le Chapitre IV.

Préparation 1) & A) – Analyses de crèmes, et de pastilles d'alcools gras issus de matières premières à température ambiante

Pour les caractérisations des matières premières, les pastilles d'alcools gras sont disposées directement dans les capsules de DSC à température ambiante. Il en est de même pour les crèmes.

Préparation 2) – Analyses de mélanges de C₁₆OH et C₁₈OH fondus à chaud

Pour la constitution d'un diagramme binaire C₁₆OH et C₁₈OH, il a été décidé de mélanger les deux alcools suivant différents ratios. La préparation des mélanges consiste à disposer, à partir de pastilles d'alcool gras, 10 g des deux alcools gras fondus dans un flacon de 30 mL sous agitation magnétique et chauffage dans un bain-marie à 85°C. Après 10 minutes d'agitation magnétique, quelques milligrammes du mélange sont prélevés avec une pipette pasteur en verre et déposés directement dans la capsule de DSC. La pipette est préchauffée au préalable en faisant passer du liquide chaud, afin d'éviter la cristallisation des alcools gras sur sa paroi lors du prélèvement. La capsule de DSC est ensuite fermée et est chargée dans le four de la DSC.

Préparation B) – Analyse de fragments d'alcools gras dispersés dans une solution de tensioactif

Le protocole B) consiste à broyer le mélange commercial C_{16/18}OH dans l'eau à l'aide d'un rotor-stator (Polytron®), dans un premier temps. La distribution de taille des fragments est très polydisperse et s'étale de 0,5 µm à 900 µm. Ensuite une solution concentrée de C₁₆TAC est ajoutée dans le mélange. Cet échantillon a l'apparence d'un gel translucide avec des fragments blancs. Le temps écoulé entre la préparation et la mesure est d'environ une heure. Environ 50 mg du mélange sont prélevés avec une pipette pasteur en verre et déposés directement dans la capsule de DSC. La capsule est ensuite fermée et est chargée dans le four.

Préparation 3) & C) – Analyses de pastilles immergées dans l'eau ou dans une solution de tensioactif

Pour réaliser les études de suivi *in situ* de la fusion des alcools gras en présence d'eau ou de tensioactifs à l'intérieur des capsules de DSC, le protocole suivant est mis en place. La première étape est la pesée de l'alcool gras à analyser. Pour les alcools disponibles directement en matière première, ils sont pesés directement. Pour les mélanges de C₁₆OH et de C₁₈OH, les alcools sont introduits sous forme fondue dans la capsule de la même manière que celle décrite dans le protocole B). A partir de la masse d'alcool gras présente dans la capsule de DSC, la masse d'eau 3) ou de solution de tensioactif C) à ajouter est calculée. Dans le cas de la solution de tensioactif, cette dernière est préparée en amont en diluant la solution mère jusqu'à la concentration adéquate. Une fois les capsules remplies, elles sont fermées et chargées dans le four de la DSC.

3.1.4 Protocoles d'analyses

Le protocole de mesure en DSC correspondant à 1,5 cycle est décrit ci-dessous :

- Isotherme à 25°C pendant 1 min.
- Refroidissement de 25°C jusqu'à 5°C avec une vitesse de 20°C/min.
- Isotherme à 5°C pendant 2 min.
- Chauffage de 5°C jusqu'à 90°C avec une vitesse de 5°C/min.
- Isotherme à 90°C pendant 5 min.
- Refroidissement de 90°C jusqu'à 5°C avec une vitesse de 5°C/min.
- Isotherme à 5°C pendant 5 min.
- Chauffage de 5°C jusqu'à 90°C avec une vitesse de 5°C/min.

Pour la caractérisation des dispersions obtenues après fabrication, le protocole thermique est identique, excepté le chauffage jusqu'à 85°C et non 90°C pour éviter les fuites d'eau.

Les thermogrammes sont présentés avec le flux thermique endothermique vers le haut.

3.2 Diffusion de rayons X

3.2.1 Description

La diffusion de rayons X est une technique d'analyse se basant sur les interactions entre les rayons X et la matière. Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X, le faisceau est dispersé d'un angle plus ou moins grand. La diffraction n'a lieu que sur la matière présentant une organisation, et *a fortiori* sur la matière cristalline. Pour les matériaux non-cristallins tels que les cristaux liquides, on parle de diffusion. Pour effectuer ces analyses, deux types de mesures sont distingués, la diffusion aux petits angles (SAXS) et

la diffusion aux grands angles (WAXS). La loi de Bragg (Équation 9) permet de relier angle de diffraction et distance au sein de l'échantillon^[106,107].

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Équation 9}$$

Avec d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques.

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

n = ordre de réflexion (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X

Les observations en SAXS et WAXS informent respectivement sur les grandes et petites distances entre les molécules au sein des échantillons. Les signaux obtenus sont des anneaux ou taches de diffraction, transformés par une analyse radiale. On obtient alors en abscisse des pics à différentes positions correspondant à l'angle de diffraction 2θ et en ordonnée l'intensité du pic de diffraction. Généralement, les positions des pics de diffraction sont exprimées en vecteur d'onde q grâce à l'équation suivante.

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad \text{Équation 10}$$

3.2.2 Appareillage

Deux dispositifs ont été utilisés dans les études. Le premier est un montage réalisé au sein du laboratoire de physico-chimie de L'Oréal. Il est constitué d'un tube rayons X avec une anode de cuivre, permettant d'avoir des rayons d'une longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, en sortie de monochromateur. Le faisceau est de collimation ponctuelle. Le montage du dispositif est illustré en Figure 33.

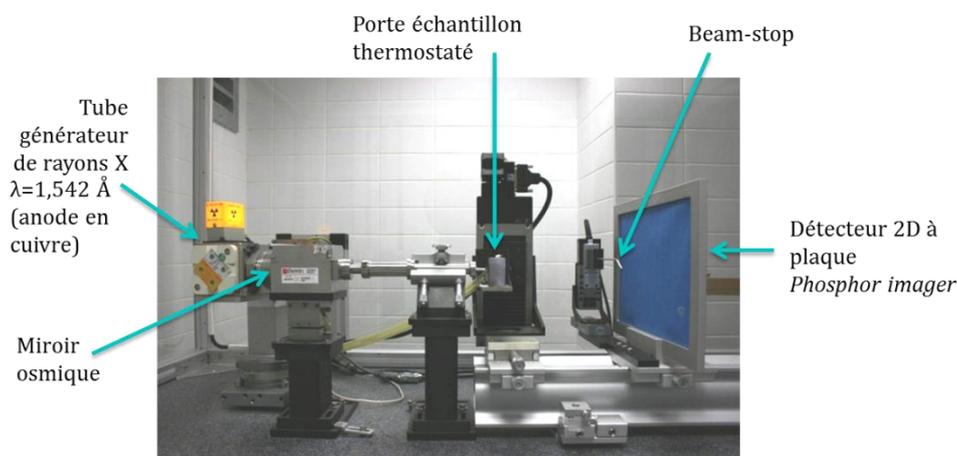


Figure 33. Photo du montage de DRX.

Le monochromateur est un miroir multicouche (Osmic Confocal Max-Flux). Les réglages du générateur de RX sont de 40 kV et de 30 mA, pour respectivement la haute tension et le

courant. Le détecteur est une plaque photosensible située entre 150 mm et 500 mm de l'échantillon.

La plage du vecteur d'onde q accessible est de 0,37 à 20 nm⁻¹, permettant de caractériser des distances interreticulaires d de 0,3 à 20 nm.

Le second appareillage est un SAXSpace d'AntonPaar (Figure 34). Il est constitué d'un tube rayons X avec une anode de cuivre, permettant d'avoir des rayons d'une longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, en sortie de monochromateur. Le faisceau est en collimation ligne.



Figure 34. Photo du montage SAXSpace d'AntonPaar.

Le faisceau traverse une optique multicouche avant d'entrer en contact avec l'échantillon. Ce dernier est placé dans une cellule étanche pour milieu pâteux. La cellule est reliée à un Peltier, permettant le contrôle de la température. Une pompe à vide est utilisée pour fixer la pression à 0,1 mbar dans l'enceinte de mesure. Le détecteur est une plaque 2D photosensible et permet d'obtenir des images 2D. Les plaques sont ensuite scannées par Cyclone® Plus de Perkin Elmer. La plage de q accessible est de 0,03 à 52,3 nm⁻¹, permettant de caractériser des distances de 0,12 à 200 nm.

3.2.3 Protocole

Montage RX du laboratoire

Deux cellules sont utilisées pour les échantillons. Pour les échantillons liquides et visqueux, nous utilisons des capillaires en verre de 2 mm de diamètre. Il est possible de les sceller en passant l'extrémité sous une flamme pour éviter l'évaporation lors du chauffage de l'échantillon. Pour les échantillons solides non chauffés, on utilise une cellule ayant deux fenêtres de Nalophan. Le temps et la distance d'exposition sont variables en fonction des échantillons. Pour les échantillons riches en eau, les temps d'exposition sont généralement plus longs (jusqu'à 8h de pose) et à des distances plus grandes (500 mm de l'échantillon). Pour ce type de distance, un tube à vide est disposé entre l'échantillon et le détecteur.

Montage SAXSpace

Les dispersions de cristaux ont été analysées avec ce montage car il permet d'avoir accès à de plus grandes distances au sein de l'échantillon. Les crèmes sont chargées dans la cellule fermée hermétiquement prévue à cet effet. Le vide est appliqué jusqu'à 0,1 mbar dans l'enceinte de mesure, et l'échantillon est thermostaté à la température désirée. En fonction des échantillons, le temps de mesure varie entre une et quatre heures.

3.3 Granulométrie laser par diffusion statique de la lumière

3.3.1 Description

La granulométrie laser est une technique mesurant la taille d'objets dispersés dans une phase continue aqueuse ou huileuse. Elle permet la mesure de tailles comprises entre 0,02 et 2000 μm . Le montage expérimental est constitué d'une ou plusieurs sources lasers, d'un système optique permettant de focaliser le faisceau laser, d'une cellule de mesure dans laquelle est introduit l'échantillon à analyser, et d'une série de détecteurs positionnés à différents angles qui permet de mesurer l'intensité diffractée par l'ensemble des particules. L'échantillon est préalablement dispersé dans une cuve au sein d'un milieu liquide, au moyen d'ultrasons et d'agents dispersants, si cela s'avère nécessaire. La diffraction du faisceau laser focalisé résulte de l'interaction de la lumière avec les particules et peut être modélisée mathématiquement soit par l'approximation de Fraunhofer soit par la théorie de Mie, si les propriétés optiques des particules sont connues (indice de réfraction et coefficient d'absorption)^[108]. Pour une particule sphérique, la figure de diffraction est en fait une figure d'interférences lumineuses constructives et destructives montrant une structure typique sous forme d'anneaux concentriques clairs (interférences constructives) et sombres (interférences destructives). La distance entre le premier minimum et le centre de la figure dépend directement de la taille des particules. Plus précisément, plus l'angle de diffraction est petit (correspondant à de petites distances), plus la taille des particules est grande. La courbe d'intensité diffractée captée par l'ensemble des photo-détecteurs correspond à la superposition de toutes les figures de diffraction de chaque particule constituant l'échantillon à analyser. Ensuite, un calcul matriciel dépendant du modèle théorique utilisé (approximation de Fraunhofer ou théorie de Mie) permet de remonter à la distribution de taille des particules. Pour appliquer ces théories, les particules sont supposées être sphériques.

3.3.2 Appareillage et protocoles

Le granulomètre à diffraction laser est un Mastersizer 2000 (Malvern) équipé d'une cellule hydro 2000G. Le banc optique comprend deux sources lumineuses: une lumière rouge (laser

Hélium Néon – $\lambda = 633 \text{ nm}$) pour les particules de grande taille et une lumière bleue (diode électroluminescente – $\lambda = 466 \text{ nm}$) pour les particules de taille inférieure au micromètre, et une série de détecteurs de l'intensité diffractée par les particules qui sont positionnés à différents angles.

Pour effectuer les mesures, les dispersions de cristaux sont préalablement diluées dix fois dans l'eau dans un flacon sous agitation magnétique pendant 30 min. La dilution est ensuite introduite dans la cellule hydro 2000G au fur et à mesure avec une pipette. Seule la pompe de la cellule est mise en marche à 1000 rpm, pour assurer la circulation des objets vers la cellule de mesure. Trois cycles de mesure sont effectués avec un délai de 120 s entre chacun d'eux. Pour l'analyse brute des signaux, le modèle utilisé est celui de Fraunhofer prenant en compte le fait que les particules ont une forme irrégulière. Les distributions multimodales sont exprimées en fréquence volume.

3.4 Rhéologie

3.4.1 Description

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, et des contraintes qu'il faut appliquer pour les obtenir. L'objet de la rhéologie est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu. Ainsi, la rhéologie permet de caractériser la consistance des dispersions de cristaux ayant l'allure d'une crème. Les études rhéologiques des échantillons se réalisent selon deux types de mesures. En régime permanent où la viscosité est mesurée en fonction du taux de cisaillement, et en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire^[109,110].

En régime permanent

Lorsqu'on soumet un matériau à un ensemble de forces, il peut se déformer. L'intensité et la répartition des forces appliquées vont alors influencer son mouvement. Les rhéomètres utilisés permettent d'appliquer aux échantillons des contraintes engendrant un mouvement laminaire de cisaillement simple. Au cours de ce mouvement, le matériau se présente comme une superposition de couches infiniment minces glissant les unes par rapport aux autres sans aucun transfert de matière. Il en résulte l'apparition d'une force de cisaillement parallèle à la surface de la couche. Cette force s'exerçant sur une certaine surface, on obtient la contrainte de cisaillement, qui est une force par unité de surface τ . La variation de déplacement des couches de matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation γ dont la dérivée par rapport au temps, notée $\dot{\gamma}$, est égale au gradient de vitesse également appelé taux de cisaillement. La viscosité η est la capacité d'un fluide à s'écouler et correspond au rapport entre contrainte et taux de cisaillement.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Équation 11

Plusieurs modèles rhéologiques existent, prenant en compte ou non la contrainte seuil, qui est la contrainte minimale à appliquer pour mettre le fluide en mouvement. Dans notre cas nous avons appliqué le modèle d'Oswald-de-Waele (1925) qui est une loi de puissance, décrite par la relation :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad \text{Équation 12}$$

Où k représente la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Pour $n < 1$ (fluide rhéofluidifiant) la viscosité η décroît quand le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ croît. Dans le cas contraire, quand $n > 1$ (fluide rhéoépaississant), η croît avec $\dot{\gamma}$. Pour $n = 1$, on retrouve le fluide Newtonien.

Régime oscillatoire

Dans un écoulement de cisaillement oscillatoire, on applique une déformation (ou une contrainte) sinusoïdale de pulsation ω . On mesure une contrainte (ou une déformation) elle-même sinusoïdale de pulsation ω dans la mesure où l'amplitude de la sollicitation est faible. Si la déformation est de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{Équation 13}$$

La réponse en contrainte s'écrit, dans le domaine linéaire, δ étant l'angle de perte :

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Équation 14}$$

Le module de cisaillement complexe G^* est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \quad \text{Équation 15}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Équation 16}$$

G' représente la partie réelle de G^* . C'est le module de conservation et il caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associé à la réponse élastique. G'' est la partie imaginaire de G^* , c'est le module de perte. Il est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse.

La viscosité complexe η^* est définie par :

$$\tau(t) = \eta^* \dot{\gamma} \quad \text{Équation 17}$$

$$\eta^* = \frac{1}{i\omega} G^* = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \quad \text{Équation 18}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Équation 19}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{Équation 20}$$

Avec η' la partie réelle de η^* et η'' sa partie imaginaire.

3.4.2 Appareillage et protocoles

Le rhéomètre utilisé est un Rhéomètre RS600, de Thermofisher. Nous l'avons utilisé équipé de la géométrie cône-plan (Figure 35).



Figure 35. Photo du montage Rhéomètre RS600, de Thermofisher équipé de la géométrie cône-plan et muni de sa cloche en verre.

Le cône utilisé est en titane, sablé avec un diamètre de 60 mm, et d'angle égal à 1° , et permettant d'avoir un entrefer de 0,055 mm et un volume d'échantillon de 1 mL.

L'ensemble mécanique où s'effectue la mesure est thermostaté grâce à un Peltier. Il est aussi connecté à une unité d'air sec sous pression permettant d'assurer un minimum de frottement au niveau de l'axe du rotor. On dispose une cloche en verre au-dessus de l'échantillon avec un réservoir d'eau pour limiter l'évaporation de l'échantillon. Le protocole appliqué pour les dispersions de cristaux est une succession de mesures qui commencent par un spectre viscoélastique à 0,1 % de déformation à 25°C . Il est suivi d'une rampe d'écoulement par palier à 0,1 ; 1 ; 10 ; 1000 s^{-1} soient respectivement pendant 900 ; 600 ; 300 et 1200 s à 25°C . La rampe par palier est adaptée aux fluides thixotropes. La viscosité mesurée étant alors une viscosité de plateau.

3.5 Microscopie

La microscopie permet de caractériser qualitativement les systèmes dispersés de corps gras. Les images informent sur l'état de dispersion, *i.e.* la taille et la forme des cristaux. Les observations permettent aussi d'identifier des instabilités telles que la floculation et la coalescence.

3.5.1 Contraste Interférentiel (DIC)

3.5.1.1 Principe

Egalement appelé contraste de Nomarski, le contraste interférentiel met en évidence les objets dispersés lorsque l'écart d'indice de diffraction entre phase dispersée et dispersante est faible. Ce système, composé d'optiques variées, dédoublent le faisceau incident en 2 faisceaux proches avant la traversée de l'échantillon. Un second système optique recompose les 2 faisceaux qui produisent des interférences dépendantes de l'épaisseur et de la biréfringence des objets observés dans l'échantillon. Les images obtenues ont l'aspect ombré d'une image en illumination oblique, donnant l'impression de relief qui est totalement artificiel^[111]. Le montage DIC classique est basé sur l'utilisation de prismes de Wollaston ou de Nomarski pour séparer le faisceau en deux répliques^[112]. L'emploi de ce composant optique implique l'utilisation d'une lumière polarisée. La Figure 36 schématise un montage DIC.

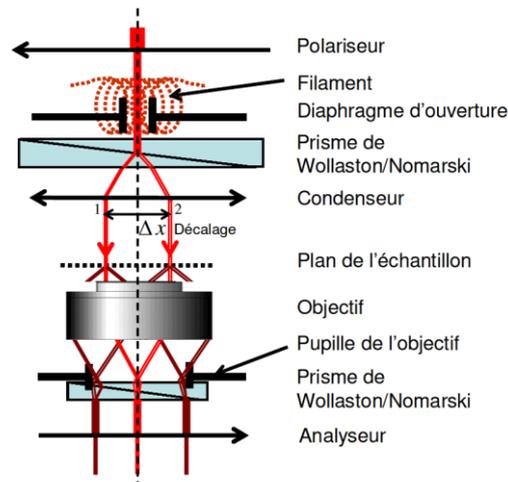


Figure 36. Schéma d'un montage DIC. Le décalage Δx est volontairement représenté très grand pour des questions de lisibilité [113].

La lumière est polarisée avant le premier prisme qui va créer deux répliques, décalées de Δx au niveau de l'échantillon, et de polarisations croisées. Ce décalage (d'environ 200nm) est inférieur à la résolution optique du microscope de façon à limiter la perte de résolution de cette technique. Chacune des répliques créées par le prisme va accumuler un déphasage et une atténuation dus à la traversée de l'échantillon. Après l'objectif, un deuxième prisme vient recombiner spatialement les faisceaux. Les répliques, bien que spatialement recombinées ne peuvent interférer car leurs polarisations sont croisées. Un analyseur placé après le deuxième prisme de Wollaston permet de projeter ces polarisations suivant un axe à 45° permettant les interférences^[113].

Le DIC est très performant pour les sujets biologiques transparents, d'indice de réfraction proche de celui du milieu environnant. Il est dépourvu de l'artefact en halo lumineux des images en contraste de phase.

3.5.1.2 Appareillages et protocoles

Le microscope utilisé est un AxioSkop 2 mot plus (Zeiss) avec un éclairage halogène 12V/100W/GY6.35 en transmission (Figure 37).

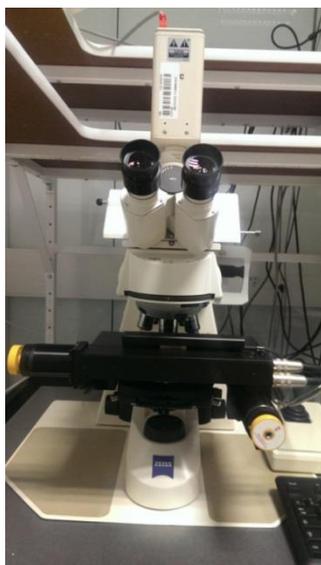


Figure 37. Photo du montage AxioSkop 2 mot plus (Zeiss).

Une caméra digitale 3CCD KYF75U (JVC) permet l'acquisition des images. Une petite quantité de l'échantillon à analyser est déposée au centre de la lame en verre à l'aide d'une pipette ou spatule. Une lamelle en verre est ensuite déposée sur l'échantillon. L'objectif utilisé est le X 20, permettant l'obtention d'une résolution de $0,36 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

3.5.2 Microscopie en lumière polarisée et platine chauffante

3.5.2.1 Principe

Pour observer *in situ* la fusion des alcools gras, la microscopie en lumière polarisée munie d'une platine chauffante a été utilisée. Le montage est équipé de deux filtres polarisants, appelés polariseur et analyseur qui permettent de mettre en évidence les cristaux et les phases structurées en raison de leur propriété de biréfringence. La biréfringence est la propriété optique des corps anisotropes de diviser en deux rayons réfractés, un rayon lumineux incident. L'un des deux rayons réfractés sort du corps anisotrope avec un changement de polarisation par rapport à l'autre. Ce décalage dépend de la différence entre les indices de réfraction générés par l'objet traversé. Le filtre analyseur placé en sortie de l'échantillon sélectionne à nouveau les rayons lumineux selon leur polarisation. En fonction du changement de polarisation des rayons lumineux sortant de l'échantillon, ceux-ci apparaissent plus ou moins lumineux, voire de couleurs différentes. L'utilisation de la platine

chauffante permet de suivre les transitions de polymorphisme, de fusion et de changement de phases structurées dépendantes de la température.

3.5.2.2 Appareillages et protocoles

Le microscope utilisé est un Microscope AxioSkop (Zeiss) avec un éclairage halogène 12V/50W en transmission (Figure 38).

Une caméra digitale 3CCD KYF75U (JVC) permet l'acquisition des images. La lumière incidente est polarisée par un polariseur D et tournant de 0 à 75°. L'analyseur est un 43 60 05. Les objectifs utilisés sont des 4X Achroplan, 10X Achroplan et 20X LD Achroplan avec des résolutions de 1,15 ; 0,46 et 0,22 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ respectivement. La platine chauffante (LTS120) est munie d'un contrôleur de température (PE94 Linkam Scientific) connecté à une pompe EHEIM (Linkam Scientific) (Figure 38).



Figure 38. Photo de la platine chauffante LTS120.

Les lames utilisées pour l'échantillonnage possèdent des cuvettes avec un volume de 200 μL . Lame et lamelles sont scellées avec de la colle Loctite cyanoacrylate d'éthyle. Après 10 min de pose, la lame est chargée dans la platine. Les cinétiques de chauffage et températures maximales appliquées sont calquées sur celles des analyses calorimétriques en DSC pour pouvoir comparer adéquatement les phénomènes. Ainsi, les étapes sont les suivantes :

- Isotherme à 5°C pendant 2 min.
- Chauffage de 5°C jusqu'à 90°C avec une vitesse de 5°C/min.
- Isotherme à 90°C pendant 1 min.
- Refroidissement de 90°C jusqu'à 25°C avec une vitesse de 5°C/min.

L'isotherme à haute température est seulement de 1 min pour minimiser l'évaporation. La caméra réalise une acquisition d'une image par seconde.

3.6 Microscopie électronique

3.6.1 Principe

La microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (MET) permet de produire des images de haute résolution de l'échantillon en utilisant le principe des interactions électrons - matière. Les MEB et MET utilisent un faisceau d'électrons produit en chauffant un filament de tungstène, les électrons sont accélérés sous l'action d'une tension comprise entre 5 et 30 kV.

En MEB, le faisceau balaye la surface de l'échantillon à analyser. Sous l'action du choc des électrons avec l'échantillon, des électrons secondaires, qui sont des électrons excités, sont arrachés à la surface. Ces électrons sont analysés par des détecteurs qui reconstruisent une image de la surface. Dans les MEB classiques, il est nécessaire de faire le vide pour qu'aucune particule présente entre l'échantillon et la source ne vienne parasiter les mesures. Les échantillons sont aussi métallisés pour les rendre conducteurs et éviter ainsi l'accumulation d'électrons en surface qui parasitent l'observation^[114,115].

En MET, les électrons analysés traversent l'objet, issus d'une diffusion élastique ou inélastique et on obtient donc les projections bidimensionnelles des objets tridimensionnels.

3.6.2 Appareillage et protocole

La préparation des échantillons pour les mesures de cryo-MET est réalisée en déposant une goutte de dispersion sur une grille de carbone en nid d'abeille et vitrifiée rapidement en plongeant la grille dans l'éthane liquide refroidi par de l'azote liquide. L'épaisseur de l'échantillon est de 100 à 300 nm. La grille est ensuite montée sur un support Gatan 910, lui-même inséré dans le microscope grâce à un système de cryo-transfert CT-3500 et refroidie avec de l'azote liquide.

Les échantillons en Cryo-MEB sont préparés de manière à congeler les échantillons à -180°C par trempe dans de l'azote liquide ne laissant pas le temps aux cristaux de glace de grandir, dans un support fermé et de le fracturer à cette même température. L'échantillon est ensuite chauffé à -100°C, sublimant la surface, révélant la première couche de particules pour assurer un meilleur contraste.

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES ALCOOLS GRAS

Les alcools gras étudiés sont principalement issus de matières premières commerciales utilisées industriellement dans les produits cosmétiques. Leurs caractéristiques ne sont pas identiques à celles des alcools gras purs. Dans ce chapitre, nous discuterons les caractérisations préliminaires qui ont été réalisées pour identifier le comportement thermique des alcools en lien avec leurs structures cristallines. Leurs caractéristiques ont été évaluées à l'état brut (en masse) mais aussi hydraté. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'impact de la longueur de chaîne carbonée gras puis au mélange des deux alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$. Des caractérisations par calorimétrie, diffraction de rayons X et microscopie en lumière polarisée ont permis d'identifier le comportement thermique des alcools gras pour l'établissement de diagrammes de phase en température.

1 Les alcools gras en masse

1.1 Longueur de chaîne unique

Nous avons caractérisé, d'un point de vue calorimétrique et structurel, les alcools gras C_nOH pour des longueurs de chaîne allant de 12 à 20 carbones. Les alcools gras ont été préparés suivant le protocole 1) de la partie calorimétrie 3.1.3) du Chapitre II, c'est-à-dire sans aucun traitement préalable. L'ensemble des thermogrammes (1^{er}, 2nd chauffages et refroidissement) à une vitesse de balayage de 5°C/min est présenté en Annexe 1.

1.1.1 Cas de l'alcool cétylique C₁₆OH

Comportement thermique

La Figure 39 présente l'exemple de C₁₆OH avec les étapes de chauffage et le refroidissement.

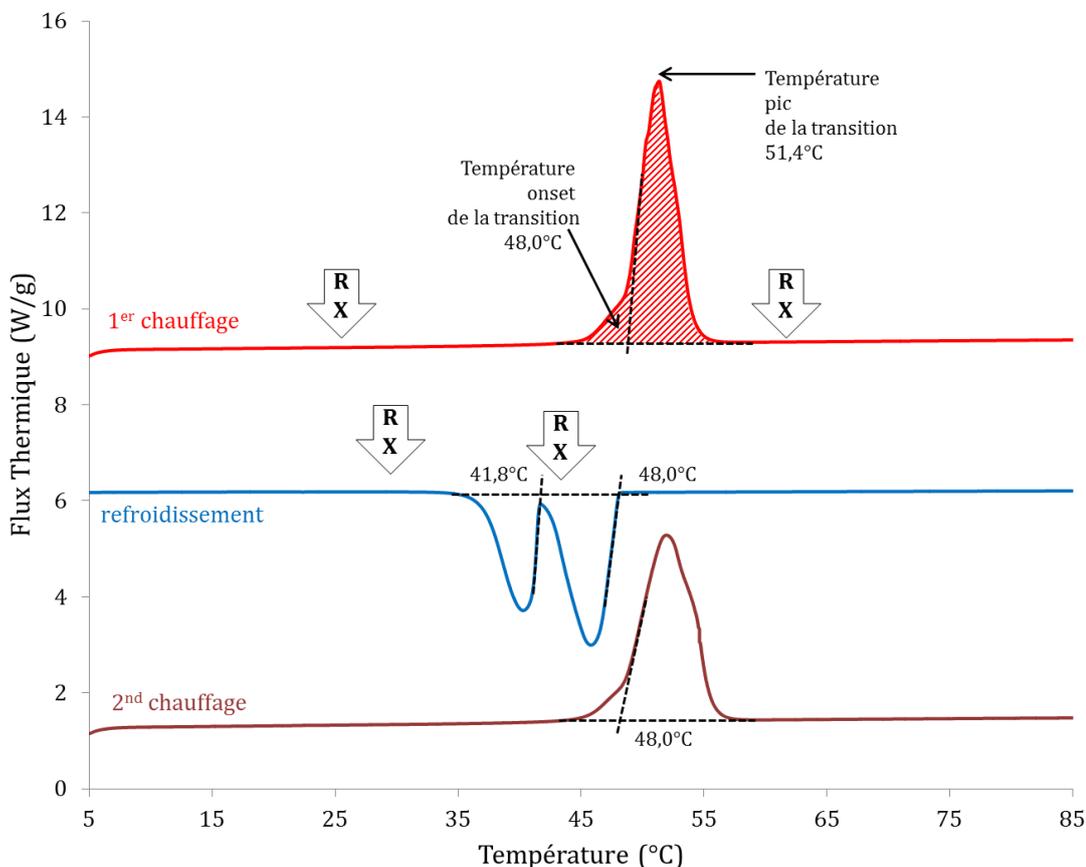


Figure 39. Thermogramme de l'alcool C₁₆OH avec une vitesse de balayage de 5°C/min. Le 1^{er} et le 2nd chauffages sont en rouge. Le refroidissement est en bleu. Les traits en pointillé mettent en évidence l'identification des températures onset de transition. Les flèches RX sont positionnées aux températures auxquelles ont été réalisées des mesures de diffraction de rayons X. Les flux thermiques sont normalisés par rapport à la masse d'alcool gras. Flux endothermique vers le haut.

Les thermogrammes permettent d'observer les variations de flux thermiques mettant en évidence les transitions de phases endothermiques et exothermiques. Au cours du premier chauffage à 5°C/min, l'alcool C₁₆OH ainsi que les autres alcools gras présentent une transition endothermique unique sous la forme d'un massif (pic). Le massif est plus ou moins large en fonction du nombre de carbones. Cette transition est caractéristique de la forme cristalline dans laquelle se trouvent les alcools gras avant leur utilisation pour fabriquer un produit. Pour caractériser les transitions, nous définissons 3 paramètres thermiques. La température onset, la température de pic, et l'enthalpie associée au pic. La température onset correspond à la température de début de la transition. Elle est définie sur la Figure 39 comme le croisement de la tangente du pic avec la ligne de base. La température de pic est relevée à la valeur maximale du flux thermique lors de la transition. L'enthalpie est calculée en intégrant le flux thermique entre deux températures et est représentée par la zone

hachurée sous le pic. Par exemple dans le cas du $C_{16}OH$, on observe au premier chauffage une température onset de $48,0^{\circ}C$, de pic de $51,4^{\circ}C$ et une enthalpie de transition de $236,9 J/g$, en intégrant entre $35^{\circ}C$ à $65^{\circ}C$. Lors du refroidissement, deux transitions exothermiques sont clairement visibles avec des températures onset de $48,0^{\circ}C$ puis $41,8^{\circ}C$. Au second chauffage, les alcools présentent de nouveau un pic unique endothermique avec des températures onset et de pic semblables à celles du premier chauffage.

Pour identifier la nature exacte des formes cristallines en présence, des mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées à des températures d'intérêt de part et d'autre des transitions, sélectionnées à partir des thermogrammes :

- Au chauffage, avant le pic à $25^{\circ}C$ et après le pic à $60^{\circ}C$.
- Au refroidissement, entre les deux transitions à $46^{\circ}C$ et après la seconde transition à $30^{\circ}C$.

Identification des structures par diffraction de rayons X

La Figure 40 présente les diffractogrammes de l'alcool $C_{16}OH$ aux quatre températures d'intérêt, en prenant en compte les étapes de chauffage et de refroidissement. Avant chaque mesure les échantillons sont thermostatés pendant 30 minutes.

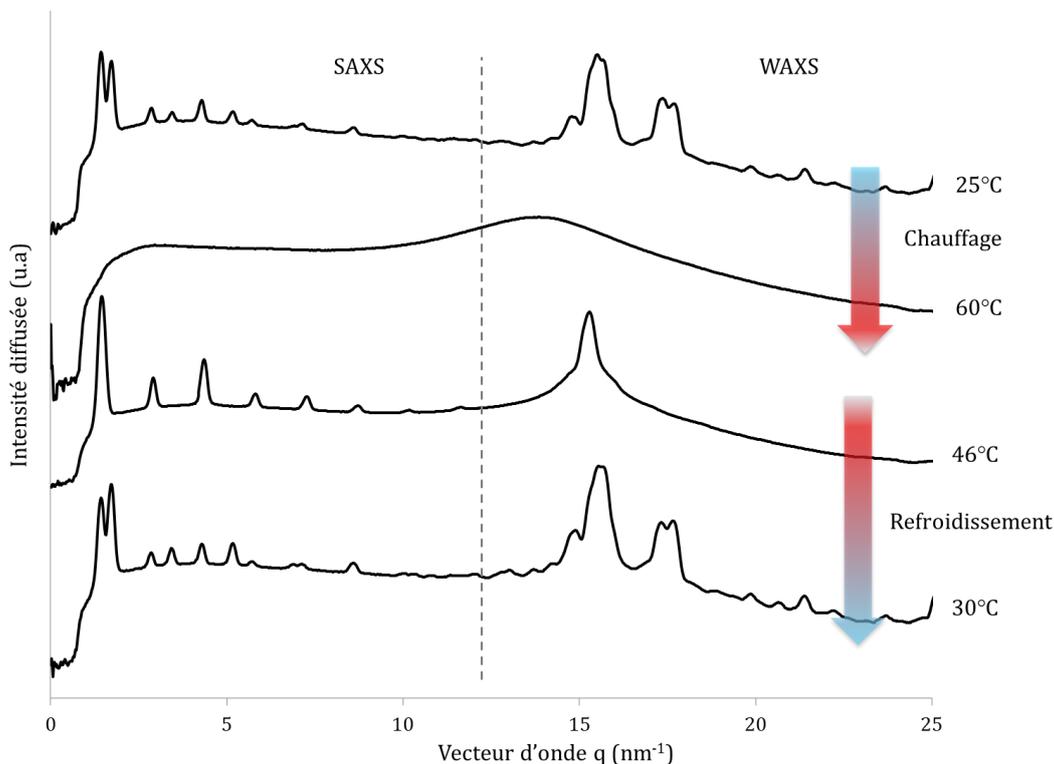


Figure 40. Diffractogrammes de l'alcool $C_{16}OH$ à $25^{\circ}C$ puis $60^{\circ}C$ au cours du chauffage et à $46^{\circ}C$ puis $30^{\circ}C$ au cours de l'étape de refroidissement.

L'intensité du signal est tracée en fonction de la valeur du vecteur d'onde q en nm^{-1} . Pour rappel, la position des pics en SAXS (petits angles, pour $q < 10 nm^{-1}$) informent sur les

grandes distances caractéristiques des structures cristallines, tandis que la position en WAXS (grands angles, pour $q > 10 \text{ nm}^{-1}$) est rattachée aux petites distances correspondant à l'organisation latérale des chaînes carbonées. La mesure réalisée à 25°C correspond au C₁₆OH, à l'état brut et sans traitement préliminaire.

A 25°C, on observe sur la partie SAXS du diffractogramme, deux pics majoritaires à de faibles valeurs de vecteur d'onde q égales à 1,43 et 1,73 nm⁻¹, suivis de pics de plus faibles intensités, correspondant aux harmoniques. La présence de deux pics majoritaires indique que deux structures sont présentes au sein de l'échantillon. Les valeurs des rapports entre les deux premiers pics majoritaires et leurs harmoniques respectives sont de 1 ;2 ;3 ;4 ;5 ;6, ce qui est caractéristique des phases lamellaires (Tableau 12). La loi de Bragg, introduite dans le Chapitre II, permet de calculer la période des phases lamellaires en prenant la valeur du pic principal pour q . Les deux phases lamellaires ont des périodes différentes de 36,4 Å et 43,9 Å.

Tableau 12. Analyse du spectre de diffraction pour C₁₆OH à 25°C : position des pics et distances caractéristiques associées.

SAXS - Petits angles			WAXS - Grands angles	
Q-Space	q _n /q ₁	Distance	Q-Space	Distances
nm ⁻¹	ordre	Å	nm ⁻¹	Å
1,43	1,00	43,9	14,83	4,23 (L _{βm})
2,86	2,00	L _{βo}	15,51	4,05 (L _{βm})
4,29	3,00		15,67	4,01 (L _{βm} / L _{βo})
5,72	4,00		17,37	3,62 (L _{βo})
7,15	4,99		17,66	3,56 (L _{βm})
8,59	6,01		19,85	3,16
1,73	1,00	36,4	20,64	3,04
3,45	2,00	L _{βm}	21,41	2,93
5,17	3,00		25,11	2,50
6,91	4,00		25,61	2,45

En WAXS, le fait d'avoir des pics de diffraction est la signature d'une organisation cristalline. En conséquence, nous sommes en présence de phases lamellaires cristallisées L_β. Les positions à 14,83 ; 15,51 ; 15,67 et 17,66 nm⁻¹ sont caractéristiques d'une organisation latérale monoclinique L_{βm}, tandis que les positions 15,67 et 17,37 nm⁻¹ sont caractéristiques d'une organisation latérale orthorhombique L_{βo}^[3-5,8]. Pour une organisation monoclinique L_{βm}, avec des chaînes carbonées tiltées, la période est plus faible que pour une organisation orthorhombique L_{βo}. Pour vérification, nous pouvons calculer l'angle de tilt de la forme L_{βm} par rapport à la forme L_{βo} qui est de : $\text{Arcsin}(36,4 / 43,9) = 56^\circ$, en accord avec les 57° rapportés dans la littérature^[6,7].

Lorsque la température est augmentée jusqu'à 60°C, c'est-à-dire au-delà du pic endothermique, aucun pic en SAXS ni en WAXS n'est présent. Seule une bande diffuse est visible vers $q \sim 13,8 \text{ nm}^{-1}$ caractéristique d'un état fondu. Sa valeur se situe aux alentours de 4,5 Å et correspond à une distance moyenne entre les molécules d'alcool gras.

Lors du refroidissement, après la première transition endothermique, le diffractogramme à 46°C indique la présence d'une seule phase. Seul un pic majoritaire est présent en SAXS, contrairement à celui réalisé à 25°C. La position des harmoniques informe que la structure de l'échantillon est lamellaire avec une période de 43,3 Å. Aux grands angles, un pic unique est observé, indiquant la présence de la forme cristalline hexagonale $L_{\beta h}$.

A 30°C, une fois la seconde transition endothermique passée, le diffractogramme a un profil similaire à celui réalisé à 25°C avant chauffage avec deux pics majoritaires, associés aux deux structures ayant des périodes de 43,98 et 36,53 Å. Par conséquent, la dernière transition exothermique observée en calorimétrie à 41,8°C est une transition solide-solide $L_{\beta h} \rightarrow L_{\beta o} + L_{\beta m}$. Notons que les périodes des deux structures sont quasiment identiques à celles mesurées avant l'analyse thermique.

En résumé, pour l'alcool $C_{16}OH$: la première transition endothermique au chauffage, intervenant à 48°C en DSC est très probablement une superposition d'une transition solide-solide couplée à une fusion, $[L_{\beta o} + L_{\beta m} \rightarrow L_{\beta h}] \rightarrow$ liquide. Cette transition vers la forme hexagonale est soupçonnée d'être cachée sous le pic de fusion. Cette hypothèse sera appuyée par les valeurs d'enthalpie ci-dessous (Figure 42). Ainsi cette dernière n'existerait que dans un très faible domaine de températures^[116] et même avec une vitesse de balayage de 2°C/min, la résolution n'est pas suffisante pour séparer les deux transitions endothermiques^[117]. Au refroidissement, les deux transitions exothermiques correspondent successivement à la cristallisation des alcools gras en $L_{\beta h}$ à 48°C, suivie d'une transition de polymorphisme $L_{\beta h} \rightarrow L_{\beta o} + L_{\beta m}$ à 41,8°C.

1.1.2 Les alcools de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$

Le comportement thermique des autres alcools gras est similaire à celui de $C_{16}OH$. Au chauffage, les thermogrammes présentent une transition unique ayant la forme d'un massif endothermique. Les observations sont aussi similaires au refroidissement, avec la présence de deux transitions exothermiques, excepté pour l'alcool $C_{12}OH$ où une seule transition est visible. Les températures onset des transitions sont relevées sur les thermogrammes et des mesures de diffraction de rayons X sont réalisées avant et après chaque transition. Les résultats sont résumés dans la Figure 41.

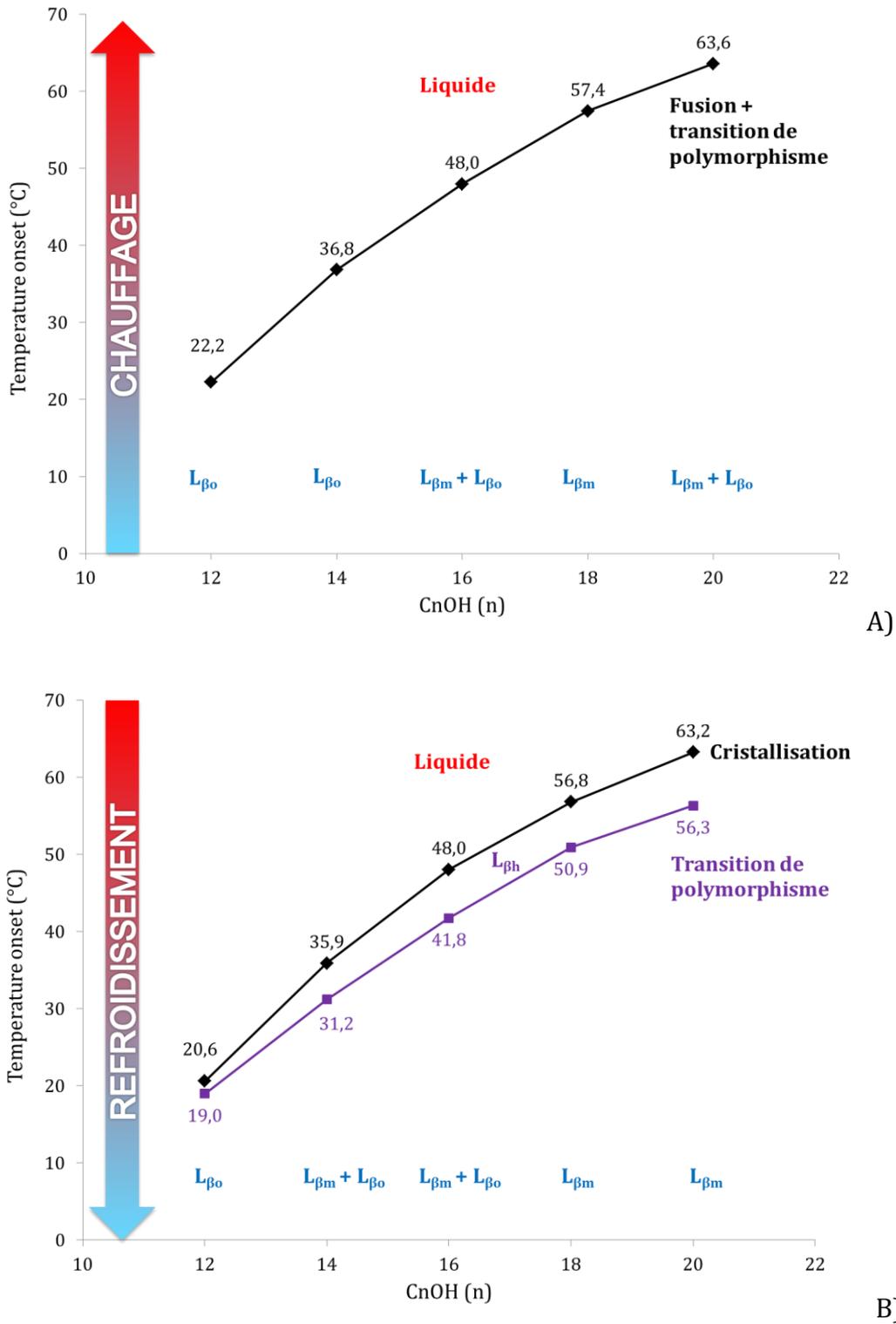


Figure 41. Températures onset et structures cristallines des alcools $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ A) fusion au chauffage B) cristallisation et transition de polymorphisme au refroidissement.

Les organisations latérales des cristaux sont caractéristiques de leur histoire thermique. Lorsque l'observation est faite au premier chauffage, les formes cristallines sont représentatives des cristaux après vieillissement. Dans ce cas, la forme monoclinique a tendance à être présente plutôt pour les chaînes assez longues. Avec un refroidissement de

5°C/min, la cristallisation est contrôlée et tous les alcools gras subissent la même histoire thermique. Comme on l'observe sur la Figure 41 B), le domaine d'existence de l'organisation hexagonale augmente avec le nombre de carbones. De même, la forme monoclinique est obtenue pour les alcools gras à longues chaînes, tandis que la forme orthorhombique est présente seulement pour les chaînes plus courtes. Seuls les alcools C₁₄OH et C₁₆OH présentent les deux formes avant la fusion et après le refroidissement.

La Figure 42 présente la variation des enthalpies de l'ensemble des transitions des alcools gras en fonction de la longueur de chaîne.

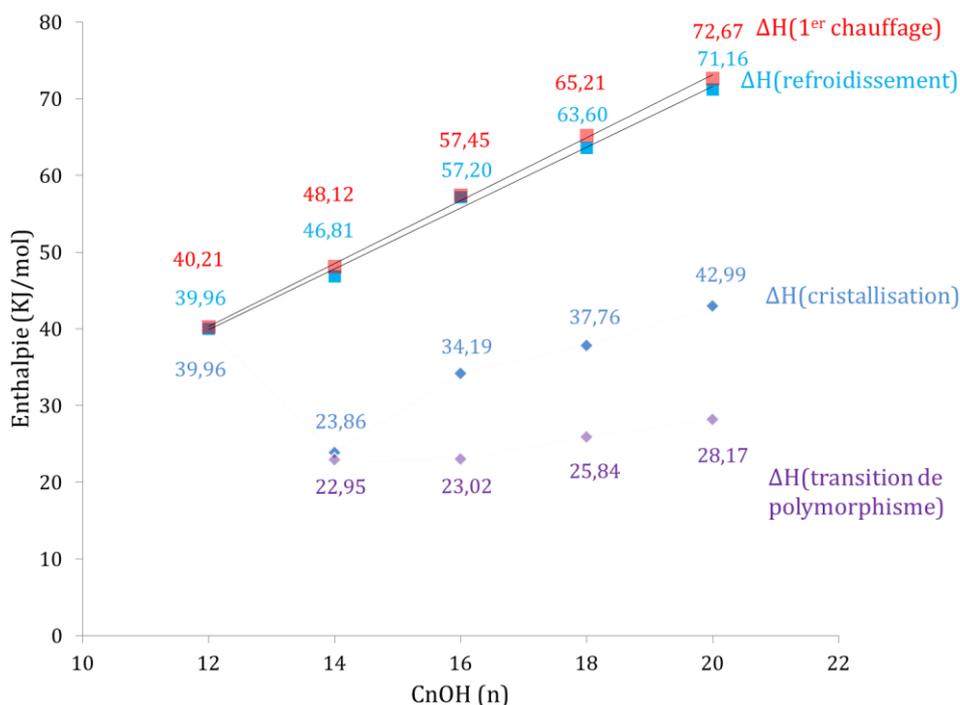


Figure 42. Enthalpies des différentes transitions au premier chauffage et au refroidissement des alcools de C₁₂OH à C₂₀OH. L'enthalpie au refroidissement est détaillée ainsi que l'enthalpie de cristallisation et l'enthalpie de transition de polymorphisme. Pour C₁₂OH, ce détail n'est pas disponible car un seul pic au refroidissement est observé.

Il y a peu d'écart entre les enthalpies totales aux chauffages avec celles aux refroidissements, seulement de 0,2 à 1,5 KJ/mol pour des valeurs allant de 40 à 72 KJ/mol pour C₁₂OH et C₂₀OH respectivement. Les enthalpies augmentent linéairement avec la longueur de la chaîne de l'alcool lorsqu'elles sont exprimées en KJ/mol. Le Tableau 13 présente les régressions linéaires.

Tableau 13. Régressions linéaires des variations d'enthalpie totale au chauffage et au refroidissement.

Etape	$\Delta H(n)$ KJ/mol	Coefficient de corrélation R^2
1 ^{er} Chauffage	$4,10n - 8,87$	0,9985
Refroidissement	$4,00n - 7,60$	0,9947
2 nd Chauffage	$3,96n - 7,13$	0,9984

Au refroidissement, il est possible de séparer l'enthalpie de cristallisation de celle de transition de polymorphisme $L_{\beta h} \rightarrow L_{\beta m/o}$ pour les alcools de $C_{14}OH$ à $C_{20}OH$. L'enthalpie de transition de polymorphisme varie moins fortement avec la longueur de la chaîne que celle de cristallisation. Comme nous avons vu précédemment que l'enthalpie des transitions au chauffage était très proche de celles relevées au refroidissement, nous avons la confirmation qu'au chauffage, deux transitions s'opèrent sous le pic endothermique, la première étant une transition de polymorphisme vers la phase $L_{\beta m/o} \rightarrow L_{\beta h}$, suivie d'une transition de fusion. Les résultats sont cohérents avec les observations réalisées sur les triglycérides dans la littérature, avec un coefficient de variation linéaire de l'enthalpie de fusion de la forme β de $4,39$ KJ/mol^[118,119].

La Figure 43 ci-dessous présente la période des différentes structures L_{β} en fonction du nombre de carbones de la chaîne de l'alcool. On observe que la période $d_{//}$ varie linéairement avec le nombre de carbones n des chaînes d'alcools gras, pour les trois structures. Les droites représentatives des équations 1, 2, 3, 4 (Chapitre I) données dans la littérature pour des matières premières pures sont présentées sur le même schéma.

Toutes les organisations présentent une augmentation linéaire de leur période en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des alcools gras. Pour la forme hexagonale, deux droites sont tracées pour décrire le comportement des alcools. Les valeurs mesurées pour les matières premières commerciales sont proches mais présentent des périodes légèrement plus faibles que celles des matières premières pures étudiées dans la littérature.

Les périodes des structures lamellaires orthorhombiques et hexagonales sont très proches car dans ces deux structures, les chaînes des alcools gras sont orientées perpendiculairement au plan formé par les têtes hydroxyles, contrairement à la structure monoclinique où les chaînes sont tiltées d'un angle de 56° .

Par conséquent, les matières premières commerciales utilisées dans cette étude ne présentent que très peu d'impuretés.

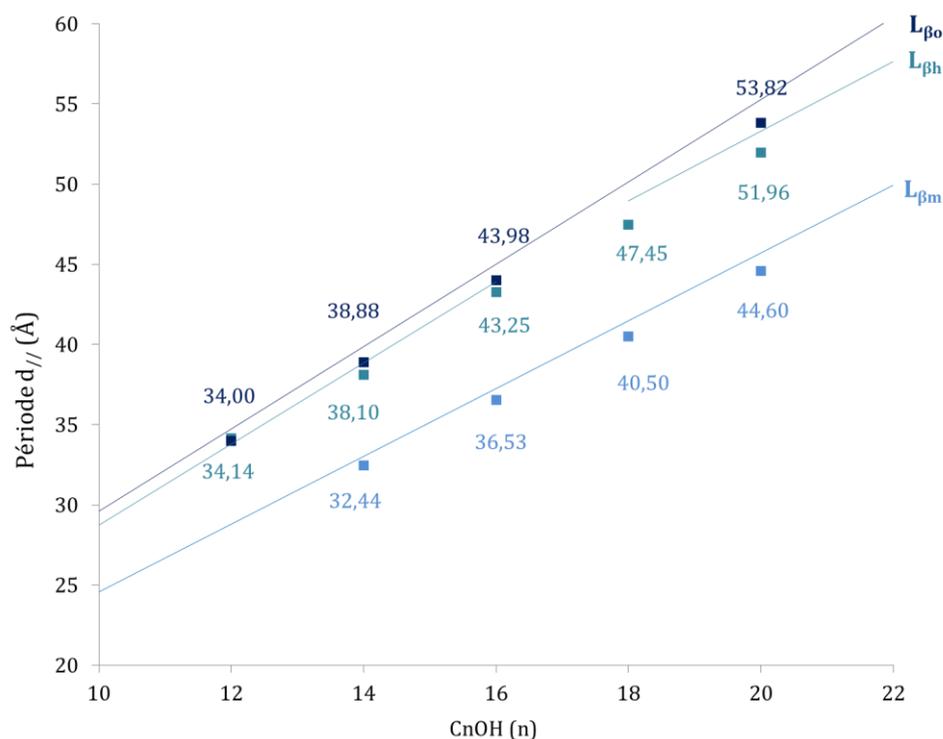


Figure 43. Période des différentes structures cristallines en fonction du nombre de carbones n.

1.2 Mélange de deux alcools gras

Dans de nombreux produits cosmétiques, ce sont principalement les alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ qui sont utilisés en mélange. Pour mieux appréhender le comportement thermique de ces mélanges, une série de binaires à différents ratios a été réalisée.

1.2.1 Etude de Binaires

Les mélanges d'alcools gras ont été préparés suivant le protocole 2) de la partie calorimétrie 3.1.3) du Chapitre II, c'est-à-dire en mélangeant les alcools à $80^{\circ}C$ et en faisant les prélèvements à chaud dans leur état fondu. Les thermogrammes sont présentés en Annexe 2.

Cas du mélange de $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ à 50 / 50

La Figure 44 présente les chauffages et refroidissements du mélange équimassique (50 / 50) de $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$. Nous pouvons remarquer que dans le cas de mélanges de deux alcools gras, au moins deux transitions endothermiques sont observables aux chauffages, contrairement aux alcools seuls où il était observé un unique pic regroupant la transition de polymorphisme et celle de fusion. Dans le cas du mélange présenté sur la Figure 44, la première transition présente une température onset de $30,0^{\circ}C$ et de pic de $36,2^{\circ}C$, tandis que la seconde transition présente une température onset de $50,8^{\circ}C$ et de pic de $52,5^{\circ}C$.

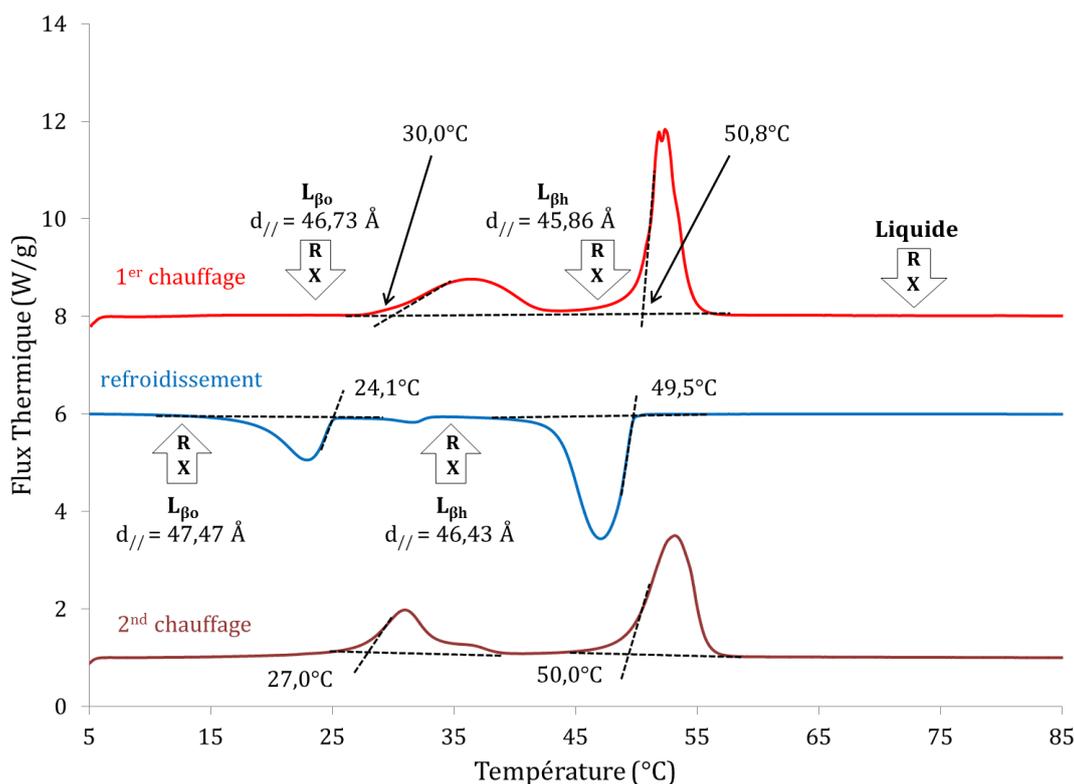
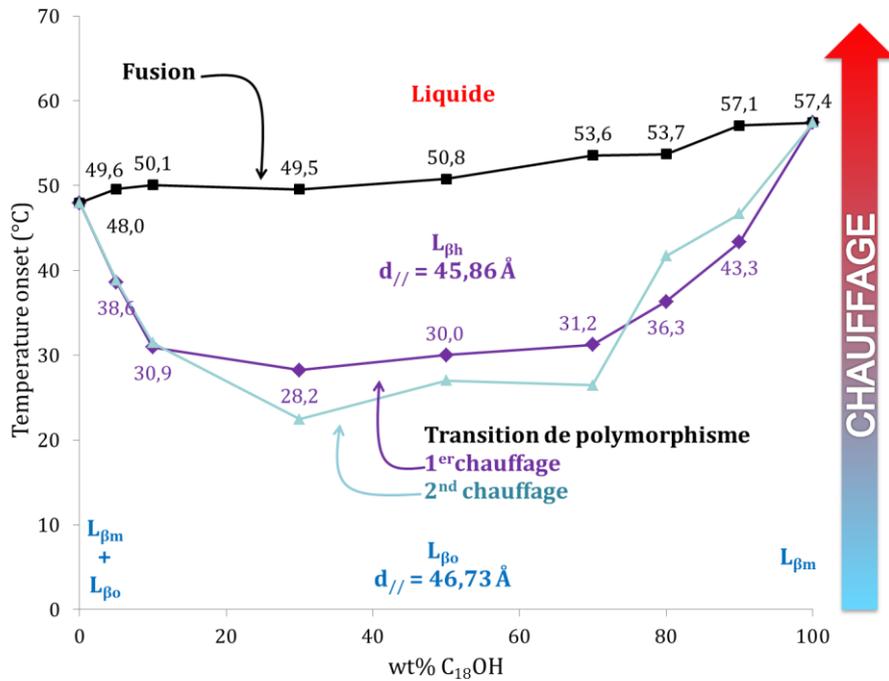


Figure 44. Thermogramme du mélange 50/50 de $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ à $5^\circ C/min$. Les 1^{er} et 2nd chauffages sont en rouge. Le refroidissement est en bleu.

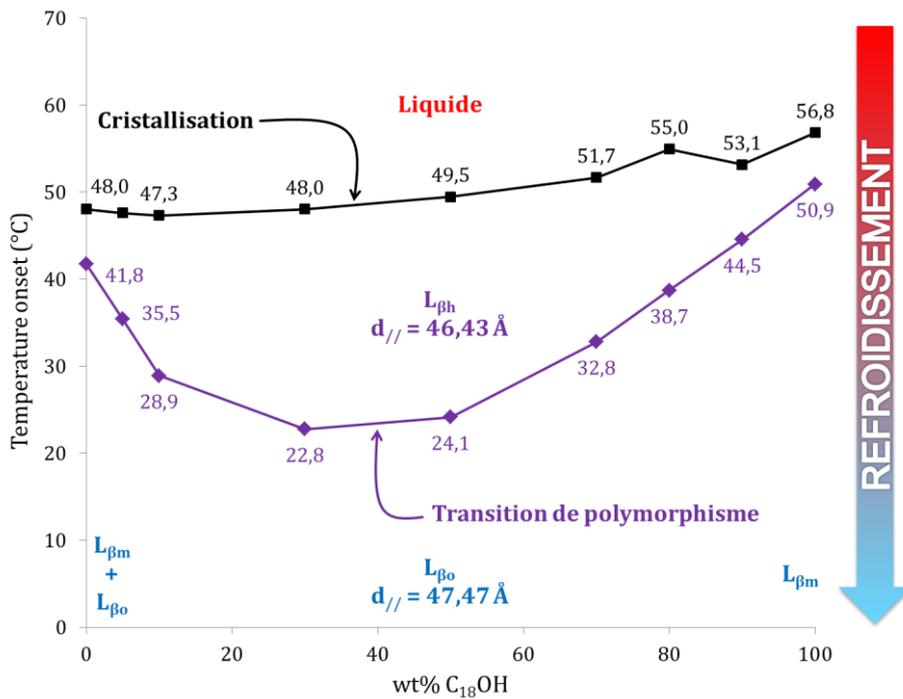
Au second chauffage, la première transition est décalée vers des températures plus basses avec une température onset de $27,0^\circ C$. De même, les deux transitions sont observables lors du refroidissement avec des températures onset de $49,5^\circ C$ et $24^\circ C$. Des observations en diffraction de rayons X sur le mélange 50 / 50 nous indiquent qu'à $25^\circ C$, l'échantillon présente une structure lamellaire cristallisée L_{β} d'une période de $46,73 \text{ \AA}$ et une organisation latérale orthorhombique identifiée par les deux pics caractéristiques à $15,38 \text{ nm}^{-1}$ et $17,32 \text{ nm}^{-1}$ en WAXS (aucune organisation monoclinique n'est observée). Au-delà du premier pic au chauffage ($T > 50^\circ C$), le mélange évolue vers une organisation hexagonale avec une période de $45,86 \text{ \AA}$. Au-delà du pic de fusion, à $70^\circ C$, les alcools sont à l'état liquide, identifié par une bande diffuse aux alentours de $13,6 \text{ nm}^{-1}$ sur la partie WAXS du diffractogramme. Au refroidissement, la première transition correspond à la cristallisation sous la forme lamellaire hexagonale L_{β_h} avec une période de $46,43 \text{ \AA}$ à $35^\circ C$. La cristallisation est suivie d'une transition de polymorphisme vers la forme orthorhombique $L_{\beta_h} \rightarrow L_{\beta_0}$ avec la présence de pics positionnés à $15,65 \text{ nm}^{-1}$ et $17,18 \text{ nm}^{-1}$ en WAXS. Cependant, cette forme L_{β_0} présente une période de $47,47 \text{ \AA}$, différente des $46,73 \text{ \AA}$ mesurés avant le chauffage. Il est possible que la structure L_{β_0} analysée au premier chauffage soit plus compacte, avec une période plus faible et une température de transition vers la forme L_{β_h} plus haute. Après le refroidissement, une légère désorganisation ou un réarrangement différent des chaînes pourrait justifier les variations observées.

Influence du ratio $C_{16}OH / C_{18}OH$

La Figure 45 présente les variations de températures onset de transition aux chauffages A) et au refroidissement B) pour les binaires $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$. Les mesures de diffraction de rayons X ont été uniquement réalisées sur le mélange 50 / 50.



A)



B)

Figure 45. Variation des températures onset de fusion / cristallisation et de transition, en fonction du ratio $C_{16}OH / C_{18}OH$ A) aux chauffages ; B) au refroidissement.

Le mélange des deux chaînes augmente le domaine d'existence en température de la forme hexagonale avec un maximum atteint pour 30 wt% en C₁₈OH. De plus, dans le cas du mélange équimassique 50/50, la structure la plus stable L_{βm} n'est plus observée, au profit de la structure L_{βo}. Même pour de faibles ajouts de C₁₈OH à C₁₆OH (5 wt%), et inversement de C₁₆OH à C₁₈OH, on observe aux chauffages un décalage significatif de la transition L_{βo} → L_{βh}. Ainsi, de légères modifications des longueurs de chaînes (Δn = 2) présentes dans la bicouche lipidique favorisent la formation de la forme hexagonale. Il peut aussi être admis que le fait de n'observer qu'un seul massif endothermique au chauffage pour les alcools gras analysés seuls, pourrait être garant de leur pureté. Au second chauffage, la transition L_{βo} → L_{βh} est décalée vers de plus basses températures pour des concentrations de 10 wt% à 70 wt% en C₁₈OH, et vers de plus hautes températures pour des concentrations au-delà de 70 wt% en C₁₈OH.

1.2.2 Qualité des matières premières

Nous avons réalisé des caractérisations calorimétriques de différents lots d'alcools gras de qualité commerciale qui sont des mélanges équimassiques (50/50) de C₁₆OH et C₁₈OH. Nous les avons comparés à des mesures de répétabilité sur un même lot. L'objectif étant de s'assurer que le changement de lots n'impacte pas les caractéristiques thermiques des alcools gras et donc leur comportement en formulation. Ces caractérisations permettent de savoir si une petite variation de composition en C₁₆OH et C₁₈OH et/ou une présence d'impuretés telles que des chaînes d'autres longueurs, ont un impact significatif sur un mélange équimassique. Ces mélanges sont notés C_{16/18}OH par la suite. Pour la préparation des échantillons servant à identifier la variabilité des lots ainsi que l'analyse de différentes longueurs de chaînes, les pastilles sont prélevées directement du pot de matière première et mises dans les capsules de DSC sans traitement préalable, suivant le mode de préparation 1) de la partie calorimétrie 1.3.1 du Chapitre II. Nous nous focalisons sur le comportement thermique au second chauffage car le premier chauffage est représentatif de l'histoire thermique des différents lots. Cette dernière est annulée après fusion totale des alcools. La Figure 46 présente la superposition des thermogrammes de répétition de la mesure sur un même lot (4 fois) ainsi que sur six lots différents.

Tableau 14. Moyennes des températures onset et enthalpies de fusion et de transition de polymorphisme aux seconds chauffages.

Variation	Température onset (°C) transition L _{βo/m} → L _{βh}	Température onset (°C) fusion L _{βh} → Liquide	Enthalpie transition (J/g) L _{βo/m} → L _{βh}	Enthalpie transition (J/g) L _{βh} → Liquide
6 lots (1 x)	27,8 ± 0,4	48,6 ± 0,3	68,2 ± 1,2	137,7 ± 1,5
1 lot (4 x)	28,2 ± 0,5	49,1 ± 0,1	72,7 ± 0,6	140,7 ± 1,4

Les profils thermiques sont très proches les uns des autres que ce soit en variant les lots ou les essais sur un même lot.

Les valeurs de température de transition de polymorphisme et de fusion varient très peu quel que soit le lot. Les moyennes des températures onset de transition et de fusion ainsi que les enthalpies associées obtenues au second chauffage sont présentées dans le Tableau 14.

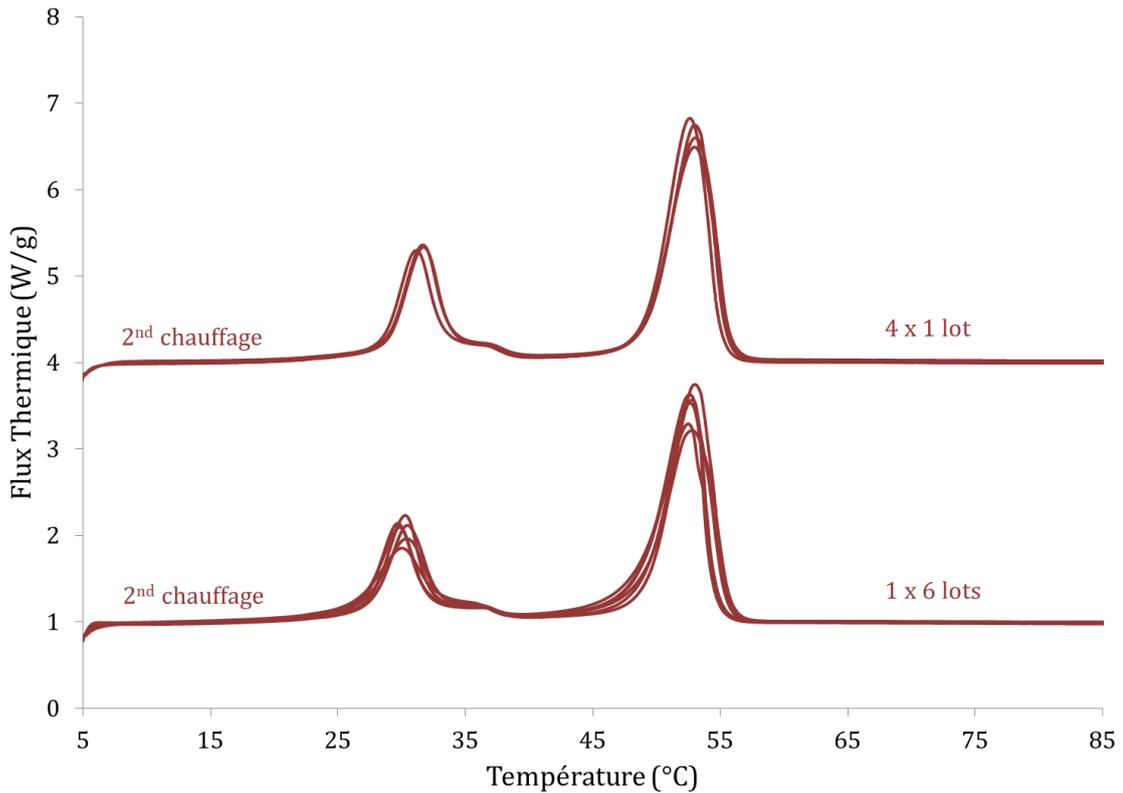


Figure 46. Thermogrammes des mélanges $C_{16/18}OH$ aux seconds chauffages, pour les répétitions d'un même lot 4 fois et pour 6 lots différents.

Nous en avons donc conclu qu'il y a de très légers écarts mais ceux-ci sont acceptables. Par conséquent, nous estimons que le changement de lot de cette matière première commerciale, ne sera pas dommageable pour cette étude.

1.2.3 Observations microscopiques

La caractérisation en microscopie à platine chauffante du mélange $C_{16/18}OH$ est faite suivant le protocole thermique décrit dans le Chapitre II. La cinétique est de $5^{\circ}C/min$, identique à celle en DSC. La Figure 47 présente les observations.

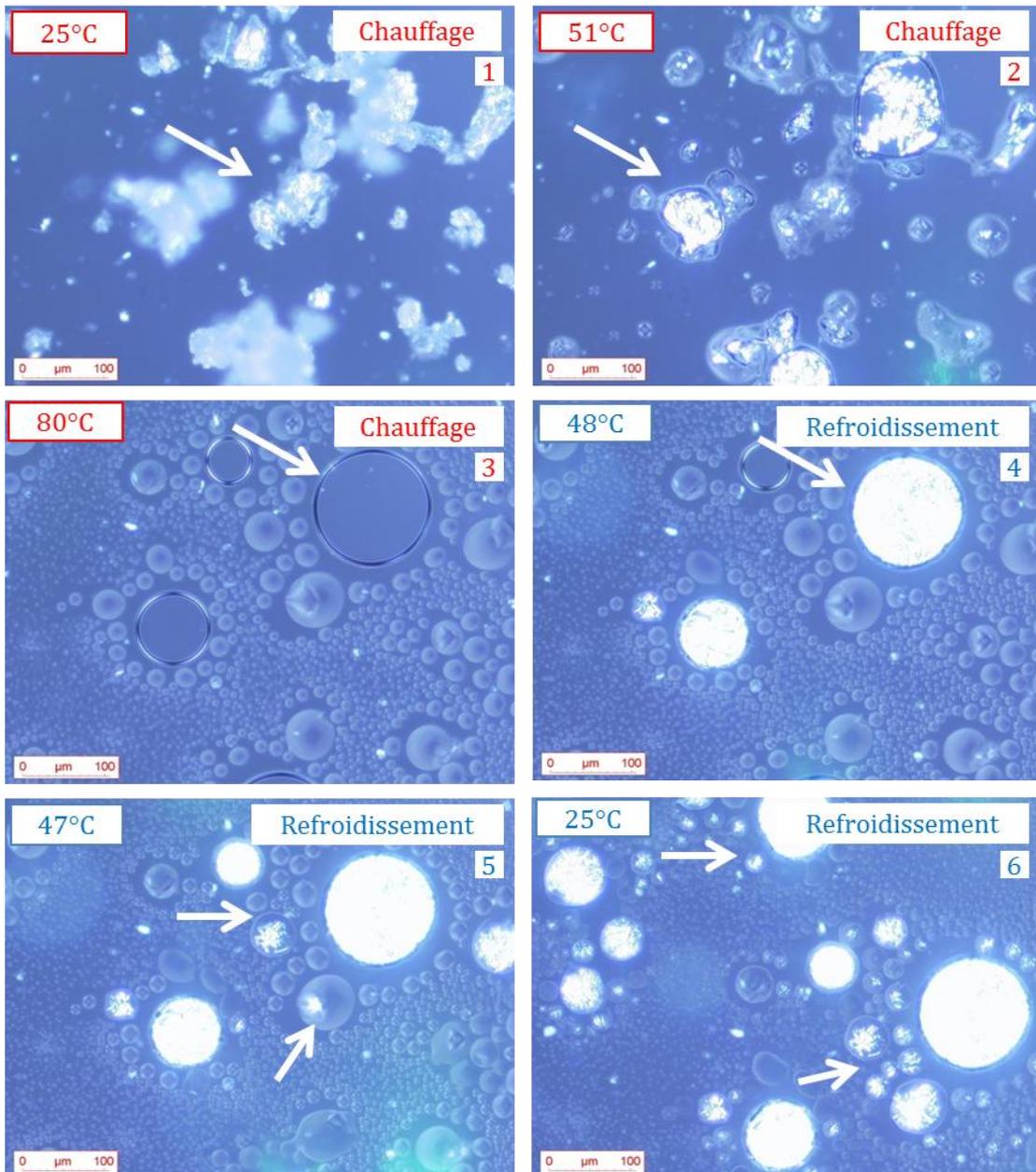


Figure 47. Observations microscopiques en lumière polarisée en fonction de la température, à l'aide d'une platine chauffante, de l'alcool C_{16/18}OH au chauffage et au refroidissement à 5°C/min.

A température ambiante, les alcools gras sont sous forme de fragments très biréfringents en raison de leur état cristallisé. Le fond bleu de l'image est dû à l'utilisation de la lumière polarisée. Les alcools commencent à fondre vers 51°C, ce qui est cohérent avec les mesures en calorimétrie. En dessous de cette température, aucun changement de biréfringence n'est observé. Après la fusion, les alcools gras liquides forment des gouttelettes entre lame et lamelle. Lors du refroidissement, la cristallisation des gouttelettes commence à 48°C. Ce sont en priorité les grosses gouttelettes qui cristallisent en raison de leur volume plus important, conduisant à une plus grande probabilité d'avoir des points de nucléation^[120,121].

2 Les alcools gras en présence d'eau

Dans la suite de ce chapitre, nous nous focalisons sur l'impact de l'hydratation des alcools gras sur leur comportement thermique.

2.1 Longueur de chaîne unique

Les alcools de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ sont analysés en suivant la préparation C) de la partie calorimétrie 1.3.1 du Chapitre II, c'est-à-dire en incorporant directement les alcools sous forme de pastilles et en ajoutant 80 wt% d'eau dans la capsule. Nous avons décidé de travailler en excès d'eau pour se rapprocher des conditions de concentrations dans les systèmes formulés. Avec de telles quantités d'eau, il est aisé d'hydrater les alcools qui ne nécessitent que 10 wt% d'eau d'après la littérature^[11]. Les thermogrammes sont présentés en Annexe 3.

2.1.1 Cas de l'alcool céthylique $C_{16}OH$

Les thermogrammes obtenus pour l'alcool $C_{16}OH$ sont présentés sur la Figure 48.

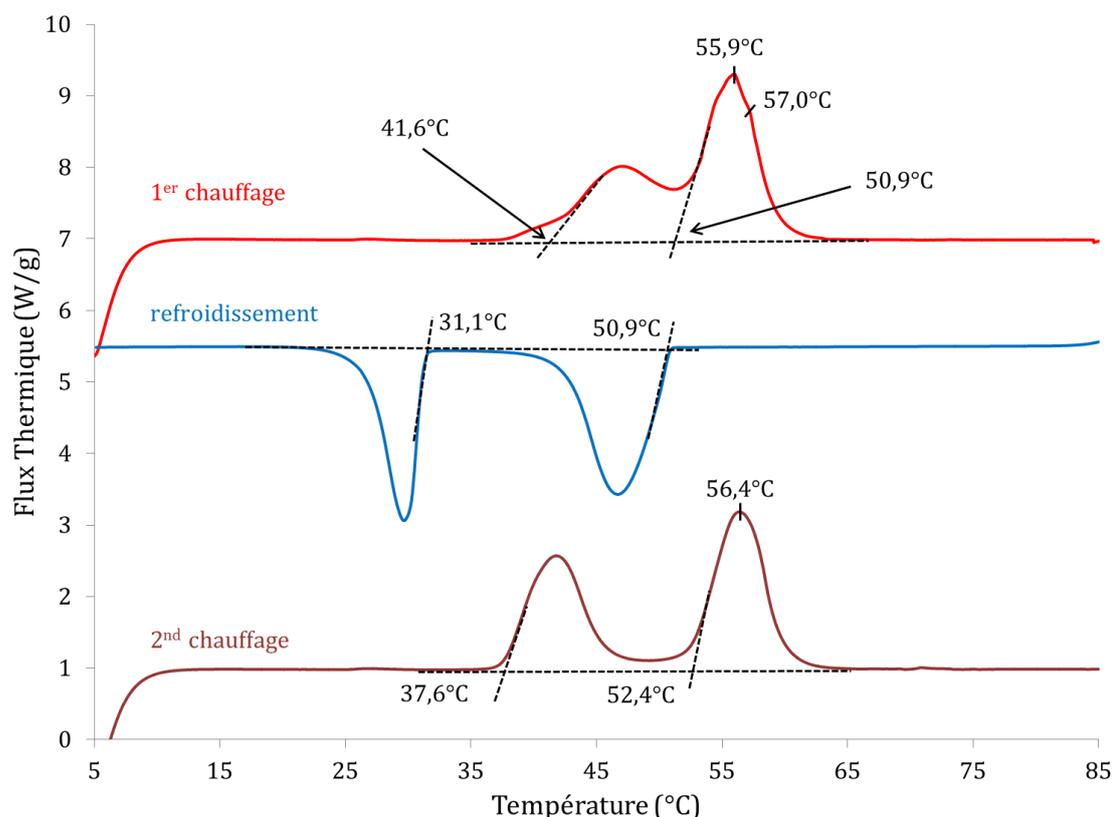


Figure 48. Thermogrammes de $C_{16}OH$ à 20 wt% massique dans l'eau à 5°C/min. Le 1^{er} et le 2nd chauffages sont en rouge. Le refroidissement est en bleu.

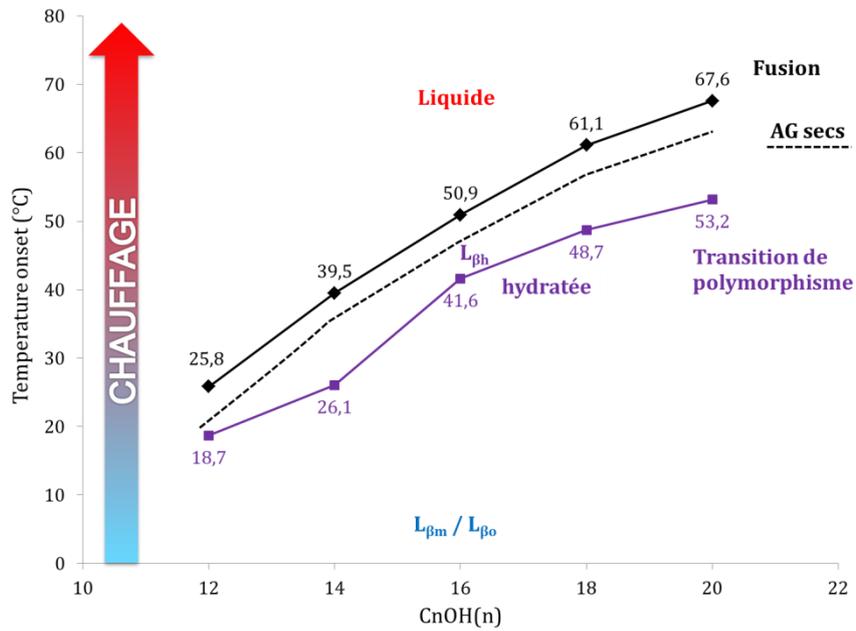
On observe au premier chauffage, la présence de deux transitions endothermiques avec des températures onset de 41,6°C et 50,9°C, contrairement à l'alcool C₁₆OH sans eau qui ne présente qu'une seule transition à 48,0°C correspondant à la superposition de la transition de polymorphisme et de fusion. Ainsi, le second pic est associé à la transition de fusion et présente une température de pic de 55,9°C avec épaulement à 57,0°C. Cette transition apparaît à plus haute température au second chauffage, avec un pic à 56,4°C, soit entre les températures observées au premier chauffage. De même, la température onset de fusion est plus élevée de 1,5°C tandis que celle de transition vers la forme L_{βh} intervient à une température moins élevée de 3,6°C que lors du premier chauffage. Contrairement au cas des alcools gras en masse, on observe donc au chauffage un dédoublement du massif endothermique, mettant en évidence la transition vers la forme L_{βh} avant le passage à l'état liquide. La forme hexagonale est hydratée^[11] et sera notée L_{βh} hydratée dans la suite.

Au refroidissement, les deux transitions précédemment observées avec les alcools gras en masse, c'est-à-dire la cristallisation en forme L_{βh}, suivie de la transition de polymorphisme vers les formes L_{βo/m} sont à nouveau présentes. La température onset de cristallisation est de 50,9°C contre 48,0°C à l'état sec et celle de transition de polymorphisme de 31,1°C contre 41,8°C précédemment. Ainsi, la présence d'eau favorise la formation de la forme L_{βh} hydratée de l'alcool C₁₆OH.

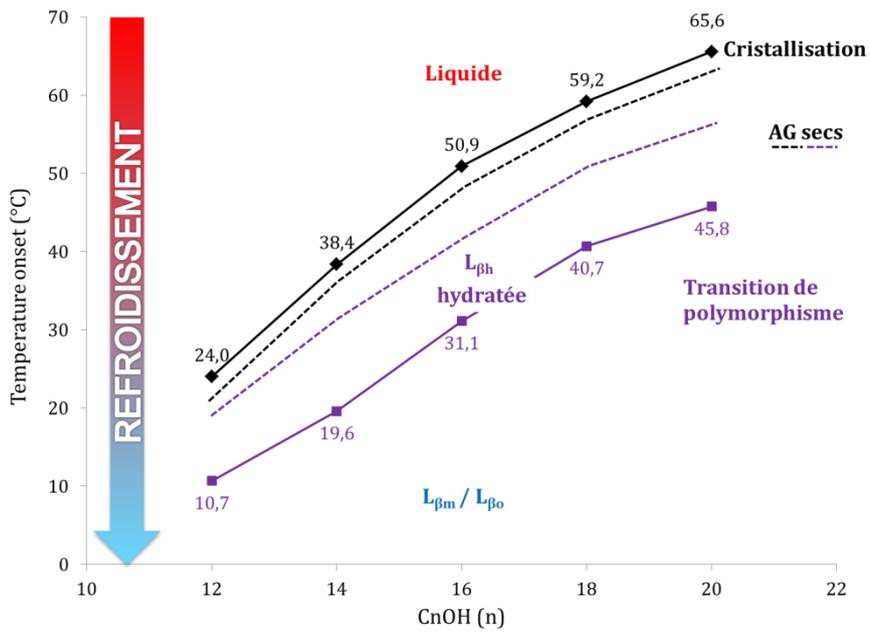
2.1.2 Les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH

La Figure 49 résume les observations pour tous les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH.

Les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH ont un comportement similaire à celui de C₁₆OH. Au premier chauffage, les alcools présentent tous une transition de polymorphisme pouvant être associée à L_{βo/m} → L_{βh} hydratée. Ainsi, cette transition est décalée vers de plus basses températures que celles des alcools gras secs. *A contrario*, la température onset de fusion de la phase L_{βh} hydratée est augmentée de 2 à 4°C en moyenne. Cette augmentation de la température de fusion des alcools hydratés est en accord avec certaines données de la littérature, présentant une augmentation de 2,5°C pour l'alcool C₁₄OH par exemple^[122]. De même, lors du refroidissement, le domaine d'existence en température de la phase L_{βh} hydratée est augmenté, impliquant une température de cristallisation plus élevée de 2°C en moyenne, et de transition de polymorphisme vers les phases L_{βo/m} plus basse de près de 10°C. En se basant sur les thermogrammes présentés en Annexe 3, on peut remarquer que les alcools C₁₂OH et C₁₄OH présentent des profils thermiques identiques au premier chauffage et au second chauffage. *A contrario*, les autres alcools de C₁₆OH à C₂₀OH ont des profils thermiques différents entre les deux chauffages, mettant en évidence une hydratation totale des alcools seulement après le premier chauffage. Ainsi, nous pouvons penser qu'à température ambiante, les alcools C₁₂OH et C₁₄OH s'hydratent rapidement, contrairement à ceux qui ont une chaîne carbonée plus longue.



A)



B)

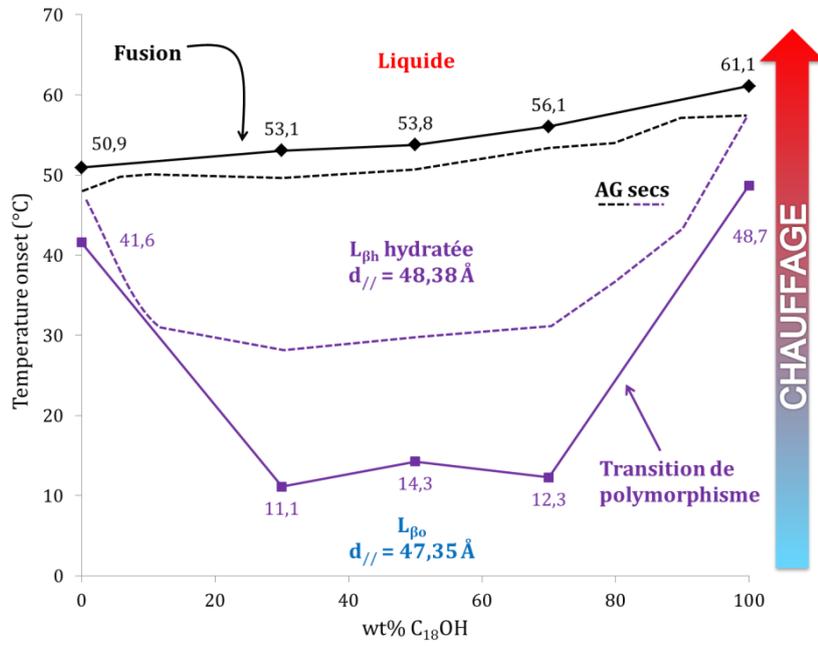
Figure 49. Températures onset et organisations latérales des alcools $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ à 20 wt% dans l'eau; A) fusion au chauffage B) cristallisation et transition de polymorphisme au refroidissement. Les traits en pointillé sont les rappels des valeurs pour les alcools gras secs.

2.2 Mélange de deux alcools gras

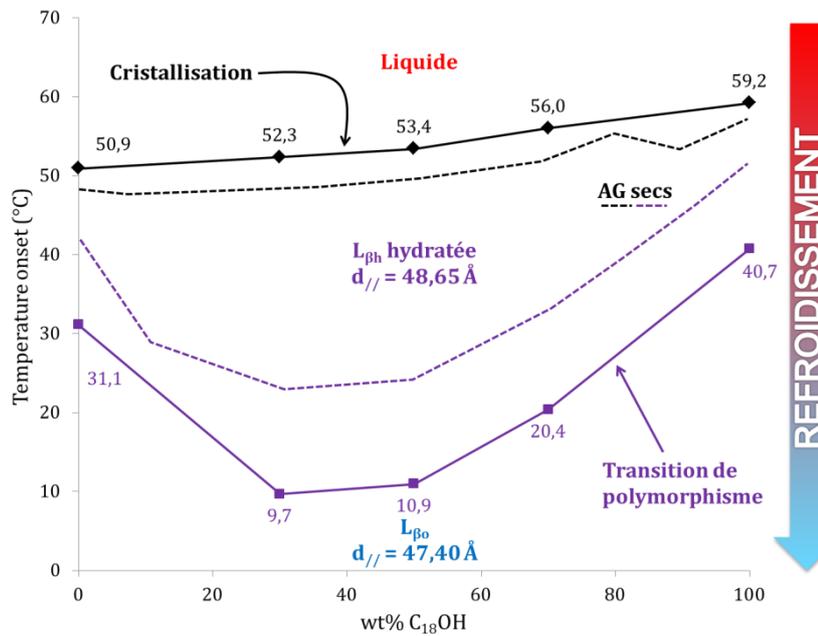
Lorsque les mélanges C₁₆OH et C₁₈OH sont en présence d'eau, le comportement thermique est également modifié et de manière similaire à celui des alcools gras. L'hydratation implique une augmentation du domaine d'existence en température de la forme L_{βh} hydratée (Figure 50). Au chauffage, la température onset de transition L_{βo/m} → L_{βh} hydratée est diminuée de plus de 10°C en moyenne et la température onset de transition de fusion est augmentée de 2 à 4°C. Les thermogrammes sont présentés en Annexe 4.

Seul le mélange à 50 / 50 a été analysé en diffraction de rayons X. Les mesures nous informent qu'à 25°C dès le contact entre les alcools gras et l'eau, les alcools gras sont déjà sous la forme L_{βh} hydratée avec une période de 48,38 Å. En effet, lors du premier chauffage en DSC, la transition vers la forme hexagonale est un pic endothermique avec un onset de 14°C. A température ambiante, le C_{16/18}OH s'hydrate rapidement. Au-delà de la température de fusion, on observe une bande diffuse vers 13,6 nm⁻¹. Au cours du refroidissement le C_{16/18}OH recristallise en forme hexagonale hydratée avec une période de 48,65 Å (contre 45,86 Å en masse). Il a été rapporté que la conséquence de l'insertion de molécules d'eau dans la zone des fonctions hydroxyles est l'augmentation de la période des bicouches ($d_{//}$) d'alcools gras de ~ 2,5 Å^[12,123]. En comparaison, le diamètre moyen d'une molécule d'eau est généralement assimilé à 2,78 Å^[13]. Nos mesures définissent un écart de 2,79 Å qui est très proche de la taille d'une molécule d'eau entre deux têtes polaires placées face à face.

A 10°C, température en dessous de la transition de polymorphisme, le diffractogramme présente une structure lamellaire avec une période de 47,40 Å et une organisation latérale orthorhombique (pics à 15,71 et 17,23 nm⁻¹ en WAXS). Cependant, nous avons vu précédemment que les organisations orthorhombiques présentent des périodes légèrement plus élevées que les organisations hexagonales pour les alcools gras en masse. La période mesurée de 47,40 Å est très proche de celle observée en masse. Nous supposons ainsi que la forme orthorhombique n'est pas hydratée et seule la forme L_{βh}, permettant la rotation de ses chaînes aliphatiques sur leur axe peut incorporer de l'eau dans sa structure^[122]. Ainsi, les transitions solide-solide : L_{βm/o} ⇌ L_{βh} hydratée observées à basses températures sont des transitions de pseudo-polymorphisme car la composition des feuillettes d'alcools gras change en incorporant des molécules d'eau dans la zone des têtes hydroxyles^[124,125].



A)



B)

Figure 50. Variation des températures onset de fusion / cristallisation et de transition, pour différents ratios de C₁₆OH et de C₁₈OH à 20 wt% dans l'eau A) au 1^{er} chauffage, B) au refroidissement. Remarque: à basse température, seule la forme orthorhombique a été constatée pour le mélange 50/50. Faute d'avoir étudié tous les mélanges en DRX, nous ne pouvons pas préciser la zone d'existence de L_{βm}.

2.3 Observations microscopiques sur C_{16/18}OH dans l'eau

La caractérisation en microscopie à platine chauffante du mélange C_{16/18}OH (50 / 50) dans l'eau est faite suivant le protocole thermique décrit dans le Chapitre II. La cinétique est de 5°C/min, comparable au protocole en DSC. La Figure 51 présente les observations.

A température ambiante, les alcools gras sont sous forme de fragments très biréfringents car cristallisés. Le fond bleu de l'image est dû à l'utilisation de la lumière polarisée.

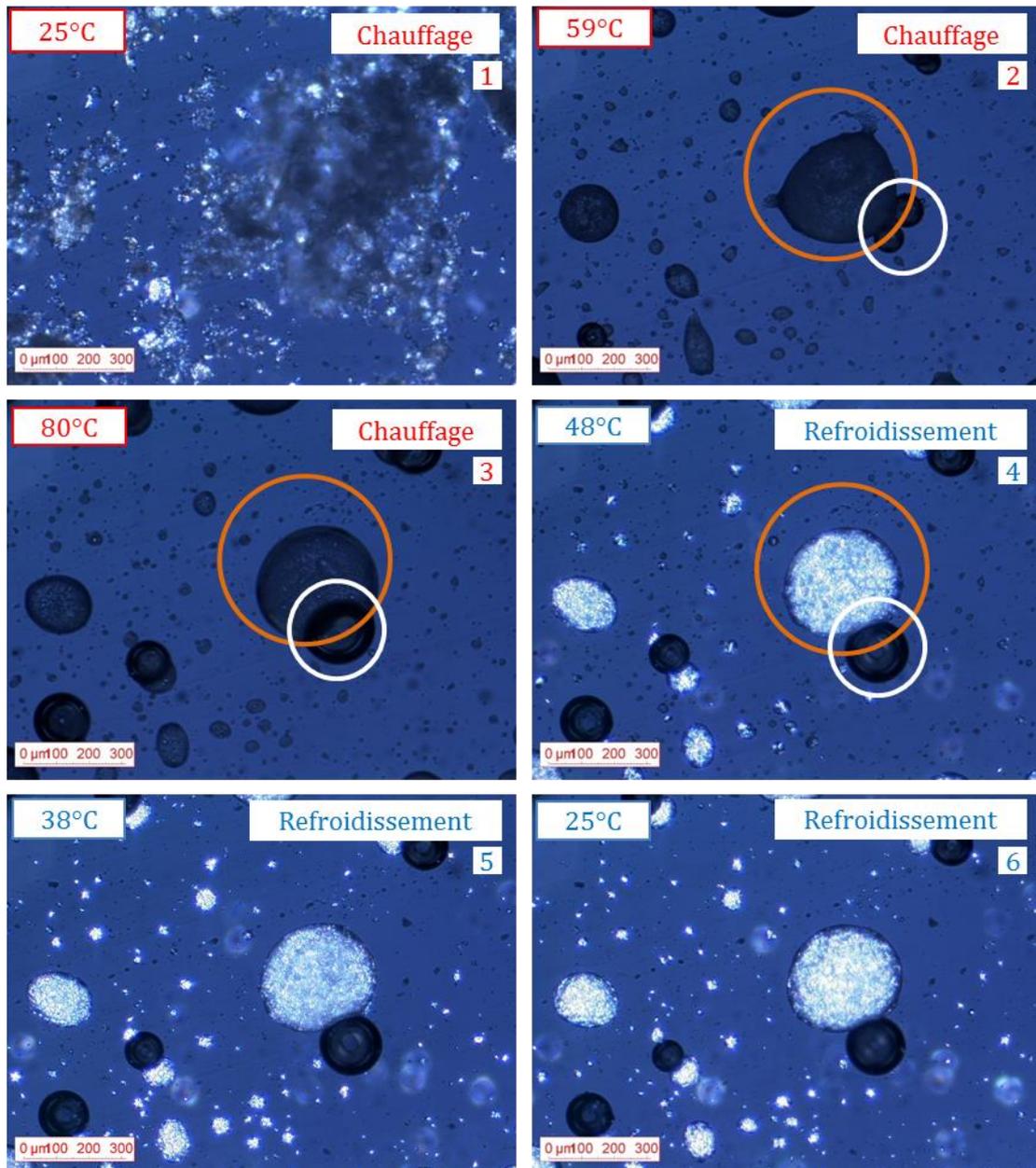


Figure 51. Observations en microscopie lumière polarisée et platine chauffante de l'alcool $C_{16/18}OH$ dans l'eau au chauffage et au refroidissement. A titre d'exemple, une gouttelette d'alcool gras est entourée en orange et une bulle entourée en blanc.

Les alcools fondent à $59^{\circ}C$, soit $8^{\circ}C$ de plus que lors des observations avec $C_{16/18}OH$ en masse. Après la fusion, les alcools gras sont en gouttelettes dispersées dans l'eau. Nous n'observons pas de coalescence car les gouttelettes sont suffisamment espacées. Certaines gouttelettes présentent à leur périphérie des bulles, ces dernières sont le fruit de l'air inclus dans les fragments d'alcools gras. Etant piégées, les bulles se stabilisent à l'interface eau / $C_{16/18}OH$ fondu. Au refroidissement, les premiers cristaux apparaissent à $48^{\circ}C$. Ce sont en priorité les grosses gouttelettes qui cristallisent en raison de leur volume plus important, conduisant à une plus grande probabilité d'avoir des points de nucléation^[120,121]. Les plus petites gouttelettes cristallisent à des températures légèrement inférieures.

3 Conclusion du chapitre

Les mesures en calorimétrie et diffraction de rayon X sont de précieuses informations pour décrire les transitions subies par les alcools gras, lors du chauffage jusqu'à une température permettant leur fusion et lors du refroidissement pour leur cristallisation. Les alcools de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ ont une structure lamellaire orthorhombique ou / et monoclinique à température ambiante. Les chaînes les plus courtes ont tendance à s'organiser de manière orthorhombique, tandis que les plus longues favorisent la forme monoclinique. Lorsque la température est augmentée, un pic endothermique unique correspondant à la superposition d'une transition de phase vers $L_{\beta h}$ et d'une fusion des alcools gras est observé. La température de fusion ainsi que l'enthalpie de fusion sont logiquement fonction de la longueur de chaîne des alcools. Lors du refroidissement, deux transitions exothermiques sont observées. La première est la cristallisation sous la forme $L_{\beta h}$, suivie d'une transition de polymorphisme vers les formes $L_{\beta o}$ et / ou $L_{\beta m}$. Les périodes des formes $L_{\beta h}$ et $L_{\beta o}$ sont similaires car les chaînes d'alcools sont perpendiculaires au plan formé par les têtes hydroxyles. Pour la forme $L_{\beta m}$, les chaînes sont inclinées avec un angle de tilt de $56^\circ C$, conduisant à une diminution de la période des feuillettes d'alcools gras.

Pour le mélange des alcools $C_{16}OH + C_{18}OH$, on observe un dédoublement du pic endothermique au chauffage correspondant à la séparation des deux transitions. Le domaine d'existence en température de la forme $L_{\beta h}$ est augmenté. La présence de chaînes de deux longueurs différentes favorise une organisation latérale hexagonale, particulièrement pour le ratio 70/30 en $C_{16}OH/C_{18}OH$, avec une gamme de températures d'environ $20^\circ C$. Dans le cas du mélange 50/50 et à basse température, seule la forme orthorhombique est observée. Les études en microscopie à platine chauffante ne permettent pas de mettre en évidence les transitions de polymorphisme mais corroborent les observations de la fusion et de la cristallisation des alcools gras.

L'étude sur la variabilité des lots d'alcools gras $C_{16/18}OH$ et sur la répétabilité des mesures en DSC permet aussi d'affirmer qu'il est possible de changer les lots lors des fabrications des dispersions, car peu de différences ont été observées.

L'ajout d'eau aux alcools gras modifie les observations en raison du phénomène d'hydratation. En effet, pour les chaînes de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ nous avons observé deux transitions correspondant à une transition $L_{\beta m/o} \rightarrow L_{\beta h}$ hydratée suivie de la fusion de $L_{\beta h}$ hydratée en augmentant la température. Dans le cas des chaînes courtes telles que $C_{12}OH$ et $C_{14}OH$, il semble que l'hydratation prend place rapidement lors de la préparation de l'échantillon, en raison de l'abaissement de la température de transition vers la phase hexagonale. L'eau permet d'augmenter le domaine d'existence en température de la forme hexagonale, sous sa forme hydratée pouvant atteindre $10^\circ C$.

Dans le cas des mélanges $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ cette augmentation de domaine d'existence en température de la forme hexagonale peut atteindre $16^{\circ}C$. Les mesures de diffractions de rayons X attestent d'une augmentation de la période de cette forme hexagonale en présence d'eau passant de $45,86 \text{ \AA}$ (AG en masse) à $48,65 \text{ \AA}$ pour la forme hydratée. Ceci correspond à l'insertion d'eau entre les feuillettes lipidiques au niveau des têtes hydroxyles. Les formes $L_{\beta m/o}$ ne sont pas hydratées en présence d'eau, seule la forme $L_{\beta h}$, permettant la rotation de ses chaînes aliphatiques sur leur axe peut incorporer de l'eau dans sa structure^[122]. Ainsi, les transitions solide-solide : $L_{\beta m/o} \rightleftharpoons L_{\beta h}$ hydratée observées aux basses températures sont des transitions de pseudo-polymorphisme car la composition des alcools gras change avec l'incorporation de molécule d'eau dans la zone des têtes hydroxyles^[124,125]. La Figure 52 synthétise les résultats pour les principaux alcools d'intérêt.

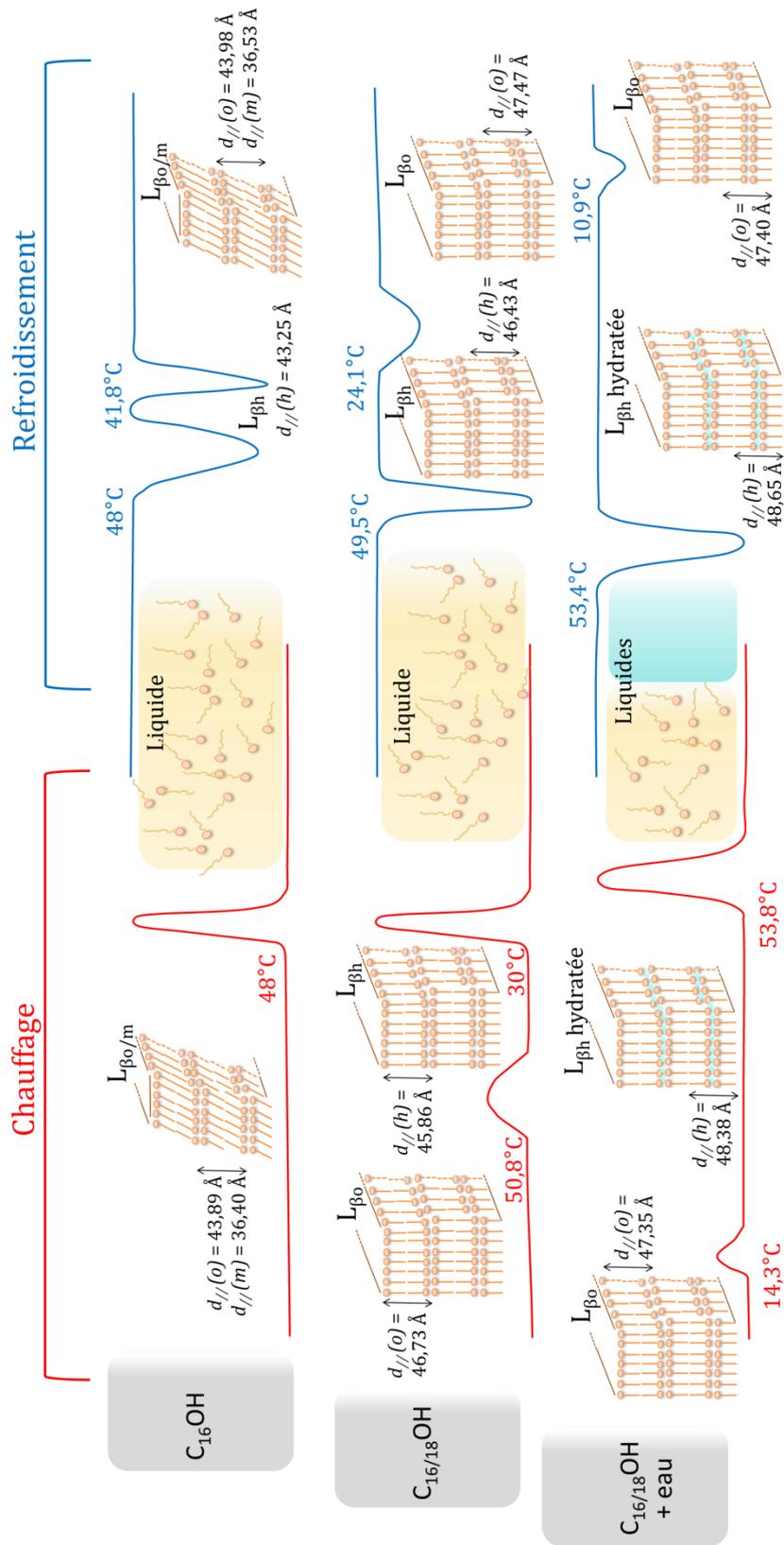


Figure 52. Schéma de synthèse pour les alcools C₁₆OH et le mélange C_{16/18}OH (50/50) sec et hydraté. Les données de températures sont des températures onset et les périodes des structures lamellaires sont précisées. L'axe des abscisses représente le temps.

CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DES PROPRIÉTÉS D'ORGANISATION DES ALCOOLS GRAS

Dans ce chapitre nous tentons de comprendre le comportement des alcools gras lorsqu'ils sont en présence d'une solution de tensioactif cationique et que des variations de température sont opérées. Pour ce faire, nous avons réalisé un suivi *in situ* dans les appareillages analytiques de DSC, DRX et de microscopie. Les observations sont réalisées sur des échantillons plus ou moins hétérogènes mimant les conditions de mélange au début d'un procédé de fabrication. Ces résultats sont confrontés à ceux obtenus avec des échantillons d'alcools gras préalablement dispersés dans l'eau et se présentant sous la forme de crème.

1 Comportement de l'alcool $C_{16/18}OH$

Dans cette première partie nous décrivons le comportement de l'alcool $C_{16/18}OH$ en présence d'une solution de chlorure de cetyl triméthyl ammonium ($C_{16}TAC$).

1.1 Evolution structurelle de systèmes concentrés

1.1.1 Préparation des échantillons et observations calorimétriques

Pour mettre en évidence les différentes transitions que peut subir un mélange $C_{16/18}OH + C_{16}TAC + eau$, nous avons réalisé trois échantillons suivant des modes de préparation différents (Figure 53).

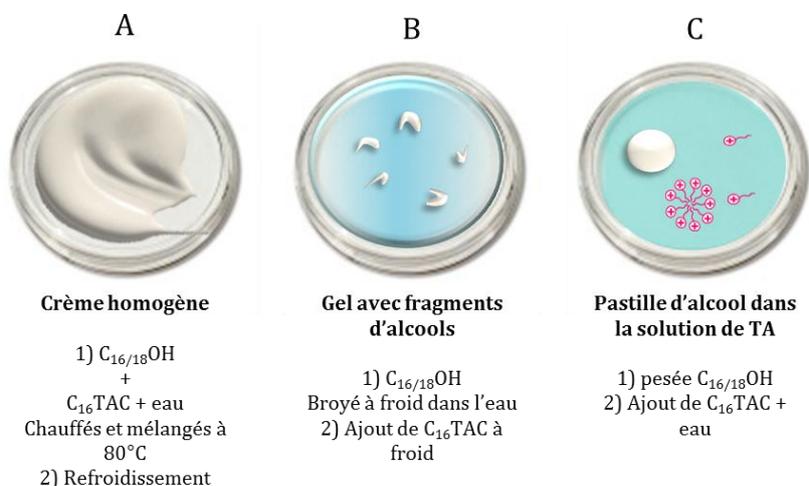


Figure 53. Explication schématique des modes de préparation des échantillons A, B et C.

Leur composition est identique avec 20 wt% en $C_{16/18}OH$, 6 wt% en $C_{16}TAC$ et 74 wt% en eau. Le ratio molaire AG / TA est de 4,2. La concentration en tensioactif est plus élevée que la CMC ($C_{16}TAC$) $\sim 0,42$ wt%.

L'échantillon A est préparé en mélangeant initialement toutes les matières premières dans un flacon. Le mélange est agité avec un barreau aimanté tout en augmentant la température jusqu'à $80^{\circ}C$ dans un bain-marie. Après 5 min à $80^{\circ}C$, le flacon est sorti du bain-marie et est laissé refroidir jusqu'à température ambiante, toujours sous agitation. Cet échantillon a l'apparence d'une crème blanche homogène ayant la consistance d'un beurre très compact qui ne s'écoule pas. Une journée s'est écoulée entre la préparation et la mesure.

L'échantillon B est préparé, dans un premier temps en broyant les alcools $C_{16/18}OH$ dans l'eau à température ambiante, à l'aide d'un rotor-stator (Polytron®). La distribution de taille des fragments est très polydisperse et s'étale de $0,5 \mu m$ à $900 \mu m$. Ensuite une solution concentrée de $C_{16}TAC$ est ajoutée à ce mélange. Cet échantillon a l'apparence d'un gel translucide avec la présence de fragments blancs. Le temps écoulé entre la préparation et la mesure est d'environ une heure.

L'échantillon C est préparé en déposant une pastille d'alcool $C_{16/18}OH$ d'environ 3 mm de diamètre directement dans la capsule de DSC. Une solution de $C_{16}TAC$ est ajoutée et immerge la pastille d'alcool gras. Le temps écoulé entre la préparation et la mesure est d'environ une heure.

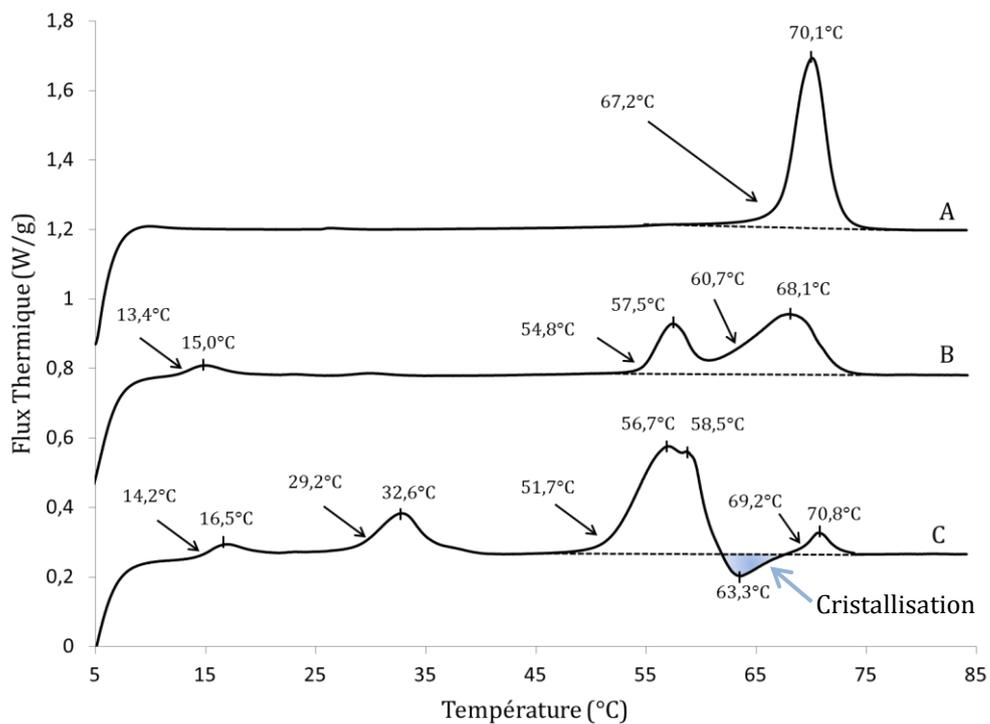


Figure 54. Comportement thermique au chauffage des trois échantillons A) B) et C), de 5 à $85^{\circ}C$ à $5^{\circ}C/min$.

Les trois échantillons présentent des comportements thermiques différents lors de l'étape de chauffage, mais avec certaines similitudes (Figure 54). Les trois sous-parties faisant suite à ce résultat tentent d'expliquer les différents profils thermiques observés entre les trois échantillons. Les échantillons A) et B) sont caractérisés par des mesures de SAXS et de WAXS à des températures d'intérêt.

1.1.2 Evolution au chauffage de l'échantillon A) : crème homogène

Dans le cas de l'échantillon obtenu avec le mode de préparation A), le thermogramme A) de chauffage de la Figure 54 présente une transition endothermique unique ayant des températures onset et de pic de 67,2°C et 70,1°C respectivement. Pour identifier la nature de cette transition, nous avons effectué des mesures de diffusion de rayons X de part et d'autre de cette transition (Figure 55).

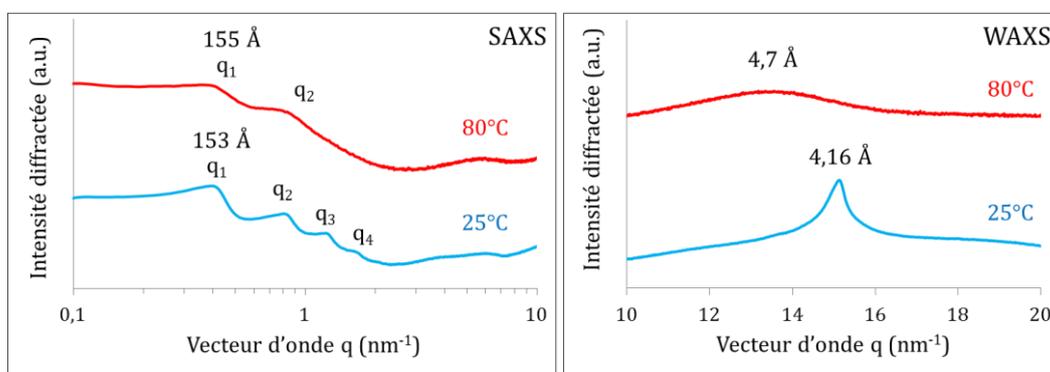


Figure 55. Diffractogrammes de l'échantillon A) à 25°C et à 80°C, en SAXS et en WAXS, montage SAXSpace, utilisé avec la collimation ligne.

A 25°C, on observe en SAXS un pic majoritaire à $0,410 \text{ nm}^{-1}$ (q_1) suivi de trois harmoniques (q_n) à $0,814$; $1,250$ et $1,660 \text{ nm}^{-1}$. La position des pics est caractéristique d'une phase lamellaire gonflée (ratio 1 : 2 : 3 : 4 entre l'ordre 1 et ses harmoniques) avec une période calculée à partir de la position du pic majoritaire de 153 Å . En WAXS, un pic unique est observé à $15,1 \text{ nm}^{-1}$ ($4,16 \text{ Å}$), caractéristique d'une organisation hexagonale cristallisée. Ainsi, à 25°C, le mélange se présente sous la forme d'une phase lamellaire cristallisée $L_{\beta h}$ gonflée.

A 80°C, on observe en SAXS un pic majoritaire à $0,405 \text{ nm}^{-1}$ (q_1) suivi d'une harmonique (q_2) et $0,800 \text{ nm}^{-1}$. La position des pics est caractéristique d'une phase lamellaire ayant une période de 155 Å . En WAXS, aucun pic n'est présent mais on peut observer une bande diffuse à $13,4 \text{ nm}^{-1}$ ($\sim 4,7 \text{ Å}$). La bande diffuse est caractéristique d'un état liquide et de l'absence d'organisation à courte distance entre les molécules présentes. Par conséquent, la structure à 80°C correspond à une phase lamellaire gonflée mais fluide L_{α} . Cette phase lamellaire fluide est similaire aux phases L_{α} obtenues pour les solutions aqueuses de tensioactifs présentées dans la partie 2.2.2 du Chapitre I. Ce résultat semble logique car certains mélanges d'alcools gras liquides à température ambiante forment ce type de phases L_{α} en présence d'eau et de tensioactifs cationiques. C'est le cas de mélanges avec du bromure de cetyl triméthyl ammonium ($C_{16}\text{TAB}$) en présence d'alcool benzylique^[126] et d'hexanol^[127] ($C_6\text{OH}$). Aussi il a

été rapporté qu'un mélange d'alcool béhénique ($C_{22}OH$) et de méthyl stearoyl taurate ($C_{18}MT$) en présence d'eau est sous forme $L_{\beta h}$ gonflée à $25^{\circ}C$. Mais à $80^{\circ}C$, les auteurs ont observé la fusion des chaînes carbonées pour obtenir une phase fluide gonflée L_{α} ^[34], en accord avec nos observations.

Ainsi, la transition observée en calorimétrie est une transition de fusion des chaînes aliphatiques des molécules présentes dans la structure : $L_{\beta h}$ gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. Les transitions subies par l'échantillon A) sont présentées schématiquement dans la Figure 56.

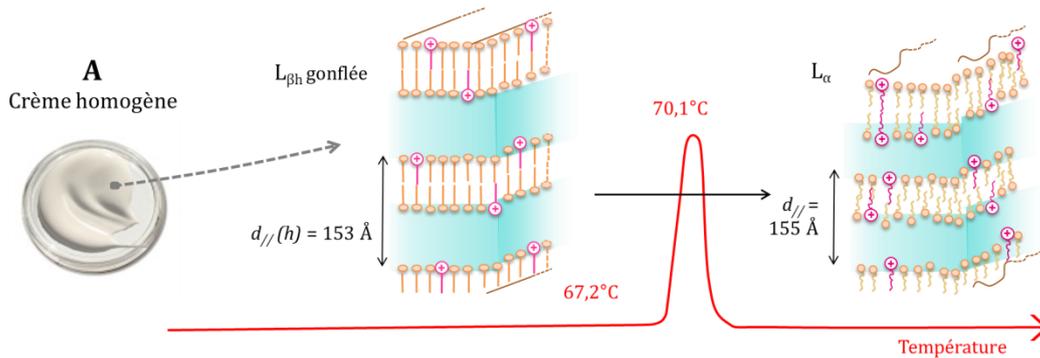


Figure 56. Transition observée lors du chauffage de l'échantillon A).

La présence de lamelles gonflées au sein de la structure de la crème est aussi confirmée par des observations en cryo-microscopie électronique à balayage (Figure 57).

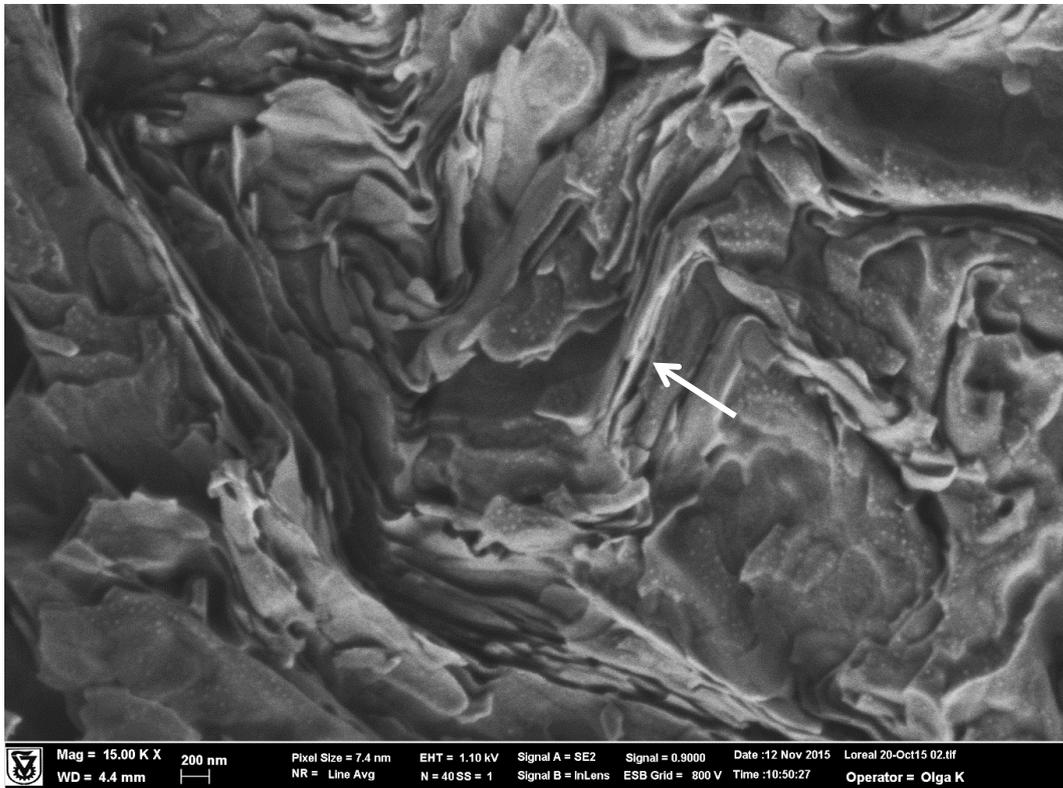


Figure 57. Photos de cryo-microscopiques électroniques à balayage du mélange préparé selon le mode de préparation A).

1.1.3 Evolution au chauffage de l'échantillon B) : gel avec fragments d'alcools

Le thermogramme de l'échantillon B) présente trois transitions endothermiques. Une première est observée avec une température onset de 13,4°C et une température de pic de 15,0°C. Cette transition à basse température semble être caractéristique des transitions $L_{\beta_0} \rightarrow L_{\beta_h}$ hydratée de l'alcool $C_{16/18}OH$ à 14,3°C, observées sur la Figure 50 A) du Chapitre III. La deuxième transition a une température onset de 54,8°C et de pic de 57,5°C. Cette transition pourrait correspondre à la fusion des alcools hydratés présents dans le mélange. Elle apparaît sensiblement aux mêmes températures que la transition de fusion de l'alcool $C_{16/18}OH$ en forme L_{β_h} hydratée vers 53,8°C, observée dans la Figure 50 A) du Chapitre III. La dernière transition observée avec une température onset de 60,7°C et une température de pic de 68,1°C, pourrait logiquement correspondre à la transition de fusion des chaînes aliphatiques d'alcool $C_{16/18}OH$ L_{β_h} gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. Afin d'identifier ces transitions, nous avons réalisé des mesures de diffusion de rayons X à 25 et 60°C pour être de part et d'autre de la seconde transition (Figure 58).

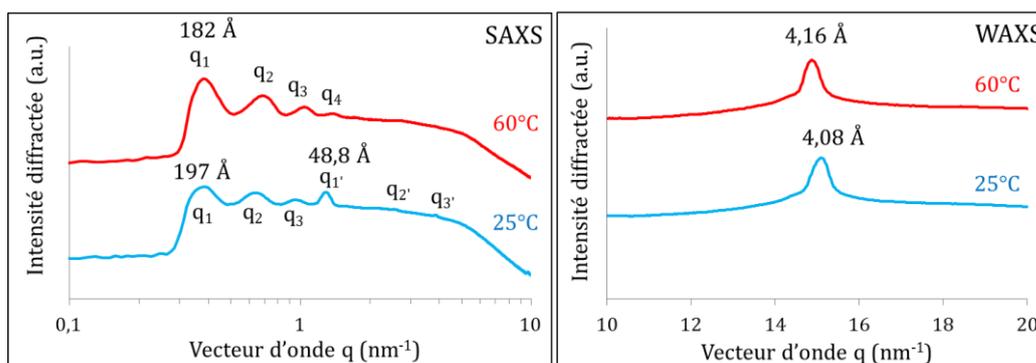


Figure 58. Diffractogrammes de l'échantillon B) à 25°C et à 60°C, en SAXS et en WAXS.

A 25°C, deux phases lamellaires coexistent, caractérisées par leurs pics principaux q_1 et $q_{1'}$ à 197 Å et 48,8 Å et sont suivies de leurs harmoniques respectives. En WAXS, le diffractogramme présente un pic unique à 15,4 nm⁻¹ (4,08 Å). La position de ce pic unique est caractéristique d'une forme L_{β_h} hydratée comme observée dans le cas de l'alcool $C_{16/18}OH$ hydraté de la partie 2.2 du Chapitre III. Ces résultats montrent que l'alcool $C_{16/18}OH$ s'hydrate rapidement en présence d'eau sous forme L_{β_h} hydratée, avec une période de 48,8 Å. De façon plus surprenante, on observe l'insertion du tensioactif $C_{16}TAC$ à température ambiante pour former une structure L_{β_h} gonflée ayant une période de 197 Å. Ainsi, les alcools gras préalablement broyés dans l'eau semblent gonfler rapidement en présence de $C_{16}TAC$. Nous expliquons plus précisément ce phénomène dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le diffractogramme en SAXS réalisé à 60°C ne présente qu'une seule phase lamellaire avec un pic principal à 182 Å. En WAXS, on retrouve un pic unique à 15,1 nm⁻¹ (4,16 Å) caractéristique d'une phase lamellaire hexagonale L_{β_h} . On observe ainsi la disparition des pics de diffraction correspondant à la structure L_{β_h} hydratée de l'alcool $C_{16/18}OH$. Par

conséquent, la seconde transition endothermique à 54,8°C correspond à la fusion des alcools gras hydratés.

La période de cette phase lamellaire est légèrement plus faible que celle observée à 25°C. Il est possible que cette variation fasse suite à la fusion des alcools hydratés. Une fois liquide, les alcools gras pourraient probablement s'assembler avec les molécules de C₁₆TAC pour former aussi la phase lamellaire L_{βh} gonflée. Le ratio molaire AG / TA au sein des lamelles gonflées à froid est donc susceptible d'être modifié lors de cette étape. Il est aussi à noter que les deux pics majoritaires observés en SAXS à 25°C et 60°C, sont larges et laissent supposer une très large distribution de périodes. La formation de nouvelles lamelles gonflées à partir des alcools fondus implique une insertion d'eau dans la structure. Il est possible que l'eau précédemment présente dans la phase lamellaire gonflée à 197 Å se réorganise dans l'échantillon pour obtenir une phase légèrement moins gonflée à 182 Å. Néanmoins, l'échantillon n'étant pas sous agitation, une grande partie de l'alcool C_{16/18}OH fondu reste sous forme liquide et n'est pas intégrée à la structure lamellaire.

La dernière transition endothermique en DSC correspond logiquement à la fusion des chaînes aliphatiques de la phase L_{βh} gonflée en phase L_α comme pour la fabrication A), malgré un léger décalage en température. En effet, le pic de fusion vers la forme L_α étant élargi suite à la fusion des alcools C_{16/18}OH hydratés, la température onset est mesurée à 60,7°C vs. 67,2°C et celle de pic est de 68,1°C vs. 70,1°C pour l'échantillon A). Cette différence a déjà été rapportée dans le cas d'un mélange d'alcool C₁₆OH (5 wt%) en présence de C₁₆TAC (2,3 wt%) et d'eau, pour un ratio molaire AG / TA = 3. Le pic de fusion de la phase lamellaire L_{βh} gonflée obtenue par un procédé similaire au procédé B) est de 67°C contre 69°C pour la phase lamellaire L_{βh} gonflée obtenue par un procédé similaire au procédé A). Cette légère différence provient probablement d'une différence de quantité d'eau dans les lamelles^[68].

L'analyse du second chauffage en DSC de l'échantillon B) nous informe sur le devenir des alcools fondus après la seconde transition endothermique (Figure 59). On observe aisément une diminution de l'amplitude du pic de fusion des alcools L_{βh} hydratés, au profit des alcools L_{βh} gonflés. De surcroît, le pic de transition de la forme L_{βo} → L_{βh} à 15,0°C puis 14,6°C baisse aussi en amplitude, corroborant nos hypothèses. Par ailleurs, après un chauffage jusqu'à 85°C, la température du pic de fusion des alcools L_{βh} gonflés passe de 68,1°C à 69,0°C, comme observée dans la littérature^[68], et se rapproche de la valeur déterminée pour la préparation A).

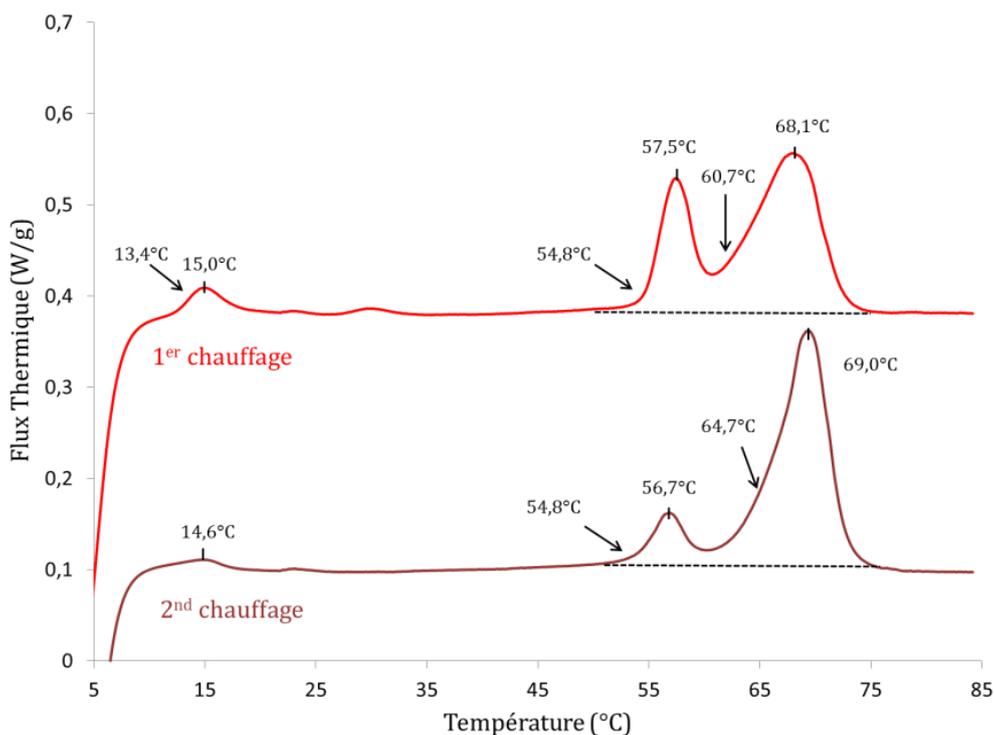


Figure 59. Thermogramme au premier et second chauffages de la préparation B) à 5°C/min.

L'ensemble des transitions que nous avons identifiées sont représentées schématiquement sur la Figure 60.

Deux types de structure sont présents à 25°C, les fragments d'alcools et la phase gélifiée. Les fragments sont les alcools gras hydratés à 48,8 Å et la phase gélifiée est constituée d'alcools gras déjà gonflés par le tensioactif à 197 Å et incorporant de larges feuillet aqueux dans leur structure. En dessous de 15°C, les alcools gras hydratés subissent une transition de phase vers leur forme orthorhombique. *A contrario*, lorsque la température est augmentée jusqu'à 54,8°C, les alcools gras hydratés commencent à fondre. Suite à cette transition, l'auto-organisation des alcools avec le tensioactif en phase lamellaire gonflée est légèrement modifiée. A partir de 60,7°C, la fusion des chaînes aliphatiques de la phase lamellaire gonflée commence, laissant place à une phase lamellaire fluide L_{α} .

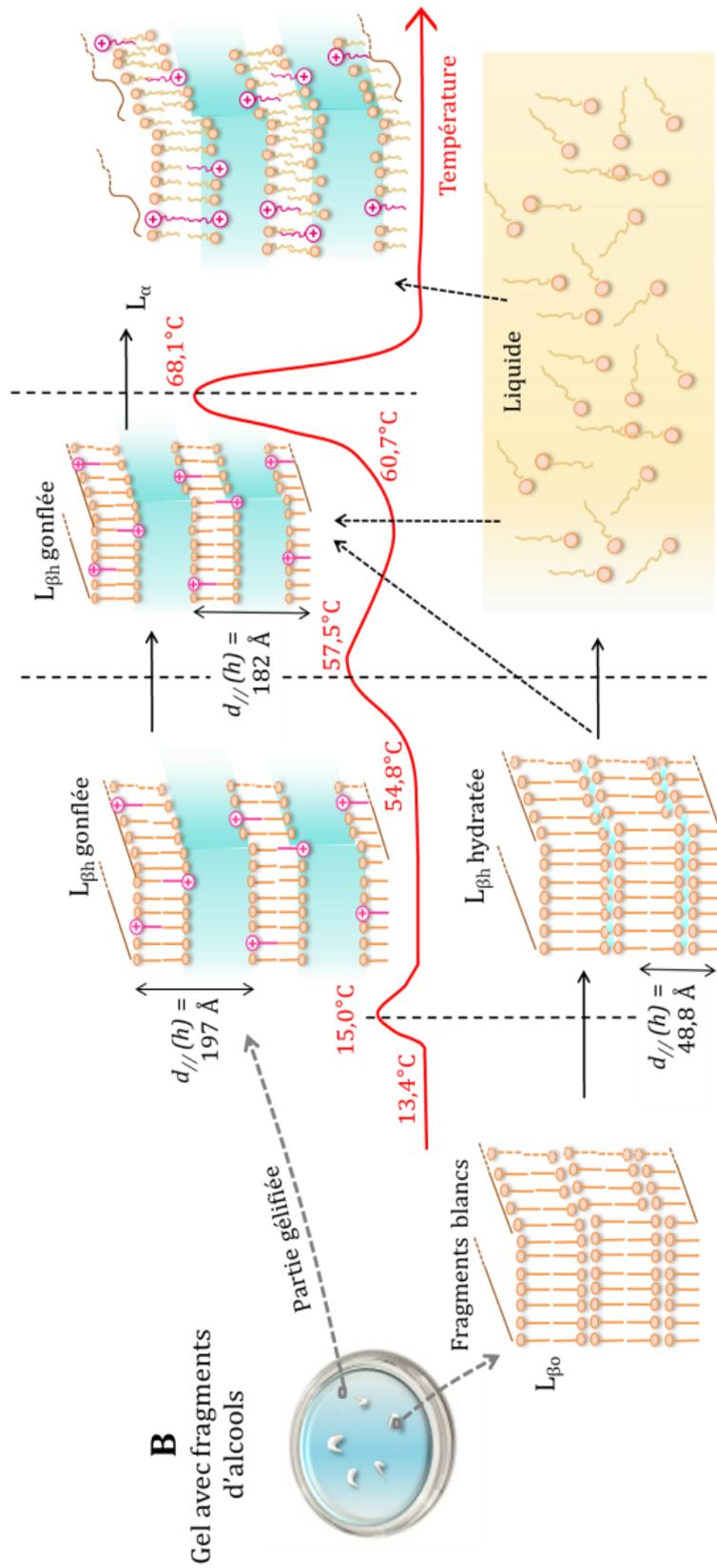


Figure 60. Transitions observées lors du chauffage de l'échantillon B).

1.1.4 Evolution de l'échantillon C) pastille d'alcool dans la solution de TA au chauffage

Pour la préparation C), nous ne disposons pas de données de diffusion de rayons X car la cellule de l'appareillage n'est pas adaptée pour y intégrer une pastille d'alcool gras. Cependant, les précédentes observations nous aident à identifier les transitions observées.

Sur le thermogramme C) de la Figure 54, on observe à basse température, deux transitions endothermiques ayant des températures de pics à 16,5 et 32,6°C. Ces transitions correspondent respectivement aux transitions $L_{\beta_0} \rightarrow L_{\beta_h}$ hydratée et $L_{\beta_0} \rightarrow L_{\beta_h}$. Ces deux transitions sont suivies d'un massif endothermique ayant une température onset de 51,7°C, de pic de 56,7°C ainsi qu'un épaulement à 58,5°C. Nous avons vu dans la partie 2.2. du Chapitre III que ces températures correspondent aux fusions successives des phases L_{β_h} et L_{β_h} hydratée. Ces fusions sont suivies d'un pic exothermique inhabituel à 63,3°C au chauffage, puis d'une transition endothermique ayant des températures onset et de pic de 69,2 et 70,8°C. A notre connaissance, cette transition exothermique n'a jamais été observée auparavant sur ce type de compositions. La dernière transition endothermique correspondrait logiquement à une transition L_{β_h} gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. Ainsi, nous pensons que la transition exothermique observée à 63,3°C correspond à la cristallisation de la phase L_{β_h} gonflée. L'enchaînement de la transition de fusion des alcools gras hydratés avec la cristallisation en phase L_{β_h} gonflée, suppose que la cristallisation s'opère en même temps que la fusion. L'analyse du second chauffage en DSC de l'échantillon C) nous informe sur le devenir des alcools fondus après la seconde transition endothermique (Figure 61).

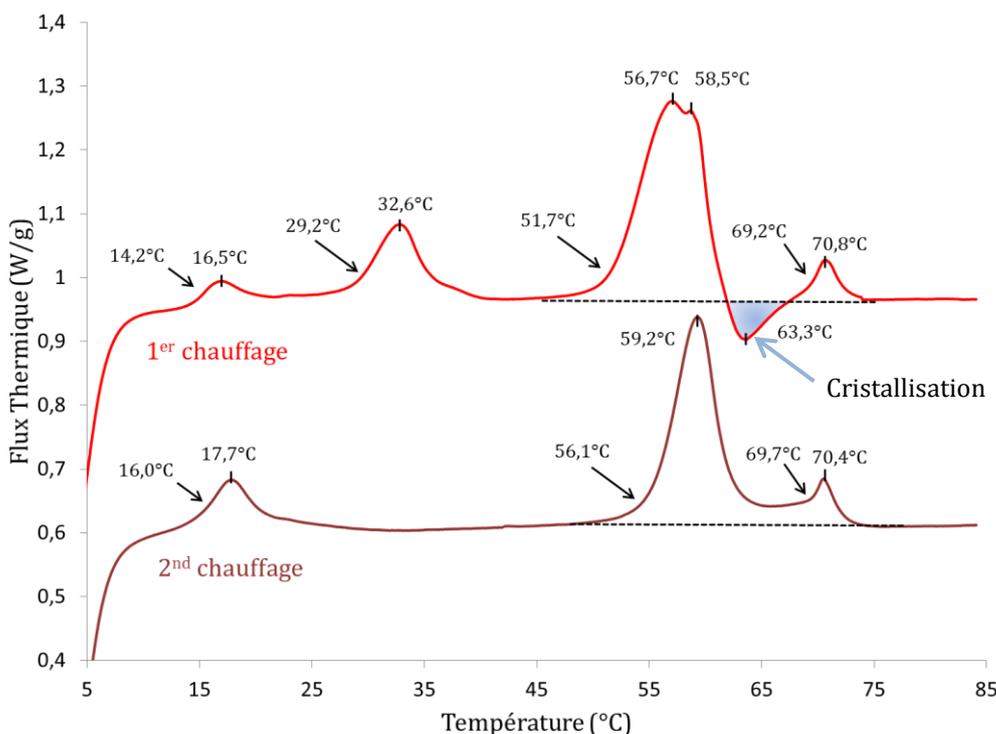
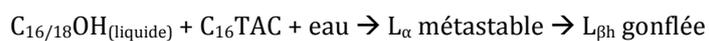


Figure 61. Thermogramme au premier et second chauffages de la préparation C) à 5°C/min.

Lors du second chauffage, on note la disparition de la signature des alcools gras en masse (32,6 & 56,7°C), et on observe les transitions caractéristiques des alcools en forme $L_{\beta h}$ hydratée telle que la transition $L_{\beta o} \rightarrow L_{\beta h}$ hydratée à 16,0°C et la fusion de la forme $L_{\beta h}$ hydratée à 56,1°C. Contrairement au premier chauffage, la transition exothermique n'est plus observée. De surcroît, le pic endothermique de fusion vers la forme L_{α} a sensiblement la même amplitude que lors du premier chauffage et est à une température similaire. Il semble que le temps de contact à l'état fondu est suffisant pour hydrater la totalité des alcools mais insuffisant pour augmenter significativement la quantité d'alcools gras gonflés.

La Figure 62 résume les interprétations détaillées ci-dessous. Nous pouvons distinguer deux zones d'intérêt au sein de la pastille d'alcool $C_{16/18}OH$: le cœur et la surface en contact avec l'eau (interface eau / alcool). A basse température, tous les alcools gras présents dans la pastille sont sous forme lamellaire cristallisée $L_{\beta o}$. A 14,2°C, les alcools gras situés à l'interface avec l'eau subissent la transition de pseudo polymorphisme : $L_{\beta o} \rightarrow L_{\beta h}$ hydratée. Cette transition est suivie à 29,2°C par la transition des alcools gras secs de la partie du cœur de la pastille : $L_{\beta o} \rightarrow L_{\beta h}$. Contrairement à la préparation B), tous les alcools ne sont pas hydratés ou gonflés initialement, car la surface développée par la pastille est très faible comparée à celle des fragments d'alcools gras (~3mm versus ~0,1mm). Nous supposons que seules les couches superficielles de la pastille sont gonflées et que quelques couches supérieures sont hydratées, hypothèse confirmée par des observations microscopique et macroscopique sur une longue durée. Après ces deux transitions, tous les alcools gras sont sous forme hexagonale, hydratés à l'interface et secs dans le cœur. A 51,7°C, la fusion des alcools gras du cœur commence et est suivie par celle des alcools gras hydratés : $L_{\beta h}$ & $L_{\beta h}$ hydratée \rightarrow liquide. Nous pensons qu'à partir du moment où l'interface eau / $C_{16/18}OH$ se fluidifie, il est possible qu'une partie des alcools gras liquides secs du cœur de la pastille soit libérée et entre en contact avec la solution de $C_{16}TAC$. Lors de ce contact, le mélange d'alcools fondus et de tensioactif s'auto-assemblent pour former une phase lamellaire gonflée. Comme cette phase a une température de fusion plus élevée que la température à laquelle le contact se fait, on observe un phénomène de cristallisation spontanée de la phase lamellaire gonflée, se traduisant par un signal exothermique inhabituel :



Cette phase subit ensuite une transition de fusion de ses chaînes aliphatiques pour donner une phase lamellaire fluide : $L_{\beta h}$ gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. On observe une correspondance partielle au niveau des enthalpies de ces derniers signaux exothermiques, puis endothermiques. Il est difficile de les calculer car toutes ces transitions se suivent et démarrent tandis que les précédentes ne sont pas terminées. Néanmoins, la transition exothermique présente une enthalpie de 4,9 J/g et la transition endothermique de 6,3 J/g. La température pic de la transition de fusion vers la forme L_{α} est de 70,8°C, et est proche de celle observée au second

chauffage de la préparation B) qui est de 69°C. Cette similitude corrobore nos hypothèses supposant que la pastille d'alcool gras ne présente qu'un très faible gonflement, car la température de fusion des lamelles gonflées à froid a été observée à 68,1°C au premier chauffage de l'échantillon B).

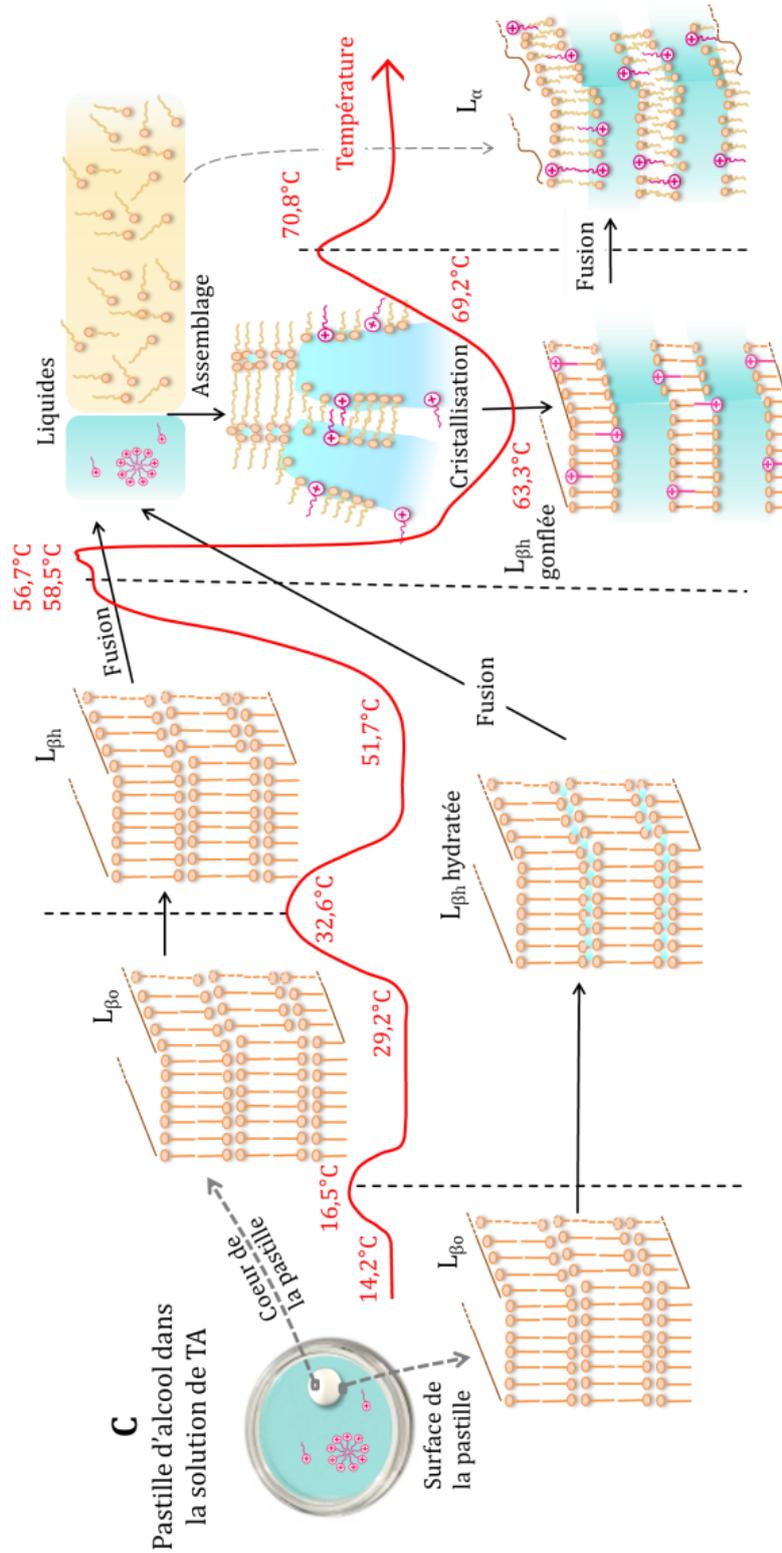


Figure 62. Transitions observées lors du chauffage de l'échantillon C).

Le second chauffage ne met pas en évidence une augmentation de la quantité d'alcools gras gonflés au sein de l'échantillon mais seulement d'alcool $L_{\beta h}$ hydraté. Contrairement à l'échantillon B), il semble que l'agitation thermique prenant place au sein de l'échantillon n'est pas suffisante pour permettre aux molécules de $C_{16}TAC$ de se mélanger avec une grande partie de l'alcool fondu. Il apparaît ainsi que sans agitation, la surface déployée par l'interface $C_{16/18}OH_{(fondu / gonflé)} / eau$ est un paramètre important. Il peut être relié à la taille des morceaux d'alcools gras ou bien encore, dans le cas d'une taille contrôlée, au temps de contact entre alcool et solution de tensioactif.

1.2 Correspondance avec des systèmes moins concentrés

Les systèmes étudiés dans la suite du manuscrit et notamment dans le Chapitre V, traitant de l'impact des paramètres de procédé de fabrication, contiennent seulement 5 wt% d'alcool $C_{16/18}OH$ avec un ratio molaire $AG / TA = 4,2$. Ainsi, il a été nécessaire d'identifier le comportement de systèmes à cette concentration, bien que les enthalpies associées aux différentes transitions et les signaux en diffractions de RX (intensités diffusées) soient plus faibles.

1.2.1 Observations calorimétriques et structurales

La Figure 63 présente le comportement thermique au chauffage d'échantillons à 5 et 10 wt% d'alcool $C_{16/18}OH$ à ratio molaire constant, obtenus avec les modes de préparations A) crème homogène, et C) pastille.

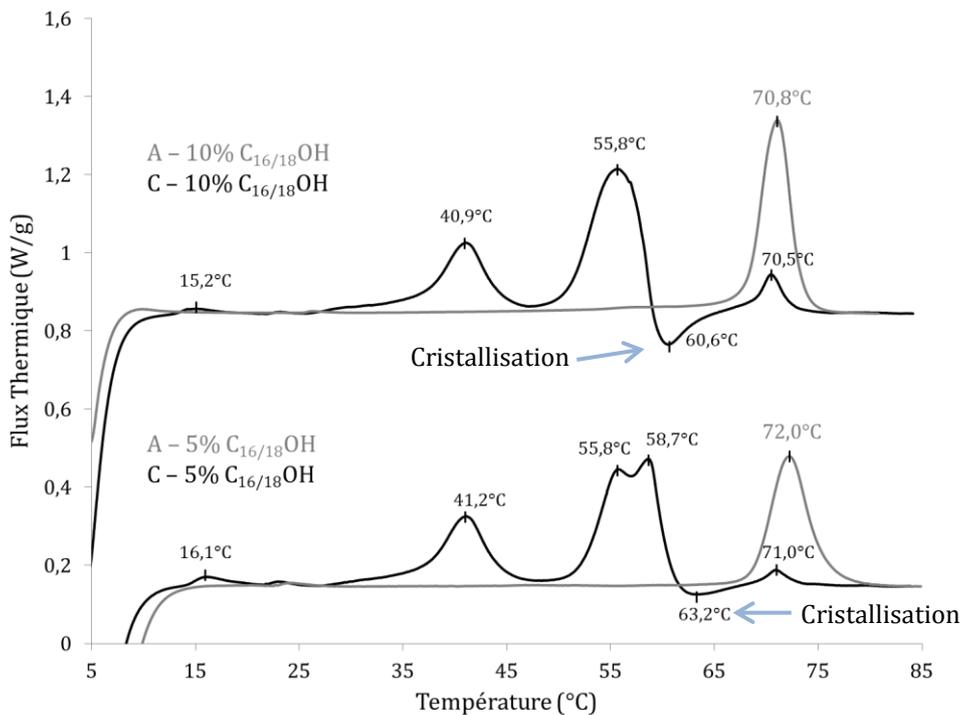


Figure 63. Comportement thermique au chauffage d'échantillons à 5 et 10 wt% d'alcool $C_{16/18}OH$, obtenus avec les modes de préparations A) et C). Vitesse de 5°C/min.

En raison du grand nombre de massifs, nous avons détaillé uniquement les températures de pic sur les thermogrammes pour faciliter la lecture. Les thermogrammes des préparations obtenues avec le protocole A) présentent une transition endothermique unique avec des températures onset à 69,1 et 70,0°C et de pic à 70,8 et 72,0°C pour 10 et 5 wt% respectivement. Cette transition correspond à la fusion des chaînes aliphatiques des cristaux d'alcool C_{16/18}OH en forme L_{βh} gonflée vers la phase lamellaire fluide L_α, comme illustrée sur les diffractogrammes obtenus en SAXS et en WAXS de la Figure 64.

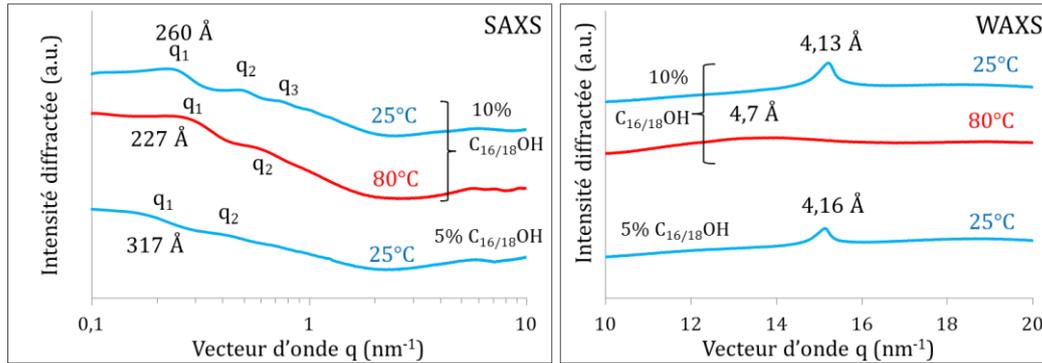


Figure 64. Diffractogrammes des échantillons à 5 et 10 wt% d'alcool C_{16/18}OH, obtenus avec les modes de préparation A) à 25°C et à 80°C, en SAXS et en WAXS.

En effet, à 25°C, le mélange à 10 wt% en C_{16/18}OH présente une structure lamellaire cristallisée L_{βh} gonflée avec une période de 260 Å. Celle-ci est plus gonflée comparativement à celle à 20 wt% d'alcool gras, car plus d'eau est disponible dans le mélange. A 80°C, soit après la transition endothermique observée sur la Figure 63, le milieu devient fluide mais garde une organisation lamellaire L_α avec une période de 227 Å.

Lorsque le mélange est encore moins concentré en alcools gras, c'est-à-dire à seulement 5 wt%, le gonflement observé est encore plus grand avec une structure lamellaire cristallisée L_{βh} gonflée ayant une période de 317 Å. Cependant, il devient difficile de bien visualiser la position des pics en SAXS. De même, les observations à 80°C ne sont pas fructueuses en raison du manque de signal. La Figure 65 synthétise les résultats des diffractogrammes et thermogrammes.

Nous avons exprimé la période $d_{//}$ en fonction du pourcentage massique en eau φ_w et comparé nos mesures avec celles théoriquement obtenues avec l'Équation 8 du Chapitre I.

$$d_{//} = \delta \frac{\varphi_w \rho_w + \varphi_s \rho_s}{\varphi_s \rho_s} \quad \text{Équation 8}$$

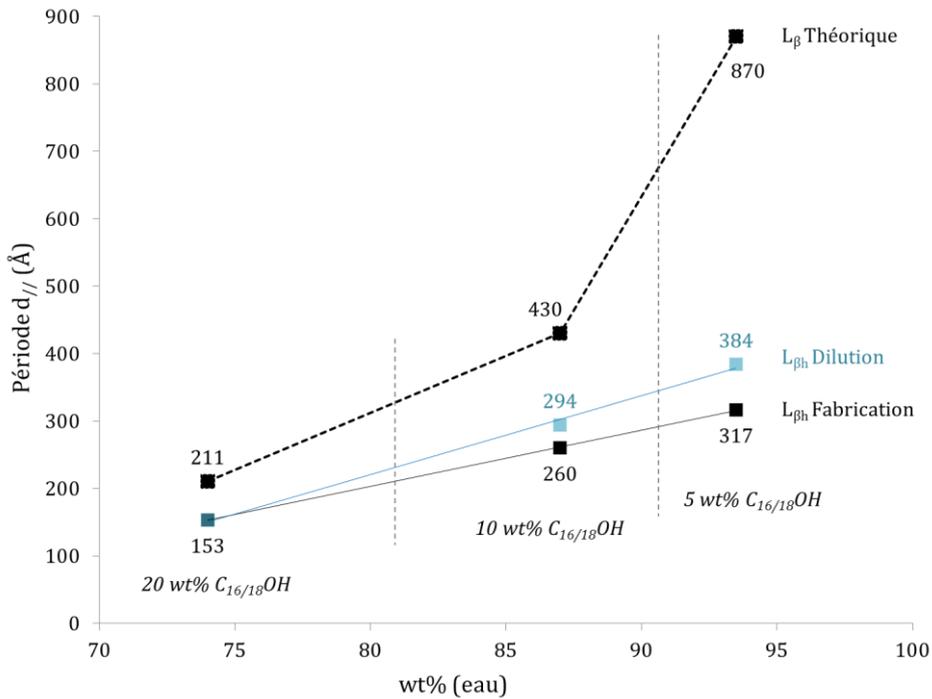


Figure 65. Périodes des phases lamellaires des fabrications à 5, 10 et 20 wt% de C_{16/18}OH ainsi que des dilutions de la fabrication à 20 wt% en C_{16/18}OH.

La courbe en pointillé représente la période des lamelles calculée à partir de l'Équation 8, en prenant : $\rho_w = 1 \text{ g/cm}^3$; φ_s la fraction massique en AG + TA ; $\rho_s = 0,84 \text{ g/cm}^3$ en assimilant le mélange AG + TA à l'alcool C₁₈OH^[128] et $\delta = 48 \text{ Å}$ d'après nos mesures effectuées dans le cas des alcools hydratés (Chapitre III).

Les carrés bleus correspondent à des mesures de période des phases L_{βh} gonflées obtenues en diluant la fabrication [20 wt% en C_{16/18}OH] présentée dans la partie 1.1.2 de ce chapitre. Les mesures sont réalisées un jour après la dilution.

On remarque dans les trois cas une augmentation de la période en fonction de la quantité d'eau de l'échantillon. A ratio molaire constant AG / TA = 4,2, les structures à 5 wt% et 10 wt% en C_{16/18}OH obtenues par dilution à partir de 20 wt% de C_{16/18}OH présentent une plus grande capacité à gonfler que celles fabriquées directement. Ainsi, même en partant de structures cristallisées, le phénomène de gonflement est observé lorsque de l'eau est ajoutée sans repasser par une phase fondue L_α. Il apparaît donc que le cheminement permettant l'obtention des lamelles L_{βh} gonflées, c'est à dire le procédé de fabrication, a une importance capitale.

Pour les trois concentrations, les valeurs obtenues avec l'Équation 8, caractéristique d'une phase lamellaire occupant tout le volume de l'échantillon, sont largement supérieures aux valeurs mesurées. Nous avons ainsi la confirmation que dans le domaine de concentration étudié, les phases L_{βh} gonflées n'occupent pas tout le volume de l'échantillon mais sont

dispersées. Nous sommes ainsi en présence de deux phases, une continue liquide constituée d'eau et de tensioactif, et une dispersée constituée de morceaux de phase lamellaire gonflée.

Les thermogrammes obtenus selon le mode de préparation C) pour les échantillons à 5 et 10 wt% d'alcools $C_{16/18}OH$, présentent des caractéristiques similaires en concordance avec celles de l'échantillon à 20 wt%. On observe successivement :

- Deux transitions endothermiques à 15,2 – 16,1°C puis 40,9 – 41,2°C avant la fusion des alcools gras. Ces deux transitions sont dans la même gamme de températures que les transitions $L_{\beta_0} \rightarrow L_{\beta_h}$ hydratée et $L_{\beta_0} \rightarrow L_{\beta_h}$ pour les préparations à 20 wt% d'alcools $C_{16/18}OH$.
- Les phases L_{β_h} et L_{β_h} hydratée fondent à partir de 50°C, température onset du massif endothermique qui s'étale jusqu'à environ 60°C.
- Au-delà de la fusion, des transitions exothermiques inhabituelles sont présentes. En faisant le parallèle avec les fabrications à 20 wt% en alcools gras, nous pouvons supposer que ces transitions correspondent à la cristallisation des alcools gras liquides avec les molécules de $C_{16}TAC$ présentes dans la phase continue pour donner une phase L_{β_h} gonflée.
- Les chaînes aliphatiques de la phase L_{β_h} gonflée fondent pour donner une phase lamellaire fluide L_{α} . Cette transition est observée avec des températures de pic à 70,5 et 71°C pour les préparations à 10 et 5% d'alcools gras, soient sensiblement les mêmes températures que pour les transitions de fusion observées avec les deux préparations A). On notera cependant que plus la structure L_{β_h} est gonflée (faible concentration en AG) plus la température pic de fusion est élevée.

1.2.2 Observations microscopiques

Pour corroborer les résultats de DSC / DRX et vérifier la nature de la dernière transition endothermique observée pour le mélange à 5 wt% en alcools $C_{16/18}OH$ (Figure 63), des visualisations de microscopie en lumière polarisée, avec une platine chauffante ont été réalisées (Figure 66). A 25°C, on observe des fragments d'alcools cristallisés très biréfringents et facilement visibles (1). A partir de 62°C, on peut observer le début de la fusion des plus petits fragments (2). La fusion se généralise à 64°C, il y a apparition de petites sphères de quelques microns légèrement biréfringentes similaires à des vésicules multilamellaires^[129] ou phases « oignons » (3). A 67°C. Le milieu semble présenter des objets assez fluides ainsi que des sphères, que l'on peut associer aux alcools gras gonflés (4). A 75°C on observe des stries huileuses^[130,131] se déplacer dans l'écoulement (5). A 85°C, le mélange a la texture optique d'une phase lamellaire fluide L_{α} (5).

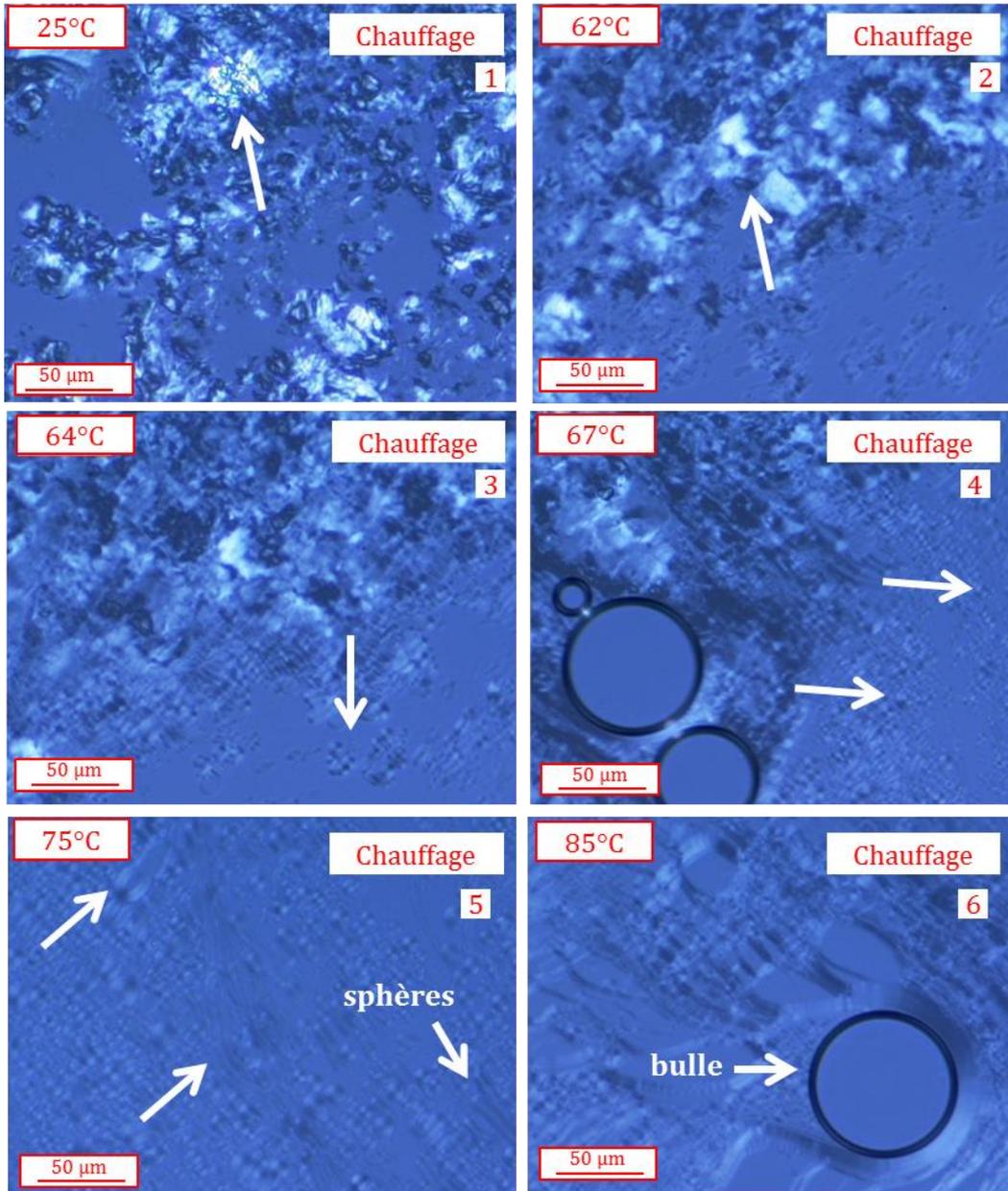


Figure 66. Observation microscopique en lumière polarisée de fragments de $C_{16/18}OH$ (5 wt%) immergés d'une solution de $C_{16}TAC$ (1,5 wt%) à $5^\circ C/min$.

Ainsi nous avons la confirmation, que même à une plus faible concentration, la nature des phases en présence est la même qu'à 20 et 10 wt% en $C_{16/18}OH$ à $80^\circ C$, c'est-à-dire la formation d'une phase lamellaire fluide L_α . De surcroît, la notion d'état de dispersion se précise à cette concentration car on observe des objets ayant des formes variées telles que des sphères (probablement des vésicules multilamellaires) ou des structures myéliniques. Il semble donc bien que nous sommes en présence d'une phase lamellaire fluide L_α fragmentée.

2 Phénomène de gonflement à froid

Le phénomène de gonflement à froid de petits fragments d'alcools gras a déjà été observé dans la littérature. Il a été rapporté qu'en mettant en contact des alcools gras solides en présence d'une solution de tensioactifs, la nature amphiphile des alcools gras permet une interaction particulière avec les molécules tensioactives. Une expérience de microscopie avait permis de mettre en évidence cette interaction. Elle consistait à immerger dans une solution de tensioactifs, des gouttes d'alcool gras préalablement cristallisés sur une lamelle de microscope à température ambiante^[132]. L'observation dans le temps, par microscopie en lumière polarisée, a permis d'observer le gonflement (Figure 67).

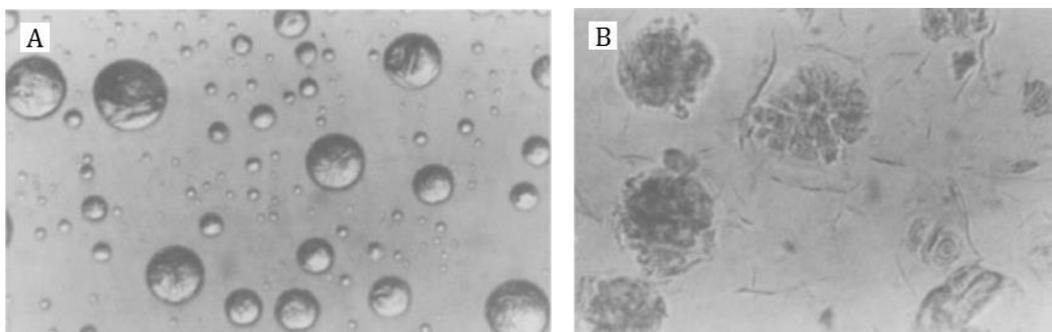


Figure 67. Clichés microscopiques de gouttelettes d'alcools gras cristallisés sur une lame de microscopie (a) avant et (b) 1 h après ajout de C₁₆TAB à 5 wt% [132].

Les molécules de tensioactifs s'insèrent dans la structure lamellaire des alcools gras, et engendrent un phénomène de gonflement des feuillettes lipidiques^[133,134]. Initialement, cette observation a été décrite avec un mélange C_{16/18}OH et une solution de C₁₆TAB. Ce phénomène d'insertion a aussi été mis en évidence avec d'autres tensioactifs tels que le C₁₂SO₄Na, le cetomacrogol 1000, le Sorbester Q12 et le PEG 1000 monostéarate^[134-136]. Nous avons aussi mis en évidence ce phénomène avec notre système incluant du C₁₆TAC, par le biais de la microscopie en contraste interférentiel différentiel. Dans notre cas, nous avons utilisé des fragments d'alcool gras à 5 wt% dans l'eau et ajouté 1,5 wt% de tensioactif (Figure 68).

A l'état initial, les fragments d'alcools gras cristallisés sont très biréfringents et facilement visibles en microscopie DIC, ce sont des objets blancs. La phase continue, constituée d'eau, est grise. Après l'ajout du tensioactif, la phase continue est toujours grise, les cristaux d'alcools gras deviennent de moins en moins biréfringents. Le phénomène prend place particulièrement autour des cristaux, à l'interface avec la solution de tensioactif. L'interface avec la phase continue, qui était franc et bien défini devient flou. Après 40 minutes

d'observation, les fragments d'alcools gras sont presque tous gonflés et il ne persiste que peu de zones très biréfringentes. Après une semaine, la totalité de ces fragments sont gonflés et il ne devient plus possible d'identifier les interfaces entre cristaux et phase continue. La cinétique de diffusion du tensioactif dans la structure lamellaire est dépendante de la taille, de la forme et de l'ionicté de la molécule. Les tensioactifs non-ioniques pénètrent beaucoup plus lentement les lamelles que les ioniques en raison de l'encombrement stérique engendré par leurs structures.

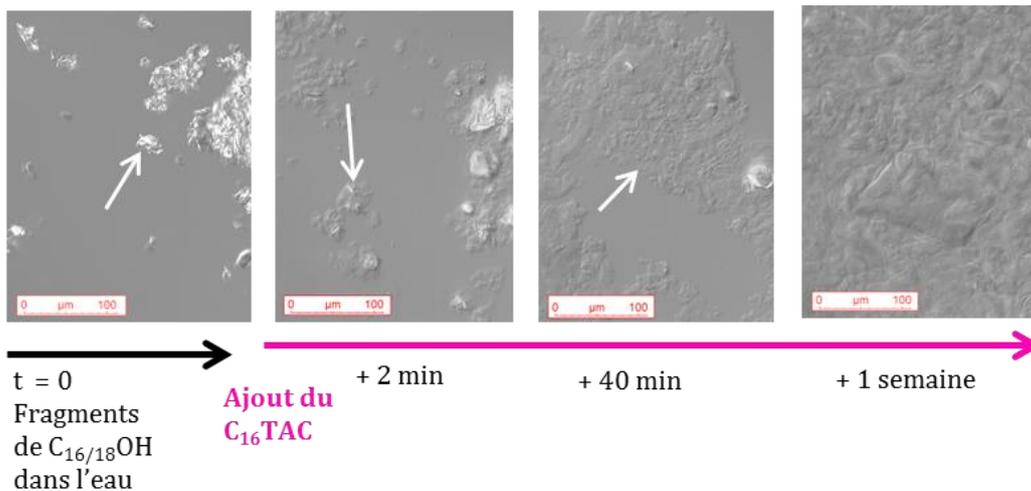


Figure 68. Évolution en microscopie DIC de l'aspect de fragments d'alcools gras dispersés dans l'eau, après ajout de $C_{16}TAC$ à 1,5 wt%.

De même, l'insertion de molécules tensioactives est facilitée pour les mélanges d'alcools gras^[77,137,138]. Il y a peu d'interactions lorsque les alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ sont utilisés séparément et purifiés. Deux explications peuvent être proposées : le faible nombre de défaut dans les structures et l'inexistence de la phase $L_{\beta h}$ hydratée à température ambiante. En effet, pour $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$, les phases $L_{\beta h}$ hydratées existent pour les domaines 41,6-50,9°C et 48,7-61,1°C respectivement (Figure 49 du Chapitre III). Ces phases permettent la rotation des chaînes aliphatiques des alcools gras et doivent faciliter ainsi l'insertion d'une molécule amphiphile telle que le $C_{16}TAC$.

Plus récemment, l'étude de l'effet de l'ajout à 25°C de 2 wt% de C₁₆TAC sur une dispersion de 3,04 wt% de C₁₆OH préalablement recristallisée dans l'eau (ratio molaire AG / TA = 2) a permis d'identifier la nature des objets formés lors du processus de gonflement des alcools gras à froid^[68]. Au bout de 24 h, les fragments de C₁₆OH ne sont plus visibles et forment spontanément un gel semi-transparent et cela sans aucune agitation. L'observation par microscopie électronique (Figure 69) met en évidence des lamelles gonflées anisotropes et déployées dans le milieu. Ce phénomène de gonflement apparaît spontanément et est fonction de la surface développée par les alcools gras ainsi que de la compatibilité avec le tensioactif utilisé. Dans notre cas, il est certain que ce phénomène peut prendre place. Comme nous travaillons avec des pastilles ayant un diamètre de 3 mm, nous pouvons supposer que le phénomène est négligeable si le temps de contact avant le début de la fusion des alcools gras est de quelques minutes.

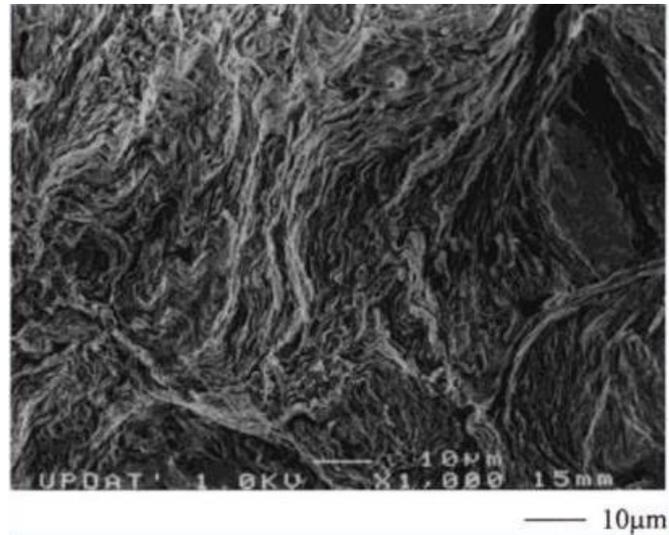


Figure 69. Observation par microscopie électronique des lamelles gonflées d'alcools gras en présence de C₁₆TAC [68].

3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis d'identifier le comportement de l'alcool $C_{16/18}OH$ en présence d'une solution aqueuse de tensioactif $C_{16}TAC$. L'interface des morceaux d'alcools $C_{16/18}OH$ s'hydrate en présence d'eau, et une partie des couches extérieures gonfle suite à l'insertion des molécules de $C_{16}TAC$. Nous avons pu mettre en évidence que ces phénomènes impactent plus fortement les morceaux d'alcools gras ayant une faible taille (cas des alcools fragmentés) que lorsqu'ils sont utilisés sous forme de pastilles. Ainsi, il est possible de relier la taille des morceaux d'alcools gras à un temps d'hydratation / gonflement. Lorsque le mélange est chauffé, deux situations peuvent prendre place en fonction du temps de contact entre les alcools $C_{16/18}OH$ et la solution de $C_{16}TAC$ nécessaire pour hydrater totalement ou partiellement les AG :

- Si le temps de contact est supérieur au temps de gonflement / hydratation (AG totalement hydratés) comme dans le procédé de fabrication B), au chauffage, la fusion des alcools gras $L_{\beta h}$ hydratés puis des alcools $L_{\beta h}$ gonflés est observée avec des températures pic de $57,5^{\circ}C$ puis $68,1^{\circ}C$. La fusion de la phase $L_{\beta h}$ gonflée conduit à une phase lamellaire fluide L_{α} .
- Si le temps de contact est inférieur au temps de gonflement / hydratation (AG partiellement hydratés, présence d'AG secs), comme dans le procédé de fabrication C), au chauffage, la fusion des alcools gras secs puis des alcools $L_{\beta h}$ hydratés est observée avec des températures pic de $56,7^{\circ}C$ puis $58,5^{\circ}C$. Cette fusion est suivie de l'organisation des molécules d'alcools gras fondues avec celles de tensioactifs solubilisées dans l'eau, conduisant à une phase lamellaire cristallisée $L_{\beta h}$ gonflée, observable en calorimétrie grâce à la présence d'un signal exothermique :



Le mélange AG/TA doit probablement s'assembler en une phase intermédiaire métastable L_{α} qui cristallise en une structure $L_{\beta h}$ gonflée, en raison de sa température de fusion plus élevée.

A plus haute température, on observe la fusion de cette phase lamellaire gonflée en phase lamellaire fluide L_{α} avec une température de pic de $70,8^{\circ}C$.

Ainsi, dans le cas où le temps de contact est supérieur au temps d'hydratation / insertion, il est nécessaire de chauffer le mélange jusqu'à une température suffisamment élevée, telle que $80^{\circ}C$ pour fondre la structure formée à froid et pouvoir homogénéiser efficacement la dispersion.

Dans le cas où le temps de contact est inférieur au temps d'hydratation / insertion, il y a deux possibilités pour obtenir un système sous la forme $L_{\beta h}$ gonflée. Soit en chauffant le mélange juste au-dessus de la température de fusion des alcools gras, c'est-à-dire à la température du pic exothermique, soit en chauffant jusqu'à la température de formation de la phase L_{α} , c'est-à-dire après la dernière transition endothermique.

L'agitation permet l'homogénéisation et l'obtention d'une phase lamellaire gonflée, comme observée dans le cas de la préparation A) et pour des concentrations en $C_{16/18}OH$ de 5, 10 et 20 wt% à ratio molaire AG / TA constant. L'état de gonflement des structures ainsi que leur température de fusion sont croissants avec la fraction massique en eau.

Cependant, nous avons pu mettre en évidence que ces structures obtenues à partir de mélanges ayant comme concentration initiale en $C_{16/18}OH$ 10 wt % et 5 wt% ne présentent pas le même état de gonflement que des structures obtenues par dilution de la fabrication à 20 wt%. Cet écart met en évidence l'importance de l'histoire procédé / température dans la nature des objets formés.

A cette différence s'ajoute aussi une diminution des périodes par rapport aux valeurs théoriques calculées dans le cas de phases lamellaires occupant tout le volume de l'échantillon. Cette différence indique que toute l'eau comprise dans l'échantillon n'est pas insérée dans les lamelles, mettant en exergue la présence de deux phases, une phase continue liquide constituée d'eau et de tensioactif, et une phase dispersée de fragments de cristaux de $L_{\beta h}$ gonflée. Ce résultat justifie l'étude de la microstructure des cristaux en fonction des paramètres du procédé de fabrication, que nous développons dans le Chapitre V.

Une application de l'approche développée dans ce chapitre, aux alcools $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$, ainsi qu'à d'autres mélanges $C_{16/18}OH$ est présentée en Annexe 5.

CHAPITRE V : ÉTUDE *IN SITU* DE LA STRUCTURATION DU MÉLANGE ET CARACTÉRISATION POST FABRICATION MULTI-ÉCHELLE, IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ CLÉS

A partir des résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 sur les transitions observées pour le mélange $C_{16/18}OH + C_{16}TAC + \text{eau}$, nous avons décidé d'analyser l'impact des paramètres de procédé de fabrication à l'aide du simulateur d'échangeur thermique à surface raclée. Pour ce faire, nous utilisons une approche *in situ*, c'est-à-dire en observant directement à l'intérieur de l'outil de fabrication les transitions qui s'opèrent, ainsi qu'une approche multi-échelle, en caractérisant après la fabrication, les structures lamellaires, microstructures et propriétés rhéologiques des dispersions (Figure 70). Elles sont décrites dans un premier temps dans le cas d'un essai de référence. Ensuite, elles sont déployées sur différentes fabrications dans lesquelles nous faisons varier plusieurs paramètres de procédé. Nous comparons les différences notables avec le cas de référence pour qualifier l'effet de chaque paramètre de procédé. A partir des observations, une analyse en composante principale synthétisera les conclusions de l'étude et permettra de mettre en évidence les paramètres les plus influents et les caractérisations les plus pertinentes.

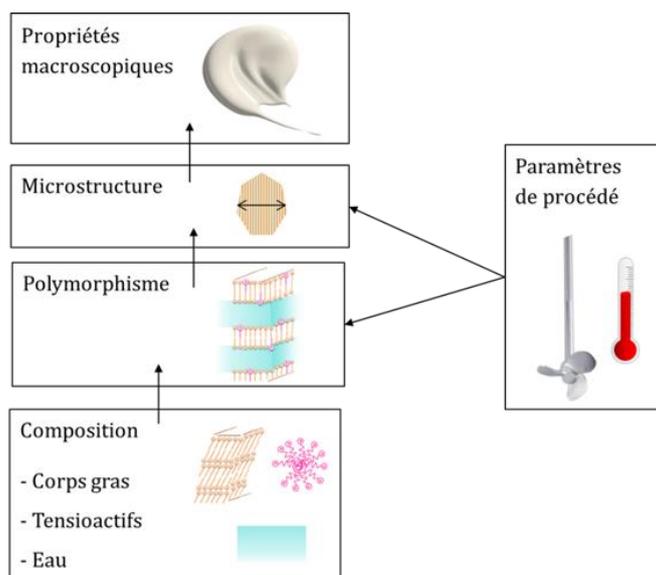


Figure 70. Facteurs influençant les propriétés macroscopiques d'un réseau tridimensionnel de cristaux de corps gras, adaptée de [43].

1 Résultats obtenus lors de l'essai de référence

L'étude *in situ* a été réalisée sur un mélange de C_{16/18}OH 50/50 à 5 wt% sous forme de pastilles, en présence de C₁₆TAC à 1,5 wt%. Nous avons défini un protocole de référence en deux étapes avec un chauffage et un refroidissement. Le chauffage est réalisé avec une cinétique moyenne de 2°C/min entre 25 et 80°C avec une vitesse de rotation des lames raclantes de 600 rpm. Ensuite le mélange est agité pendant 5 minutes à 80°C et le refroidissement est opéré à l'aide d'un bain contenant un liquide frigoporteur thermostaté à 30°C, permettant d'avoir un refroidissement d'environ 7°C/min lors de l'étape de cristallisation. La vitesse d'agitation est fixée à 400 rpm pendant cette étape. La vitesse de rotation du mobile du rhéomètre, permettant de réaliser la mesure de couple est quant à elle fixée à 50 rpm pendant le chauffage et le refroidissement. Le protocole est fini lorsque la température finale atteint 30°C.

Nous avons réalisé deux types de suivi *in situ* au cours de la fabrication : le suivi microscopique à l'aide du vidéo-endoscope et le suivi de variation de couple du mobile de rhéomètre. Dans les deux cas, l'évolution des températures du produit et de la paroi est mesurée au cours du temps.

1.1 Suivi thermique

Lorsque la mesure de variation de couple est en fonctionnement, il n'est pas possible de mettre un thermocouple permettant d'effectuer un suivi *in situ* de la température du mélange. En effet, sa présence modifie l'écoulement et a un impact sur la mesure du couple. Ainsi, nous présentons les variations de couple en fonction de la température de paroi du simulateur. Pour s'assurer de l'histoire thermique que subit le mélange, nous avons tout d'abord effectué une analyse des suivis de température produit, paroi, fluide frigoporteur entrant et sortant, lors d'une fabrication sans exploitation des valeurs de couple. Pour exemple, le suivi des températures pour la fabrication de référence est présenté sur la Figure 71.

Ces mesures thermiques permettent dans un premier temps de connaître les cinétiques de chauffage et refroidissement en fonction de la consigne thermique imposée au fluide caloporteur. Lors de l'étape de chauffage, le mélange est chauffé jusqu'à 75°C avec une cinétique constante de 2,7°C/min, puis jusqu'à 80°C à 1,4°C/min. Pour assurer une température de mélange de 80°C pendant 5 minutes, la paroi doit atteindre la température de 83°C. Le refroidissement est assuré par l'ouverture du bain froid qui est thermostaté à 30°C. La température chute rapidement jusqu'à 70°C avec une cinétique de 8,7°C/min, puis jusqu'à 60°C à 7,3°C/min et diminue lentement jusqu'à 25°C. Néanmoins, les cinétiques

relevées pour la température à la paroi de la cuve sont similaires à celles mesurées dans le produit.

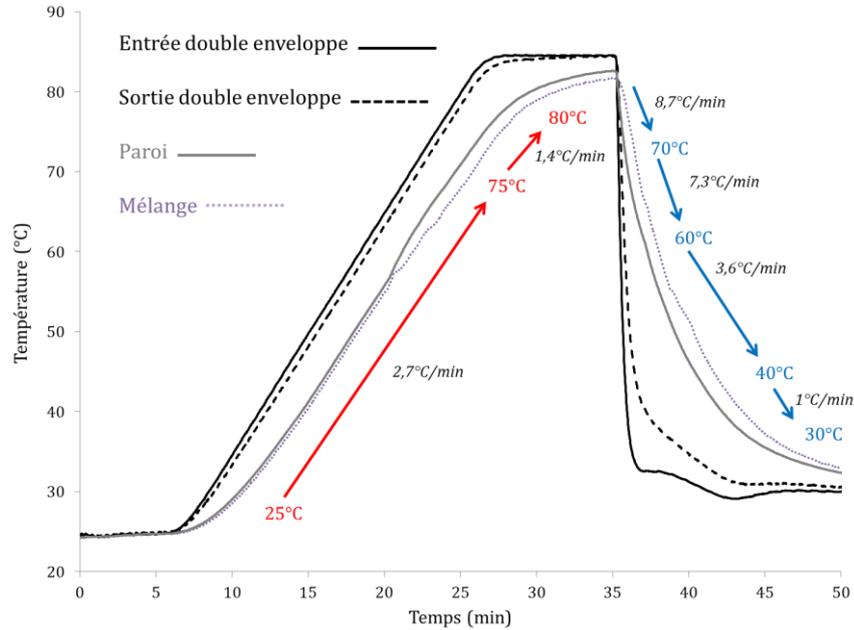


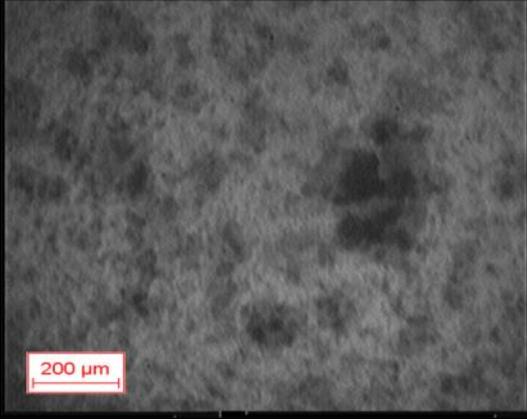
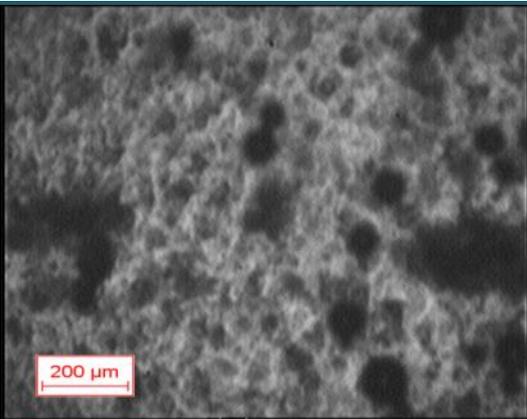
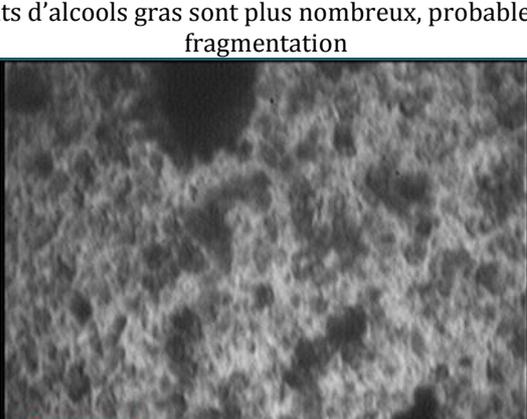
Figure 71. Suivi *in situ* de l'évolution des températures du milieu, en paroi, en entrée et sortie de double enveloppe.

1.2 Observation microscopique

Les observations microscopiques sont réalisées à l'aide d'une sonde vidéo-microscopique. Lors de l'observation, les paramètres de brillance et d'intensité lumineuse sont ajustés en continu en raison des modifications du milieu. En effet, certaines transitions impliquent un assombrissement des images, tandis que d'autres un éclaircissement. La variation est telle, qu'il est impossible d'effectuer une observation en gardant fixes les paramètres tout au long de la fabrication. Dans un souci de répétabilité des observations, nous avons quand même fixé ces paramètres lors de l'observation à une valeur de référence de 90 en intensité et de 15 en brillance. Lorsque des changements interviennent dans le milieu, nous modifions ces paramètres au besoin. Dès que l'observation redevient possible avec les paramètres initiaux, nous les refixons à nouveau aux valeurs de référence. De même, en fonction de la viscosité du milieu, l'agitation peut être modifiée pour mettre en évidence le déplacement des objets. Les vidéos sont disponibles dans l'annexe électronique et permettent de voir plus aisément les objets présents dans le milieu. Le Tableau 15 présente les observations avec une photo associée à chaque température relevée à la paroi et dans le produit, ainsi que la vidéo correspondante dans le cas de référence.

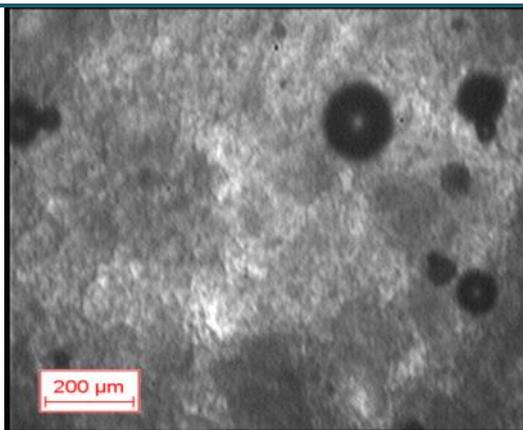
Dans ce tableau, l'information donnée par ces images et vidéos ne correspond qu'aux seules observations relevées pendant la mesure. Puis, une interprétation de ces images sera proposée par la suite au regard des résultats obtenus lors du suivi du couple dans le milieu.

Tableau 15. Visualisation en micro vidéo endoscopie du mélange lors de la fabrication de référence

<p> $T_{\text{milieu}} = 25,1^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{paroi}} = 25,3^{\circ}\text{C}$ Intensité = 90 Brillance = 15 </p> <p style="text-align: center;">1</p>	 <p style="text-align: center;">Mélange à l'état initial. On observe quelques fragments d'alcools gras solides qui sont en noir et ne laissent pas la lumière traverser. Ils se déplacent rapidement, le mélange est peu visqueux. Les pastilles de 3 mm restent à la surface de la cuve.</p>
<p> $T_{\text{milieu}} = 41,2^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{paroi}} = 42,1^{\circ}\text{C}$ Intensité = 90 Brillance = 19 </p> <p style="text-align: center;">2</p>	 <p style="text-align: center;">Les fragments d'alcools gras sont plus nombreux, probablement suite à fragmentation</p>
<p> $T_{\text{milieu}} = 51,7^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{paroi}} = 53,6^{\circ}\text{C}$ Intensité = 90 Brillance = 19 </p> <p style="text-align: center;">3</p>	 <p style="text-align: center;">Les fragments d'alcools gras sont plus clairs et plus nombreux que précédemment. Le milieu paraît plus homogène, légèrement moins visqueux et moins opaque.</p>
<p> $T_{\text{milieu}} = 54,8^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{paroi}} = 55,9^{\circ}\text{C}$ Intensité = 90 Brillance = 19 → 50 </p>	<p style="text-align: center;">Vidéo n°1</p> <p style="text-align: center;">Le milieu devient très sombre puis s'éclaircit. Pas d'observation de gouttelettes.</p>

$T_{\text{milieu}} = 57,8^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 59,2^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 30

4

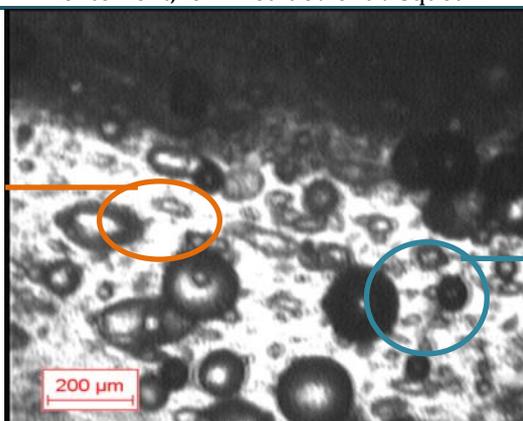


Il devient difficile d'identifier un objet sur la photo malgré l'augmentation de la brillance de la source lumineuse. Le fond présente des variations de niveau de gris. Il semble que des objets avec des épaisseurs différentes soient présents. Ces objets se déplacent plus lentement, le milieu devient visqueux.

$T_{\text{milieu}} = 62,5^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 65,1^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 30

5

Sphère déformée

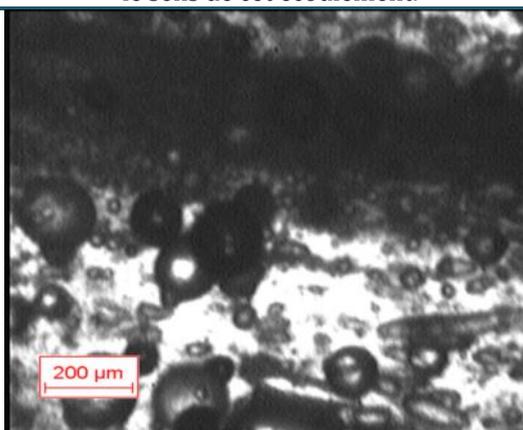


Bulle d'air

A nouveau, la luminosité change. Il semble que les objets présents se soient réorganisés. Le fond apparaît blanc et très lumineux, tandis que des sphères déformées par l'écoulement évoluent et se déplacent dans le sens de cet écoulement.

$T_{\text{milieu}} = 66,9^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 71,1^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 30

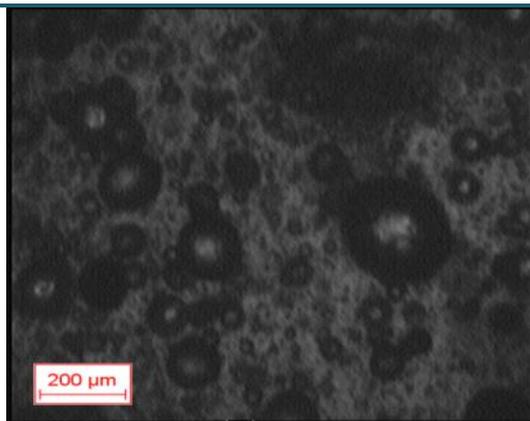
6



Le milieu est peu visqueux et s'écoule rapidement. Certaines sphères se déforment avec l'écoulement et prennent l'aspect d'ellipsoïdes. Elles sont plus ou moins transparentes, probablement en fonction de leur position devant la fenêtre en saphir.

$T_{\text{milieu}} = 74,9^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 77,7^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 30

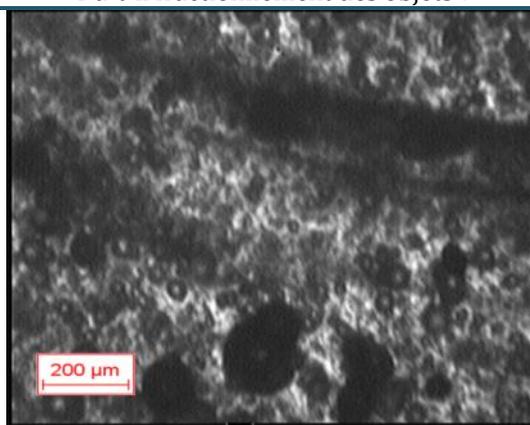
7



Assombrissement du milieu. Les objets deviennent plus sphériques. Une partie de ces sphères a tendance à voir leur taille diminuer.
Y a-t-il fractionnement des objets ?

$T_{\text{milieu}} = 75,9^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 78,6^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 30

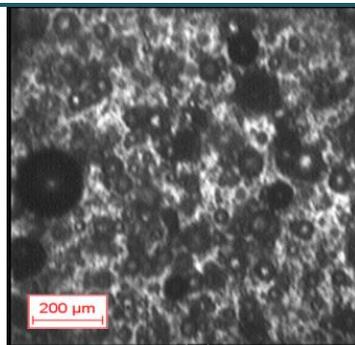
8



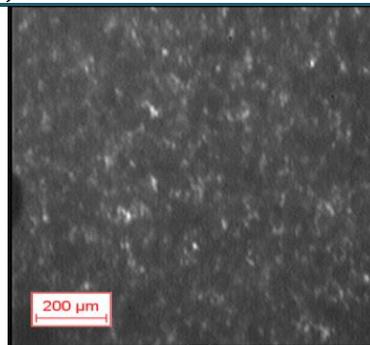
Observation d'objets se déformant.

$T_{\text{milieu}} = 78,1^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 79,7^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 30/100

9



A)



B)

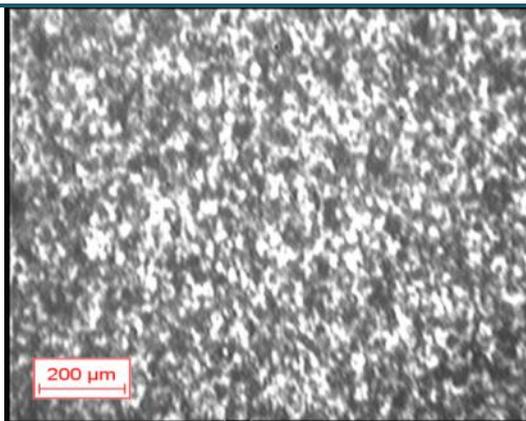
A) Aspect du milieu à 80°C , brillance à 30; B) Aspect du milieu après 5 min à 80°C , brillance à 100. Assombrissement du milieu après 5 min, il est difficile de faire l'observation, même avec le paramètre de brillance fixé à sa valeur maximale de 100. Les objets sont de taille plus petite et plus homogène.

$T_{\text{milieu}} = 72,2^{\circ}\text{C} \rightarrow 64,4^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 68,2^{\circ}\text{C} \rightarrow 61,9^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 100

Vidéo 2, lors de l'étape de refroidissement.
On observe la transition de cristallisation. Le milieu s'éclaircit progressivement, il n'y a pas de transition nette comme en microscopie à platine chauffante avec les alcools gras secs ou en présence d'eau.

$T_{\text{milieu}} = 64,4^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 61,9^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 100

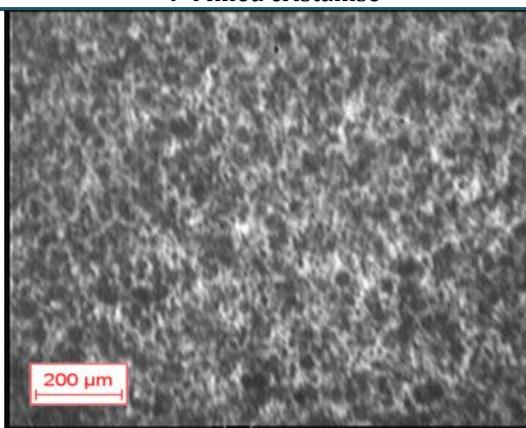
10



Les images sont beaucoup plus lumineuses. Le fond est très blanc, tandis que les objets observés sont noirs. Le milieu est visqueux.
→ Milieu cristallisé

$T_{\text{milieu}} = 52,7^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 47,84^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 50

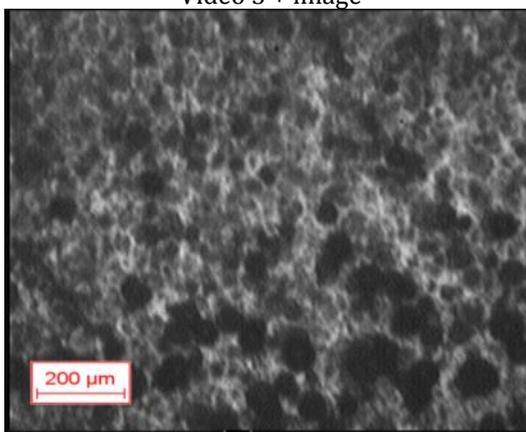
11



Les alcools gras sont cristallisés. Les cristaux apparaissent plus noirs à l'écran.

$T_{\text{milieu}} = 34,6^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{paroi}} = 33,6^{\circ}\text{C}$
Intensité = 90
Brillance = 50

12



Vidéo 3 + image
Fin de l'essai, les objets sur la vidéo semblent plus gros.
Sur la vidéo, le déplacement des objets dans l'écoulement permet de faciliter leur observation.

Une interprétation globale de ces résultats sera proposée après la présentation des suivis *in situ* de couple.

1.3 Suivi de mesure de couple

La variation de la valeur de couple en fonction du temps et de la température, lors de la fabrication dans les conditions de référence, est présentée dans la Figure 72. Trois essais de répétition sont présentés pour les variations de couple et de température à la paroi en fonction du temps (Figure 72 A). Pour la représentation de la variation de couple en fonction de la température, un seul exemple est présenté (Figure 72 B). Nous avons choisi de représenter le couple en fonction de la température mesurée à la paroi plutôt que la température au centre du mélange car elle rend mieux compte du début des transitions. Des flèches sont ajoutées à des points d'intérêt (↓ & ↓) permettant de rendre compte d'un changement dans les valeurs de couple ou de préciser une valeur particulière. Elles sont rouges lors du chauffage et bleues lors du refroidissement.

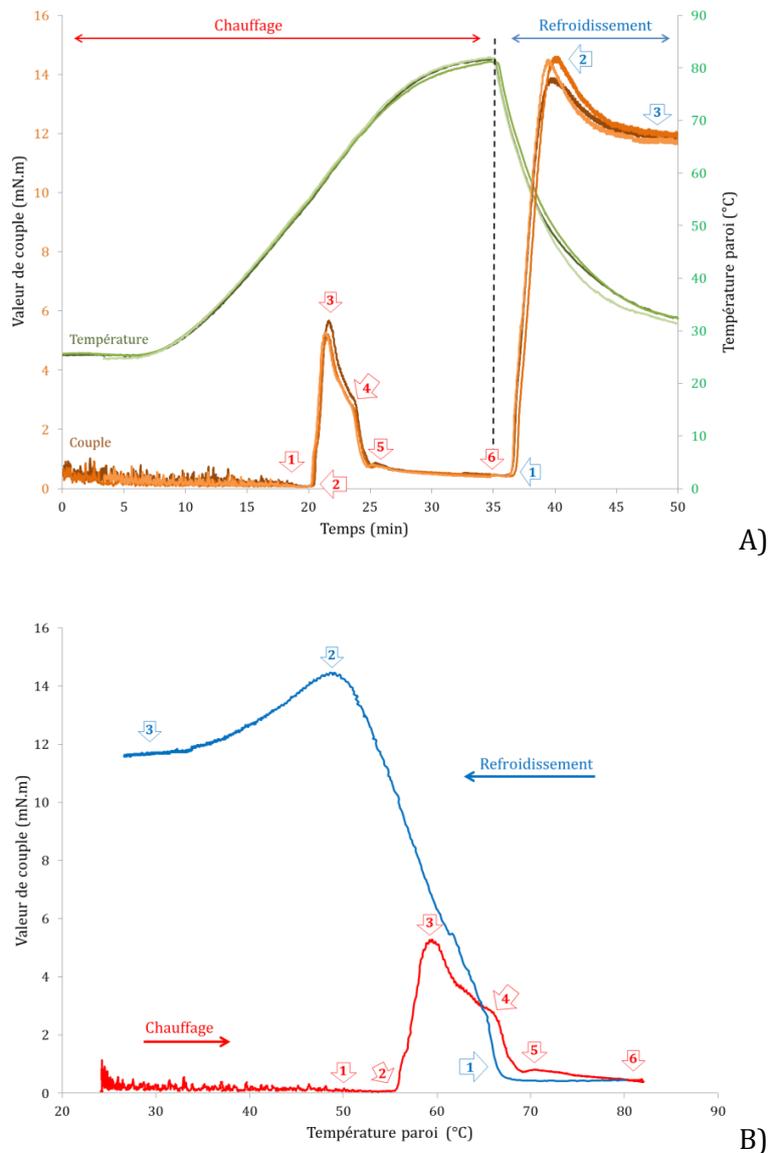


Figure 72. Variation de la valeur de couple lors du procédé de fabrication pour les conditions de référence. A) en fonction du temps : couple en orange, température en vert; B) en fonction de la température : chauffage en rouge et refroidissement en bleu.

Les valeurs discutées dans le texte sont des valeurs moyennes de températures de paroi obtenues pour plusieurs essais de répétitions, même si une seule courbe d'évolution apparaît sur la figure, dans un souci de lisibilité. De même, par la suite dans les autres figures présentant des variations de valeur de couple, un seul exemple est présenté.

Lors de l'étape de chauffage, six points d'intérêt sont identifiés (↓, 1 à 6). Dans un premier temps et jusqu'à 50°C (1), les signaux de couple sont légèrement bruités. A partir de cette température, le couple est à une valeur minimale de 0,09 mN.m. Ensuite, une transition se présente sous la forme d'une augmentation abrupte de la valeur de couple partant de 0,09 mN.m à 55,3°C jusqu'à 5,5 mN.m à 59,1°C (3). Après cette augmentation, la valeur de couple diminue jusqu'à ~ 62°C. A partir de cette température, la pente de la diminution est moins forte jusqu'à ce que la valeur de couple atteigne 3,0 mN.m. A ~ 66°C (4), la valeur de couple chute fortement à nouveau et atteint 0,5 mN.m. Un léger sursaut dans les valeurs de couple est ensuite observé (5) à 70,1°C avec une très faible amplitude de 0,8 mN.m. Pour finir, la valeur de couple diminue progressivement jusqu'à 0,5 mN.m à 83°C (6) et se stabilise.

Lors de l'étape de refroidissement, la température à la paroi diminue abruptement. Dans un premier temps la valeur de couple reste stable jusqu'à 68°C (1). En dessous de cette température, la valeur de couple augmente fortement, atteignant une valeur maximale (2) variable en fonction des trois essais, allant de 13,9 à 14,7 mN.m avec une moyenne de 14,4 mN.m pour les 3 essais de répétition. Ce maximum est atteint à 49,2°C. Une fois ce maximum atteint, la valeur de couple diminue progressivement jusqu'à atteindre 11,8 mN.m à température ambiante (3).

1.4 Interprétation des suivis *in situ*

En rapprochant les observations *in situ* de vidéo microscopie (Tableau 15) et de variations de couple avec les résultats de calorimétrie et de diffraction de rayons X du chapitre 4, nous pouvons identifier les différentes transitions observées dans le simulateur de procédé. Lors de cette discussion, les températures évoquées pour les suivis *in situ* sont des températures de paroi, sauf mention spécifique de la température du produit. Une proposition d'explication de ces transitions est formulée et développée dans les paragraphes suivants pour le chauffage et le refroidissement.

1.4.1 Au chauffage

Dans le texte, les références (##) correspondent aux pointeurs de la Figure 72. Au chauffage, lorsque le mélange est mené jusqu'à 80°C, nous avons vu que plusieurs transitions sont traversées. Dans un premier temps, nous pouvons observer que les valeurs de couple sont légèrement bruitées jusqu'à 50°C (1). Elles se stabilisent ensuite au minimum de 0,09 mN.m. Le bruit est dû à la présence des pastilles d'alcools gras incorporées dans le milieu ayant une taille (~ 5 mm) plus grande que les entrefers lames raclantes / cylindre du rhéomètre (3 mm)

et paroi / lames raclantes (1 mm). En vidéo microscopie, le mélange semble présenter de plus nombreux objets à 50°C (Tableau 15, Image 3). Dans les mesures calorimétriques, 50°C correspond à la température de début de décollement de la ligne de base du flux thermique pour la fusion des alcools gras. La température onset de fusion est de 51,7°C (Figure 54, Chapitre IV). Ainsi, ce premier changement (1), se présentant sous la forme d'une diminution du bruit sur les valeurs de couple, correspondrait au début de la fusion des pastilles d'alcools gras. Les changements de formes cristallines de $C_{16/18}OH$ ($L_{\beta o/m} \rightarrow L_{\beta h}$ hydratée + $L_{\beta h}$) observés en DSC à 14,3°C et environ 30°C respectivement ne sont pas observés lors des suivis de couple et température *in situ*.

La seconde variation observée sur les valeurs de couple, est une augmentation abrupte commençant à 55,3°C (2) et atteignant son maximum à 59°C (3). En vidéo microscopie, nous observons à 55,9°C un assombrissement du milieu, suivi d'une éclaircie soudaine. Les objets présents dans le mélange ont des tailles de 50 à 300 μm mais n'ont pas la forme de gouttelettes (Tableau 15, Vidéo 1). A 59,2°C, il devient difficile d'identifier les contours des objets présents dans le milieu, il y a localement des variations de niveaux de gris (Tableau 15, Image 4). En comparant ces observations avec celles réalisées en calorimétrie, nous pouvons remarquer qu'à 59°C, la fusion des alcools $C_{16/18}OH$ sous la forme $L_{\beta h}$ hydratée est déjà terminée (Figure 54, Chapitre IV). Cette augmentation significative de la viscosité du milieu est à relier à la cristallisation de $C_{16/18}OH$ fondu avec les molécules de $C_{16}TAC$ pour former une phase lamellaire $L_{\beta h}$ gonflée. Comme cette phase lamellaire est gonflée, elle présente une fraction volumique apparente plus grande. L'augmentation de la fraction volumique implique ainsi une augmentation significative de la viscosité. Suite à cette augmentation, les valeurs de couple diminuent (4) jusqu'à environ 65°C. Cette diminution est sans doute la signature du caractère thixotrope des dispersions d'alcools gras gonflés, se traduisant par une décroissance de la viscosité au cours du temps.

A 65°C, la luminosité change à nouveau en vidéo microscopie (Tableau 15, Image 5), le fond des images est très clair, tandis que des sphères sont observées. Elles se déforment en se déplaçant dans le sens de l'écoulement. Les sphères ayant des tailles allant jusqu'à 300 μm semblent être logiquement constituées principalement d'alcools gras. Il est difficile d'affirmer si ces derniers sont totalement liquides. Cette transition intervient sensiblement au même moment qu'une chute des valeurs de couple (4) à 66°C. A cette température, les mesures calorimétriques (Figure 54, Chapitre IV) indiquent le début de fusion des chaînes des alcools gras gonflés : $L_{\beta h}$ gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. Ainsi, la chute de couple est expliquée par la transition du mélange solide / liquide en une phase lamellaire fluide L_{α} . L'évolution de la forme et de la taille des objets observés en vidéo microscopie peut être associée à un fractionnement des objets, suite à l'effet du cisaillement lors de l'écoulement ou d'un passage dans l'entrefer des lames raclantes.

Cette transition est suivie d'un petit sursaut (5) dans les valeurs de couple à 70,1°C et 0,8 mN.m et par un assombrissement soudain du milieu au-delà de cette température dans les observations en vidéo microscopie. A cette température, le mélange se présente sous la forme d'une dispersion de fragments de phase L_{α} . Comme les observations ne sont pas réalisées à l'équilibre mais en présence d'agitation et de chauffage, il est possible que cette petite variation suivie d'une diminution progressive des valeurs de couple soit liée au fractionnement des objets allongés, observés en vidéo microscopie. Plus ces objets sont fractionnés par les lames du simulateur (50 à 100 μm), plus le champ d'observation est assombri.

A 80°C (6), on observe de petites sphères de 10 μm dont le déplacement s'arrête instantanément lors de l'arrêt de l'agitation mécanique (Tableau 15, Image 8 & 9). Ces sphères deviennent de plus en plus petites, et l'assombrissement s'accroît. Des stries huileuses caractéristiques des phases L_{α} sont aussi observées. La valeur de couple se stabilise vers 0,4 mN.m. Une valeur de couple très faible à haute température avait déjà été rapportée dans la littérature sur un système $C_{16}\text{OH} / C_{18}\text{TAC}$, mais sans apporter d'explications particulières^[2].

1.4.2 Au refroidissement

Lors du refroidissement rapide (8,7 puis 7,3°C/min), la valeur de couple et les observations microscopiques restent stables jusqu'à 68,2°C, température à laquelle les deux suivis présentent une variation. La valeur de couple augmente alors très fortement (1), tandis qu'en microscopie le milieu s'éclaircit progressivement (Tableau 15, Vidéo 2). La température correspondant au maximum du couple (14,4 mN.m) est à 49,5°C. La cinétique de refroidissement étant très rapide, la température de pic est vite atteinte, en 3 minutes et 20 secondes. Après le pic de la transition (2), les cristaux apparaissent noirs et bien définis en vidéo microscopie (Tableau 15, Image 10 & 11). Les cristaux ont des tailles variées, initialement faibles mais allant jusqu'à 100 μm au cours du refroidissement jusqu'à 30°C (Tableau 15, Image 12 & Vidéo 3). La limite basse de la taille des cristaux est difficile à identifier en raison de la résolution de la sonde. La valeur de couple se stabilise à 11,8 mN.m (3). Nous pouvons interpréter la diminution du couple à partir de la valeur maximale de pic et sa stabilisation comme faisant suite à une réorganisation des cristaux venant de se former dans la phase continue. Ce phénomène est caractéristique des dispersions de cristaux thixotropes.

1.4.3 Synthèse des transitions observées et mesurées

La Figure 73 synthétise l'ensemble des transitions discutées précédemment et permet de mettre en évidence sur un même schéma les phénomènes observés à trois échelles : macroscopique par la mesure de couple et de température, à l'échelle de la microstructure par la visualisation en vidéo microscopie et à l'échelle des structures lamellaires grâce aux mesures des transitions par DSC et DRX issues du Chapitre IV.

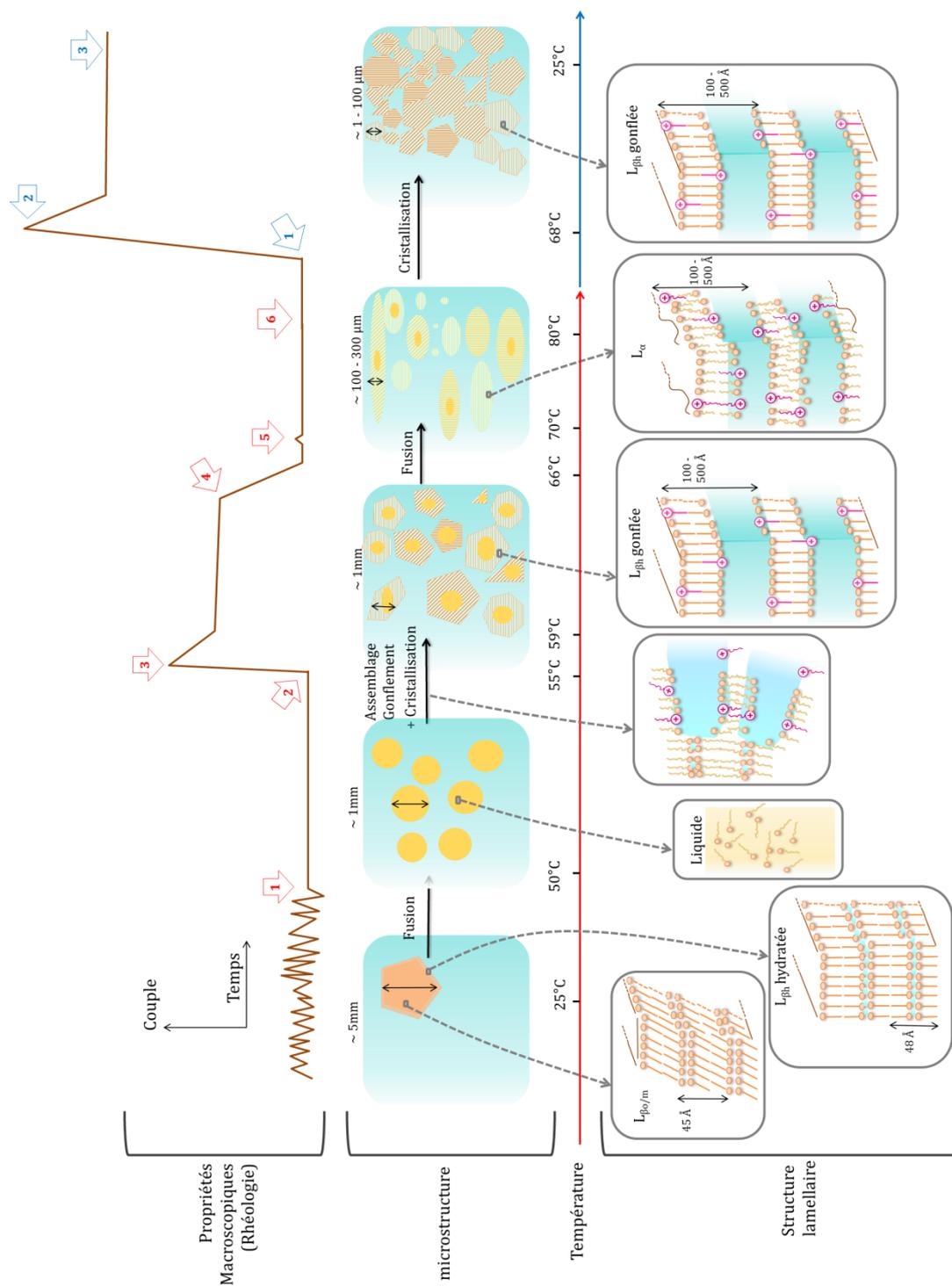


Figure 73. Proposition d'identification des transitions, à trois échelles : propriétés rhéologiques, microstructure et structure lamellaire.

2 Caractérisations post fabrication de l'essai de référence

La partie 2 s'articule autour des caractérisations post fabrication. Elles ont été réalisées entre 48 et 72 heures après la fabrication des dispersions. Le délai de 48 h a été décidé pour attendre la stabilisation de la dispersion. De la même manière que lors du suivi *in situ*, nous nous intéressons aux structures, à la microstructure et aux propriétés rhéologiques.

2.1 Identification des structures cristallines : calorimétrie et diffusion de rayons X

2.1.1 Identification des structures en DRX

Les diffractogrammes obtenus en DRX ne nous permettent pas aisément d'identifier avec exactitude la structure cristalline formée car le signal en SAXS est faible. En effet, seul le signal en WAXS a pu être interprété avec la présence d'un pic unique à $15,1 \text{ nm}^{-1}$ ($4,16 \text{ \AA}$), nous indiquant que les alcools ont cristallisé sous la forme $L_{\beta h}$. Cependant, nous n'avons pas pu remonter à une valeur de période $d_{//}$.

2.1.2 Comportement thermique des cristaux : DSC

La Figure 74 présente un thermogramme de la dispersion de cristaux obtenue suite à un essai dans les conditions de référence. Il est similaire aux thermogrammes du Chapitre IV. Ainsi, la dispersion de cristaux présente en DSC un pic unique au chauffage associé à la fusion des cristaux en phase L_{α} .

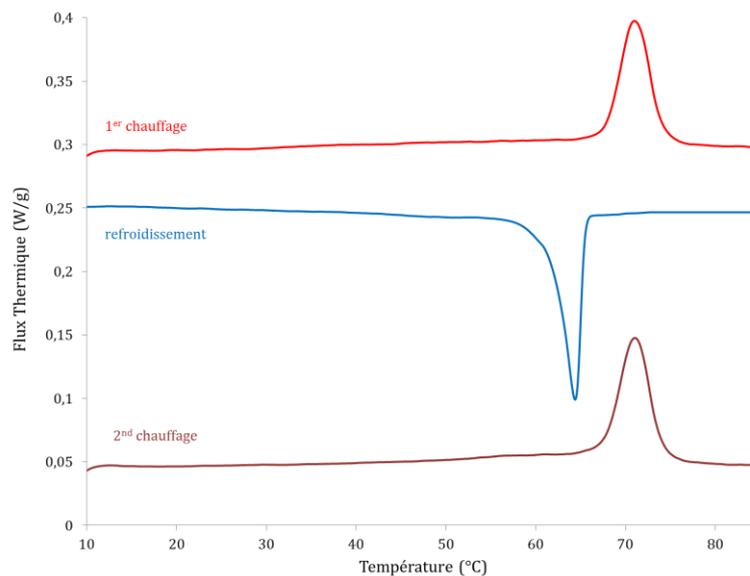


Figure 74. Thermogramme de la dispersion de cristaux obtenue avec les conditions de procédé de fabrication de référence. 1,5 cycle de 5 à 85°C à 5°C/min.

Le pic unique endothermique a des températures onset et de pic de 68,0 et 71,3°C respectivement (moyenne sur trois mesures obtenues à partir de trois dispersions de cristaux). Au refroidissement, un pic unique exothermique associé à la cristallisation des alcools gras en phase $L_{\beta h}$ gonflée est observé avec des températures onset et de pic de 65,4 et 64,3°C respectivement. Les températures onset entre fusion et cristallisation ont seulement 2°C d'écart. Le second chauffage est très proche du premier avec une transition endothermique à 67,9 et 71,3°C. Les enthalpies sont normalisées par la masse totale d'échantillon incorporée dans la capsule de DSC. Elles ne sont pas significativement différentes entre le premier et le second chauffage et sont à 5,72 J/g.

2.2 Identification des microstructures : granulométrie et microscopie

2.2.1 Taille des cristaux : granulométrie

En granulométrie laser, les échantillons sont dilués 10 fois avec de l'eau ultra pure et sont laissés sous agitation pendant 30 min avant analyse. La distribution granulométrique de trois dispersions de cristaux issues des essais de répétition de la fabrication de référence est présentée en Figure 75. Chaque distribution est une moyenne obtenue après trois cycles de mesures granulométriques. La moyenne des trois distributions est aussi représentée en rouge.

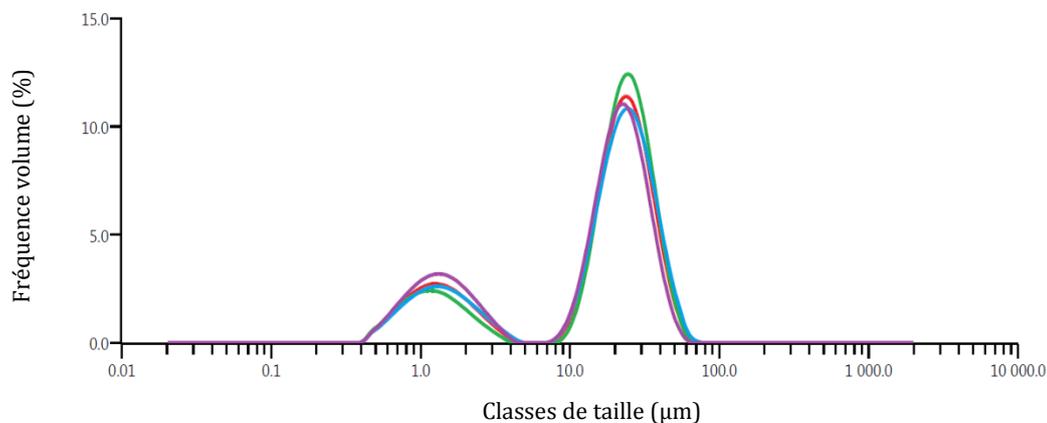


Figure 75. Distribution granulométrique en volume (représentation en fréquence) de trois essais obtenus dans les conditions de référence du procédé. Moyenne des trois distributions en rouge.

Les représentations en nombre, surface et volume permettent d'apporter des informations différentes sur la dispersion de cristaux. La représentation en nombre met en avant la taille des objets les plus nombreux au sein de l'échantillon et la représentation en volume met en avant les objets occupant le plus de volume au sein de la dispersion. La représentation en surface est intermédiaire entre les deux, mettant en avant l'aire inter-faciale entre la phase aqueuse et les objets. Son interprétation va de pair avec les images en microscopie qui présentent la dispersion de cristaux en 2 dimensions. Nous représentons ici en fréquence les distributions granulométriques en volume avec des classes de taille logarithmiques. Sur la

Figure 75, on observe deux populations au sein de l'échantillon qui sont mises en évidence par deux modes principaux. La plupart des dispersions d'alcools gras que nous avons fabriquées sont bimodales. La première se situe entre $0,4 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$ avec un mode à $1,3 \mu\text{m}$ et $24,5 \%$ de la population en volume et la seconde entre $7 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$, avec un mode à $23,8 \mu\text{m}$ et $75,5 \%$ de la population en volume. En conséquence, en complément aux diamètres moyens $D [4,3]$, $D [3,2]$ et $D [1,0]$ qui sont peu représentatifs d'une population de taille bimodale, nous analyserons également les fractions volumiques de particules comprises entre $0,4 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$, entre $7 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$ et plus grandes que $100 \mu\text{m}$. Par ailleurs, nous avons décidé de comparer directement les distributions granulométriques en fonction des conditions opératoires.

2.2.2 Forme des cristaux de la dispersion : microscopies

Microscopie optique

La Figure 76 présente les observations en microscopie en contraste interférentiel (DIC) à 20°C du produit fabriqué dans les conditions de référence.

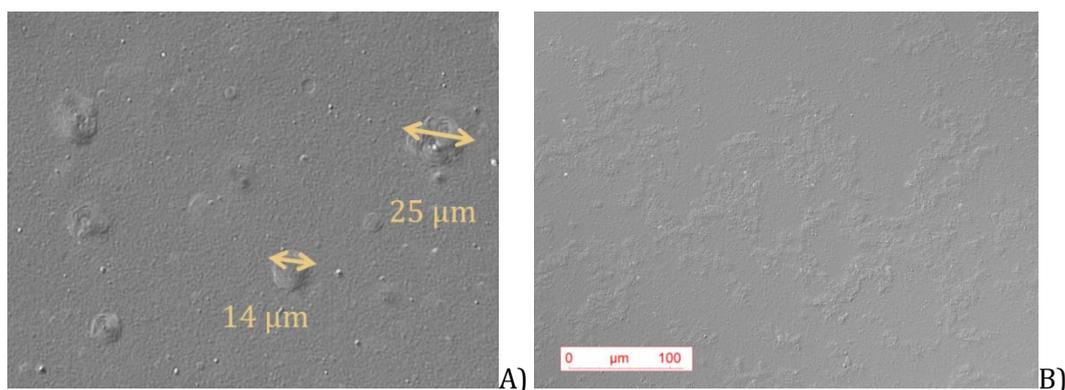
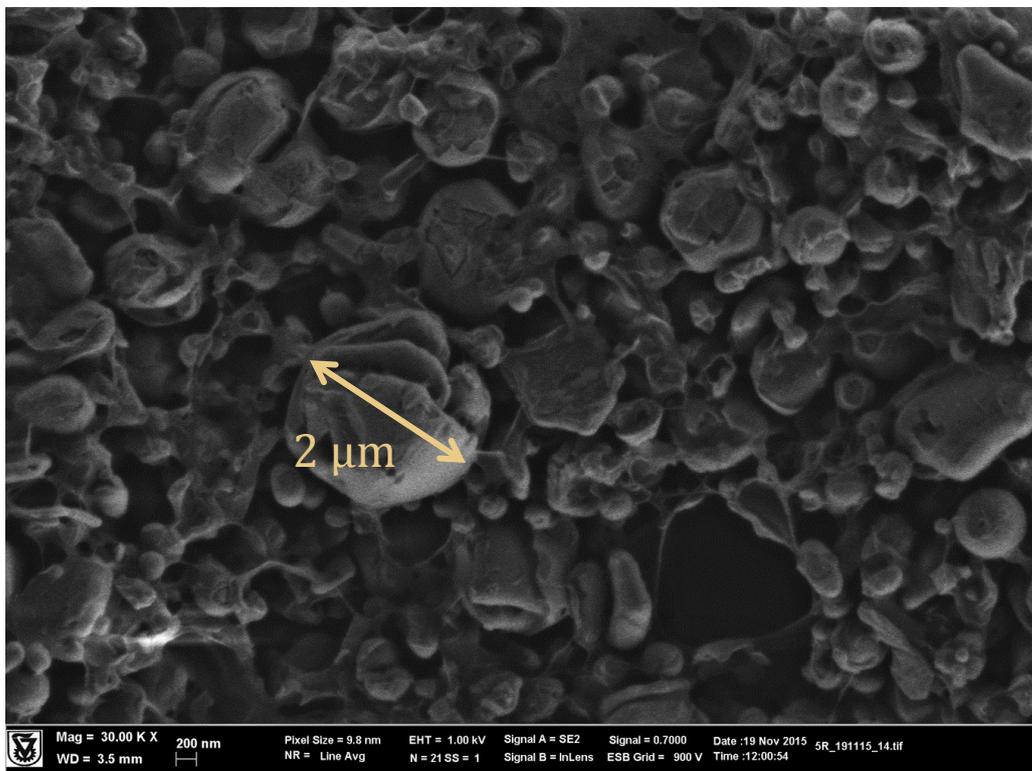


Figure 76. Observations en microscopie DIC de la fabrication réalisée avec le procédé de référence, A) dispersion à l'état brut ; B) dispersion diluée dix fois dans l'eau.

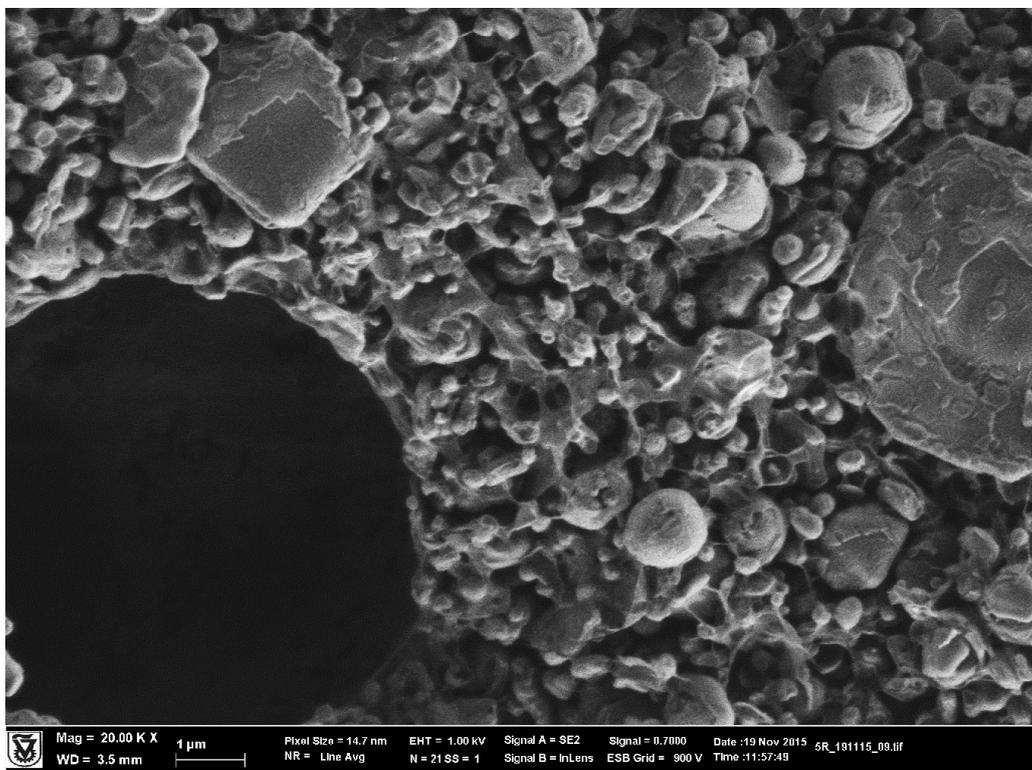
Les observations en microscopie DIC permettent de mettre en évidence les cristaux d'alcools gras. Nous pouvons remarquer d'emblée que les deux populations observées en granulométrie sont bien présentes dans l'échantillon. Les gros objets mis en évidence avec les flèches jaunes, sont plus facilement observables sur la dispersion brute et les plus petits sur la dispersion diluée, car la dilution permet de séparer les objets. La plupart des objets semblent avoir des formes arrondies.

Microscopie électronique

En complément, nous avons réalisé des observations en Cryo-MEB (Figure 77).



A)



B)

Figure 77. Clichés en cryo-microscopie électronique à balayage de la fabrication réalisée avec le procédé de référence.

Nous pouvons observer la présence d'objets ayant des tailles variables allant de $0,2 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$ avec des formes variées. On observe bien l'encombrement entre les objets. Il semble que certains sont sphériques et d'autres plaquettaires. Il semble aussi que des lamelles sont présentes entre les objets, ce qui pourrait expliquer le caractère thixotrope de la dispersion, si elles venaient à casser ou à s'orienter lors d'une déformation.

2.3 Mise en évidence des propriétés macroscopiques par mesures rhéologiques

La rhéologie des dispersions concentrées est gouvernée par l'organisation des cristaux et agrégats de cristaux (gonflement, microstructure, fraction volumique apparente) en plus des points de contact entre les objets. La morphologie et l'état de dispersion sont donc des paramètres qui impactent la consistance. Pour mettre en évidence les propriétés rhéologiques, les caractérisations réalisées sur les échantillons sont un spectre viscoélastique de la dispersion à $0,1 \%$ de déformation, suivi d'une courbe d'écoulement par palier de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 1000 s^{-1} . La Figure 78 présente un exemple et les valeurs discutées sont des moyennes sur trois essais.

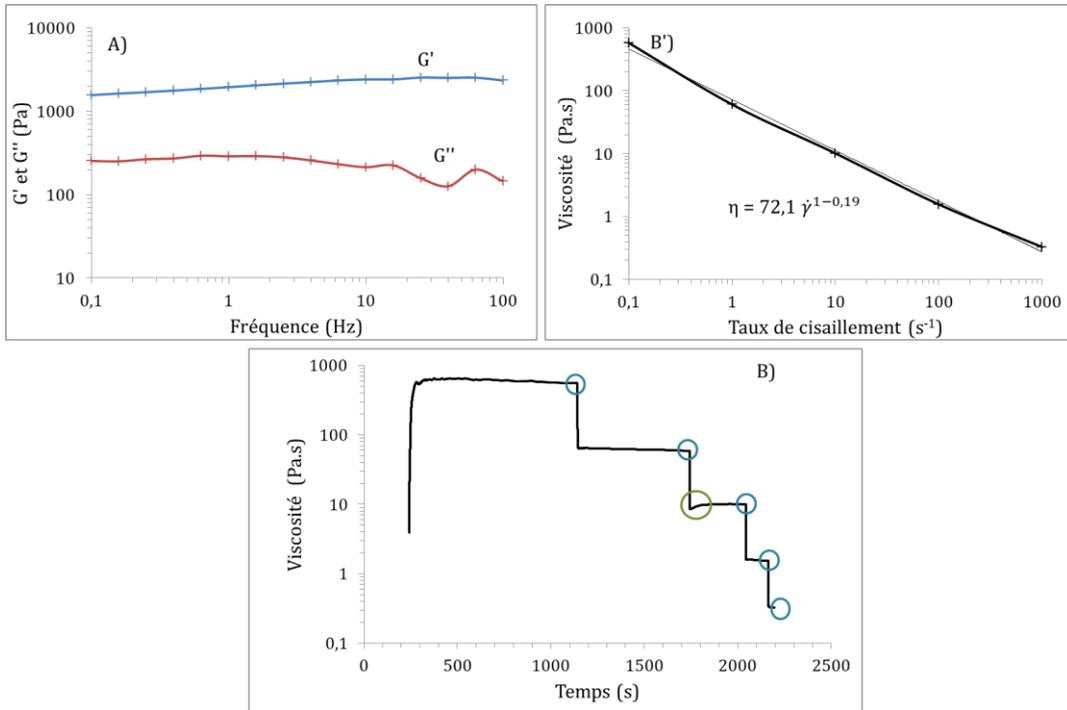


Figure 78. A) Spectre viscoélastique d'une fabrication de référence, module élastique G' (bleu) et module visqueux G'' (rouge) en fonction de la fréquence de déformation. B) Courbe d'écoulement par palier et B') courbe d'écoulement suivant une loi de puissance.

L'écoulement par palier est préféré à un balayage en continu car il permet de s'affranchir du caractère thixotrope des dispersions. On peut même remarquer un effet anti-thixotrope ou « jamming » des dispersions lors de l'augmentation de la viscosité pour un taux de cisaillement constant (0). Pour tracer la courbe d'écoulement suivant une loi de puissance

avec $\eta_{app} = K\dot{\gamma}^{1-n}$, les valeurs de viscosité sont relevées en fin de palier (0) et placées en fonction du taux de cisaillement appliqué à chaque palier. On voit que les dispersions d'alcools gras ont un comportement rhéologique caractéristique d'un gel colloïdal, c'est-à-dire qu'elles possèdent un module élastique G' supérieur au module visqueux G'' et un caractère rhéofluidifiant en cisaillement.

La valeur de viscosité à faible taux de cisaillement (1 s^{-1}) et de G' et G' / G'' à faible fréquence (0,1 Hz) sont des paramètres rhéologiques pouvant décrire le comportement du produit dans des conditions proches du repos. Ils renseignent sur la consistance de l'échantillon. La consistance est ferme avec $G'(0,1 \text{ Hz})$ égal à 1600 Pa. *A contrario*, la viscosité à 100 s^{-1} et les valeurs de G' et G' / G'' à 10 Hz nous renseignent sur le comportement de la dispersion lorsqu'elle est soumise à une sollicitation mécanique qui peut-être caractéristique de l'application de la crème (Tableau 16).

Tableau 16. Paramètres rhéologiques de la dispersion de cristaux de référence.

Consistance au repos			Consistance lors de l'application			n
$\eta (1 \text{ s}^{-1})$	$G' (0,1 \text{ Hz})$	$G' / G'' (0,1 \text{ Hz})$	$\eta (100 \text{ s}^{-1})$	$G' (10 \text{ Hz})$	$G' / G'' (10 \text{ Hz})$	
64 Pa.s	1596 Pa	6,4	1,58 Pa.s	2479 Pa	11,6	0,19

Le caractère de rhéofluidification ($n < 1$) est lié au fait que les objets s'orientent dans le sens de l'écoulement et dépend de la forme et de la taille. La valeur de $n = 0,19$ est plutôt caractéristique d'objets plaquettaires car très rhéofluidifiant^[139]. La consistance de la dispersion de cristaux au repos est ferme, alors que la crème se fluidifie lors de son application. Lors de l'application, le module élastique augmente d'environ 1000 Pa et le rapport G' / G'' est quasiment doublé par rapport au repos. Le caractère visqueux de la crème diminue alors que ses propriétés élastiques de gel s'intensifient.

3 Effet des paramètres de procédé

Nous allons voir maintenant comment le changement des paramètres de procédé lors des étapes de chauffage et de refroidissement a un impact sur les transitions observées. Nous ne présentons pas ici toutes les figures obtenues mais mettons en évidence les différences majeures par rapport au cas de référence.

3.1 Effet du temps passé à 80°C

3.1.1 Suivi *in situ*

Pour les conditions de référence, le mélange est maintenu 5 minutes à 80°C (83°C en paroi) lors de l'étape de chauffage. Nous avons voulu identifier si la valeur de couple était stable dans le temps à haute température ou si des modifications prenaient place. Pour ce faire, nous avons suivi son évolution pendant 30 minutes à 80°C. En comparaison avec la fabrication de référence, il y a très peu de différence dans les valeurs de couple. A 83°C, la valeur de couple est stable à 0,37 mN.m.

Lors du refroidissement, le début d'augmentation de couple se fait pratiquement à la même température que pour la fabrication de référence, c'est-à-dire à 68,4°C. Le pic de cristallisation est à 49,5°C pour une valeur de couple de 12,38 mN.m c'est-à-dire avec une valeur de couple légèrement inférieure à celle du cas de référence de 14,4 mN.m (Figure 72). Cet écart est aussi présent en fin de fabrication avec une valeur de 10,4 mN.m (vs. 11,8 mN.m).

3.1.2 Caractérisations post fabrication

La **structure lamellaire** présente un comportement calorimétrique obtenu en DSC identique à celui des cristaux obtenus avec le procédé de fabrication de référence.

La **microstructure** est elle aussi très proche en termes de taille et de forme d'objet. En effet, les observations microscopiques sont similaires à celles de la fabrication de référence. En granulométrie laser, on observe bien deux populations, de 0,4 µm à 7 µm et de 7 µm à 100 µm. Les deux modes sont 1,3 µm et 24,0 µm. Une légère augmentation de la quantité de petits cristaux est visible sur la distribution, par rapport à la fabrication de référence, mais elle reste peu significative.

Les **propriétés rhéologiques** sont aussi très similaires et les différences peu significatives.

3.1.3 Conclusion

En résumé, Le temps passé à 80°C, sous forme L_α ne semble pas avoir d'impact sur les propriétés des dispersions.

3.2 Effet de l'agitation lors de l'étape de refroidissement.

3.2.1 Suivi *in situ*

La variation de la valeur de couple pour les fabrications réalisées à une vitesse de rotation des lames de 200, 400 et 600 rpm lors du refroidissement est présentée en Figure 79. Nous ne présentons que l'étape de refroidissement car dans les trois cas, le chauffage est réalisé dans les conditions de référence.

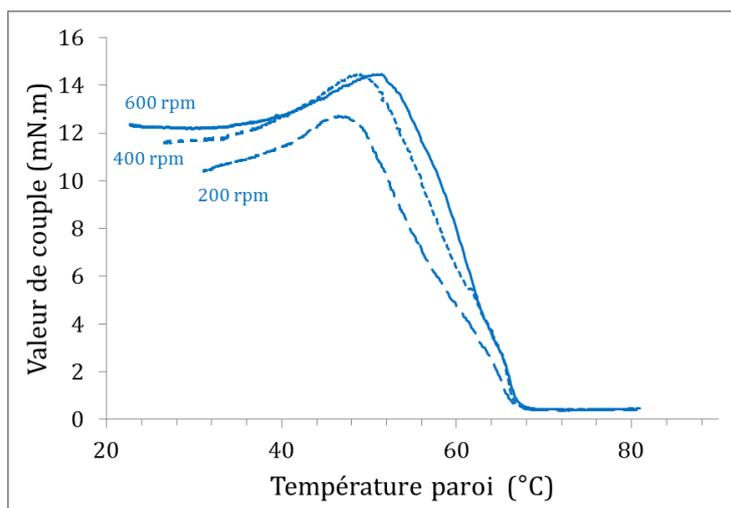


Figure 79. Variation de la valeur de couple au refroidissement lorsque l'agitation est fixée à 200, 400 et 600 rpm.

Le procédé de fabrication de référence a pour vitesse d'agitation au refroidissement 400 rpm. La comparaison avec les vitesses à 200 et 600rpm est réalisée avec les autres paramètres de procédé constants. Lorsque l'agitation est baissée à 200 rpm, les transitions observées sont identiques mais la température correspondant au maximum de la valeur de couple lors du refroidissement est légèrement plus basse (47°C). A l'inverse, lorsque la vitesse est augmentée à 600 rpm, la valeur est augmentée (52°C).

Les valeurs de couple sont aussi différentes. L'augmentation de la vitesse de rotation des lames permet un meilleur renouvellement de la couche de fluide en contact avec la double enveloppe. Ainsi, le renouvellement facilite le transfert thermique en diminuant la différence de température entre milieu et paroi. Cet effet peut expliquer l'augmentation de la température de cristallisation lorsque l'agitation est augmentée. Les valeurs de couple sont aussi différentes pour une même température, le couple est plus élevé quand la vitesse de raclage est plus forte et sa variation est plus rapide en fonction de la température. En effet, la mesure de couple va caractériser les forces de frottement entre les couches de fluide, qui vont augmenter avec la vitesse de raclage.

3.2.2 Caractérisations post fabrication

La **structure lamellaire** présente un comportement thermique identique en DSC à celui des cristaux obtenus avec le procédé de fabrication de référence.

Les **microstructures** sont très proches en termes de taille et de forme. La Figure 80 présente des distributions **granulométriques**.

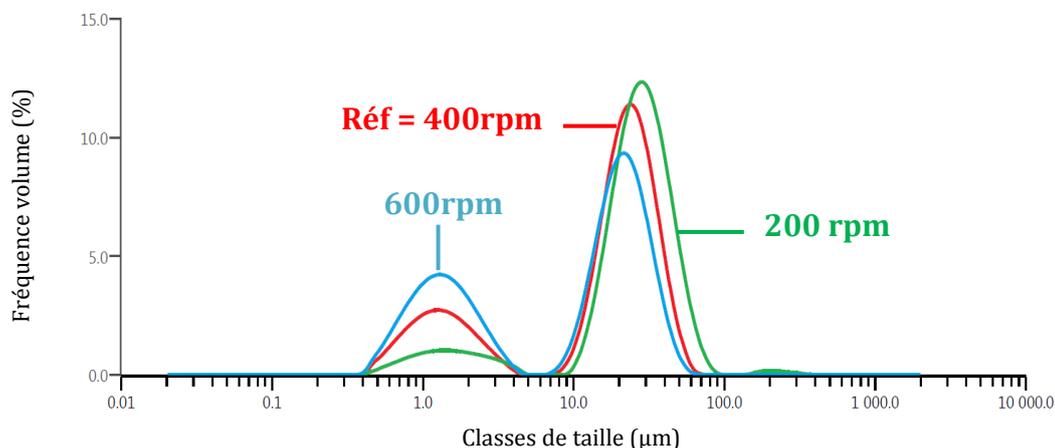


Figure 80. Distributions granulométriques moyennes des fabrications réalisées avec des vitesses d'agitation lors de l'étape de refroidissement de 200 (vert); 400 (rouge = référence) et 600 rpm (bleu).

Dans les trois cas, la population de petits objets est toujours localisée de 0,4 à 7 µm et celles des plus gros objets de 7 à 100 µm environ. Cependant, les valeurs des modes et pourcentages changent. A une faible agitation, le mode de la population de gros objets est de 28,2 µm, et il représente 88,3 % de la population en volume. A l'opposé, la fabrication à 600 rpm présente un mode plus bas à 22,1 µm avec une proportion de 64,6 %. De même, les pourcentages pour les petits objets passent de 10,9 à 24,5 et 35,1 % avec l'augmentation de l'agitation de 200, 400 et 600 rpm respectivement, et ce en conservant une valeur de mode quasi similaire de 1,2 µm. Ce résultat est assez intuitif, plus le cisaillement est important, plus la population de petits objets est grande. Cependant, nous pouvons noter que l'agitation ne semble pas impacter la valeur de mode des petits objets. Ainsi, le fractionnement par l'effet du cisaillement semble impacter uniquement la population des gros objets.

D'une manière similaire à la fabrication de référence, nous pouvons noter deux types d'objets en microscopie DIC, pour les conditions de procédé étudiées. A 200 rpm, les plus gros objets sont plus présents et plus gros qu'à 600 rpm.

Les **propriétés rhéologiques** sont très proches de celles de la fabrication de référence. Seul le rapport G' / G'' à 10 Hz présente une légère augmentation avec la vitesse d'agitation, il est égal à 10,13 ; 11,63 et 12,16 pour les crèmes obtenues avec des vitesses d'agitation de 200, 400 et 600 rpm respectivement. Les crèmes ont un caractère visqueux moins prononcé lorsqu'elles sont fabriquées à plus forte vitesse de raclage.

3.2.3 Conclusion

L'augmentation de la vitesse de cisaillement lors de l'étape de refroidissement permet d'obtenir un pourcentage plus important de petits cristaux, et par la même occasion, la diminution de la quantité et de la taille des plus gros objets. Cependant, nous avons remarqué que la taille des petits cristaux était indépendante de la vitesse d'agitation.

3.3 Effet de la cinétique de refroidissement

Nous étudions maintenant l'effet d'un refroidissement plus lent.

3.3.1 Suivi *in situ*

Par rapport à la fabrication de référence, l'étape de chauffage est similaire et les transitions observées durant cette étape sont aux mêmes températures et valeurs de couple. Cependant, la cinétique de refroidissement du produit étant fixée à 0,4°C/min, le comportement au refroidissement est différent (Figure 81).

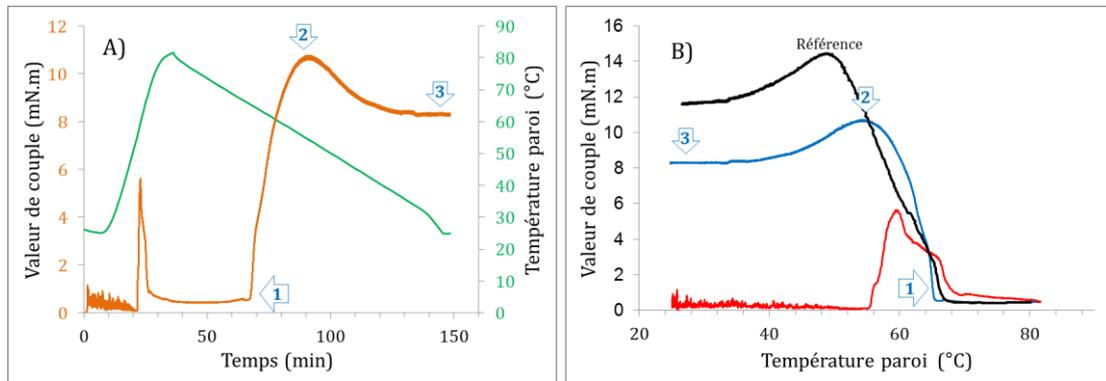


Figure 81. Variation de la valeur de couple pour les fabrications réalisées à 80°C suivies d'une étape de refroidissement avec une cinétique lente. A) couple et température en fonction du temps ; B) couple en fonction de la température. La référence au refroidissement est indiquée en noir.

Avec cette cinétique lente, la valeur de couple atteinte à 80°C reste stable dans une plus grande gamme de temps et de températures avant le début de la cristallisation que dans les conditions de référence. Le début de cristallisation intervient à une température plus basse que pour la fabrication de référence : 65,7°C au lieu de 68,2°C. Dans le cas de la cinétique lente, la température de début de cristallisation observée est plus proche de celle relevée dans les observations en DSC. *A contrario*, le maximum de valeur de couple est atteint quant à lui à une température plus élevée mais avec une valeur de couple plus basse, à (54,3°C ; 10,4 mN.m) au lieu de (49,5°C ; 14,4 mN.m). En se basant sur les valeurs de couple on observe que la cristallisation n'étant pas instantanée pour le refroidissement lent, elle est réalisée en 22 min contrairement au refroidissement rapide (3 min 20 sec). En fin de fabrication, la valeur de couple de 8,9 mN.m est moins élevée que celle de la référence (11,8 mN.m). La cinétique thermique étant différente, la cinétique de cristallisation a été modifiée et le produit final n'a pas la même propriété macroscopique d'un point de vue

rhéologique. Les caractérisations post fabrication vont alors nous indiquer si la microstructure du produit est différente.

3.3.2 Caractérisation post fabrication

La **structure lamellaire** présente un comportement calorimétrique en DSC identique à celui des cristaux obtenus avec le procédé de fabrication de référence.

La **microstructure** des cristaux est différente en termes de taille et de forme. La Figure 82 présente les distributions granulométriques pour les refroidissements lent et rapide.

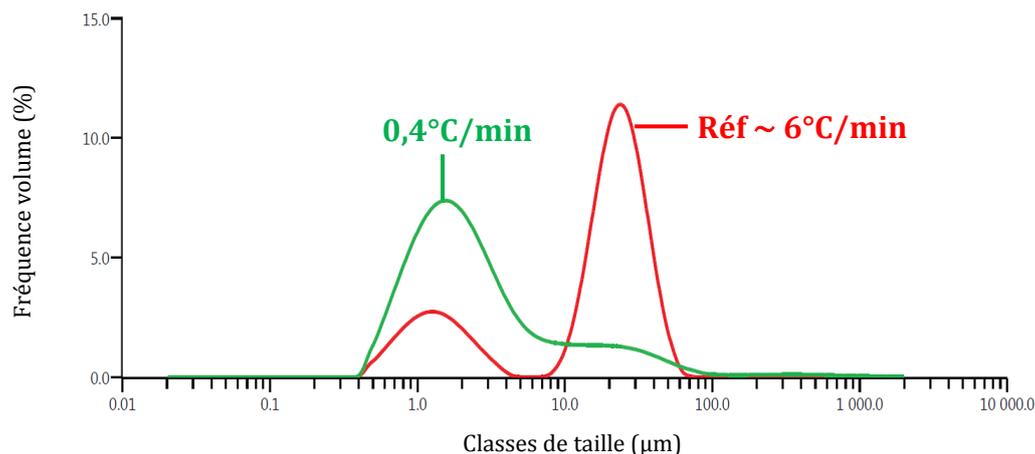


Figure 82. Distributions granulométriques moyennes des fabrications obtenues avec des refroidissements réalisés avec une cinétique de 0,4°C/min (vert) et une de 6°C/min (rouge = référence).

La modification de la cinétique de refroidissement impacte directement la dispersion granulométrique. En effet, après le refroidissement lent, la population de gros cristaux n'est plus du tout majoritaire. Le mode principal n'est plus celui des gros cristaux mais celui des petits objets à 1,6 µm avec une proportion de 81,3 %. Le mode secondaire de la distribution est aux alentours de 24 µm. Les cristaux observés en microscopie DIC (Figure 83) sont petits et certains sont biréfringents. Il semble que la plupart soient sphériques. Nous observons très peu de gros cristaux.

Les **propriétés rhéologiques** sont différentes par rapport à la fabrication de référence. En effet, bien que les rapports G' / G'' à 0,1 Hz et 100 Hz soient similaires à ceux de la dispersion de référence, les valeurs de module élastique sont plus faibles de 400 Pa (-25%) et 600 Pa (-25%) à 0,1 Hz et 10 Hz respectivement (au lieu de 1600 et 2500 Pa). De même, les viscosités sont plus faibles de 10 Pa.s (-15%) et 0,3 Pa.s (-20%) à 1 s^{-1} et 100 s^{-1} respectivement (au lieu de 64 et 1,6 Pa.s). Ainsi les consistances sont moins fermes et moins visqueuses. Le réseau tridimensionnel de cristaux semble être moins structuré que lorsque le refroidissement est rapide.

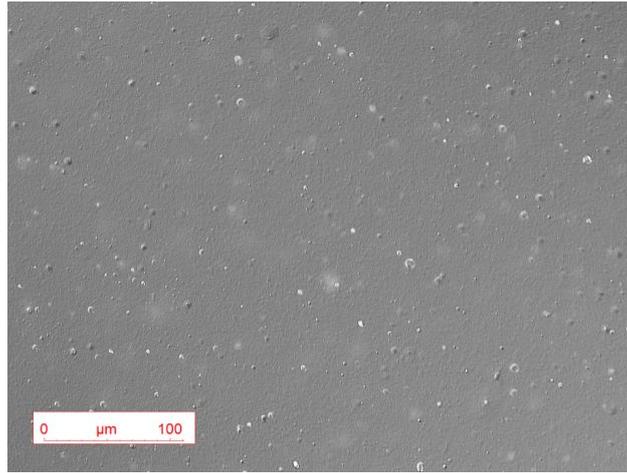


Figure 83. Observations en microscopie DIC d'une fabrication dont l'étape de refroidissement est réalisée avec une cinétique de 0,4°C/min.

3.3.3 Conclusion

Lorsque le refroidissement de la phase L_α est plus lent, la cristallisation en phase $L_{\beta h}$ gonflée intervient à une température plus basse (65,7°C), et la transition de cristallisation est plus longue, en s'étalant sur plus de 20 minutes, d'après les valeurs de couple. Cette modification a pour effet une augmentation significative du pourcentage de petits cristaux. Il en résulte une modification des propriétés rhéologiques vers des consistances moins fermes et moins visqueuses.

3.4 Effet d'un second cycle de chauffage / refroidissement

3.4.1 Suivi *in situ*

Dans ce cas, la dispersion de cristaux obtenue avec les conditions de procédé de référence a été re-processée une seconde fois à la suite du premier cycle de chauffage / refroidissement et dans les mêmes conditions (Figure 84).

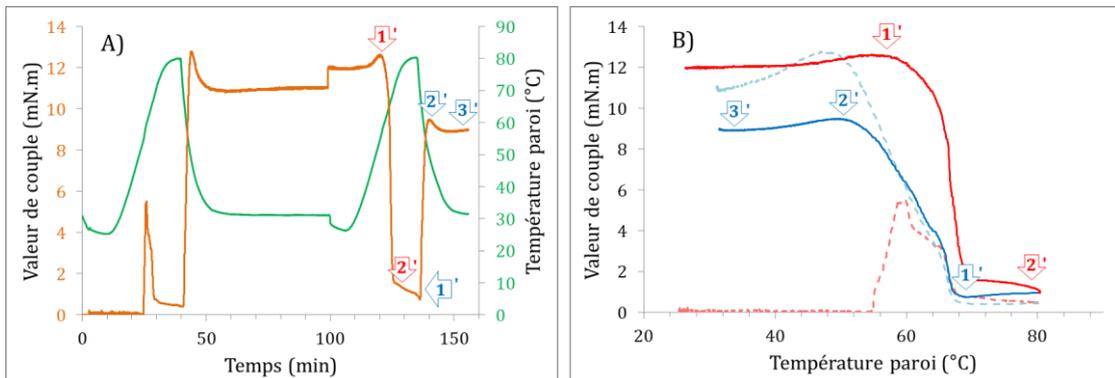


Figure 84. Variation de la valeur de couple et de la température pour les fabrications réalisées avec les conditions de procédé de références appliquées 2 fois à la suite. A) en fonction du temps : couple en orange, température en vert ; B) en fonction de la température, chauffage (rouge) et refroidissement (bleu). Les courbes en pointillé sont celles du 1^{er} cycle.

Lorsqu'une dispersion de cristaux obtenue avec les conditions de procédé de référence est re-processée une seconde fois dans les mêmes conditions de fabrication, les observations au chauffage sont logiquement différentes car l'état de dispersion initial n'est pas identique. En effet, lors du second chauffage, la seule transition observée est une chute de la valeur de couple. La diminution (1') commence à partir de 60°C et chute abruptement à partir à 65°C jusqu'à (71°C ; 1,3-1,6 mN.m). A 83°C la valeur de couple continue à diminuer (2') mais plus lentement jusqu'à 1 mN.m. Au début des deux chauffages, les deux systèmes sont totalement différents. Lors du premier chauffage, le mélange est très hétérogène, avec des alcools gras non gonflés qui peuvent ou non être hydratés et des tensioactifs en solution. *A contrario*, lors du second chauffage, les alcools gras sont déjà tous sous forme $L_{\beta h}$ gonflée. Ainsi, une seule transition est observée et elle correspond à la fusion des chaînes carbonées de la phase $L_{\beta h}$ gonflée en phase L_{α} . Les objets formés initialement deviennent fluides et se réorganisent en fonction de l'agitation assurée par les lames raclantes. On peut le voir sur la variation du couple à 83°C, qui ne se stabilise pas mais continue à diminuer. Les températures au second chauffage sont en accord avec celles observées lors de l'analyse en DSC de l'échantillon de référence.

Lors du deuxième refroidissement, la valeur de couple continue à diminuer progressivement (entre 2' & 1') jusqu'à (70°C ; 0,5 mN.m). Puis la valeur de couple augmente pour atteindre la valeur maximale (2') à 50°C de 9,3 mN.m. Soit près de 3,5 mN.m de moins qu'au premier refroidissement. La valeur finale de couple est elle aussi moins élevée de 2 mN.m. Il semble donc que le produit final obtenu après chacun des cycles de chauffage / refroidissement n'ait pas les mêmes caractéristiques rhéologiques. Par ailleurs, on peut remarquer entre le premier refroidissement et le second chauffage (avant 1') un saut dans les valeurs de couple vers 100 min. Cette variation correspond au changement de vitesse des lames raclantes, le chauffage étant opéré à 600 rpm tandis que l'étape de refroidissement est à 400 rpm. La vitesse des lames modifie les valeurs de couple, ce qui explique cette modification.

3.4.2 Caractérisations post fabrication

La **structure lamellaire** présente un comportement calorimétrique en DSC identique à celui des cristaux obtenus avec le procédé de fabrication de référence.

Cependant, la **microstructure** est totalement modifiée. Les cristaux sont plus petits (Figure 85). Les deux états de dispersion présentent des modes similaires mais des pourcentages de population différents. En effet, après un second traitement thermomécanique, la population de petits cristaux représente 66,7 % de la distribution en volume contre seulement 24,5 % au premier traitement. Ceci montre clairement que l'état à chaud (80°C) après le 1^{er} chauffage est différent de celui après le 2nd chauffage. Il s'agit d'un état structuré qui garde la trace de son état antérieur à froid (AG en pastille dans le cas du 1^{er} chauffage ou AG sous forme $L_{\beta h}$ gonflée dans le cas du second chauffage).

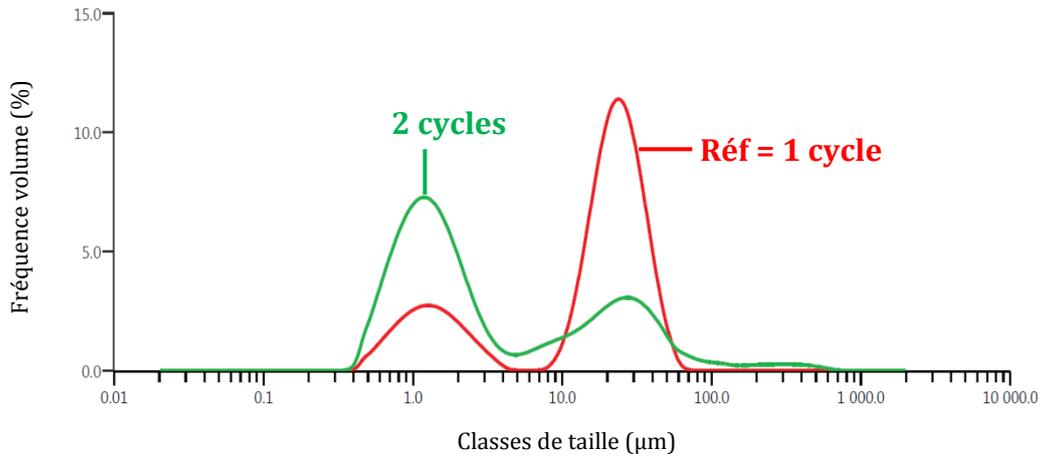


Figure 85. Distributions granulométriques moyennes des fabrications réalisées avec le protocole de référence, deux fois à la suite (vert) et une seule fois (rouge = référence).

Les observations en microscopie DIC sont en accord avec la distribution granulométrique, nous observons plus de petits objets que lorsque le protocole de fabrication n'est réalisé qu'une seule fois. Il semble qu'il n'y ait pas de formation d'objets de tailles intermédiaires.

Les **propriétés rhéologiques** sont très proches de celles de référence. Seul le rapport G' / G'' présente une légère augmentation, allant dans le sens d'un produit moins visqueux après un second cycle de chauffage / refroidissement, comme observée par la mesure de couple plus faible en fin de fabrication.

3.4.3 Conclusion

Lorsqu'une dispersion de cristaux subit un second cycle de chauffage et refroidissement, les transitions observées en suivi de couple *in situ* sont totalement modifiées. Cette différence vient du fait que lors du premier chauffage, le mélange est très hétérogène avec des alcools gras non gonflés, tandis que lors du second chauffage, les alcools gras sont déjà tous sous forme $L_{\beta h}$ gonflée. Le fait de refondre la dispersion de cristaux avec la structure $L_{\beta h}$ gonflée a pour effet de diminuer la taille finale de ces derniers, mais n'affecte pas leur comportement thermique. Les propriétés rhéologiques de la dispersion sont légèrement modifiées.

3.5 Effet de la température maximale atteinte : fabrication à 56°C

Nous avons décidé de sélectionner 56°C comme température maximale atteinte dans le procédé de fabrication pour se placer juste après la fusion des alcools gras hydratés.

3.5.1 Suivi *in situ*

Pour chauffer le mélange à 56°C, la paroi atteint une température de 57,5°C. La variation de la valeur de couple pour les fabrications réalisées à 56°C, est présentée en Figure 86, dans deux cas : lors d'une isotherme à chaud (56°C) de 5 minutes et de 30 minutes.

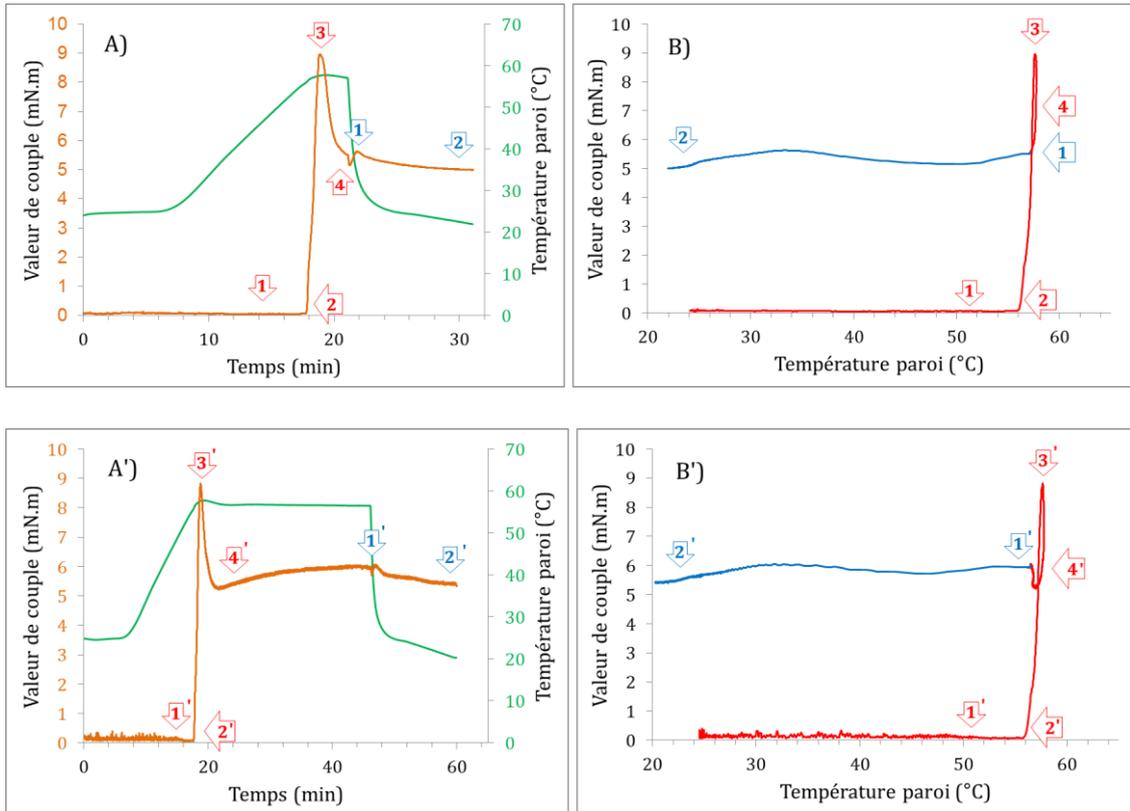


Figure 86. Variation de la valeur de couple pour les fabrications chauffées jusqu'à 56°C. A & A') en fonction du temps (orange), la température est en vert ; B & B') en fonction de la température, chauffage (rouge) et refroidissement (bleu). A & B) Isotherme à chaud de 5 min ; A' & B') isotherme à chaud de 30 min.

Pendant l'étape de chauffage, lorsque le mélange n'est porté qu'à 56°C (température produit), seulement trois variations sont observées. En effet, la première est la diminution du bruit vers 50°C, correspondant au début de la fusion des alcools gras (1 & 1'). Elle est suivie d'une forte augmentation de la valeur de couple de (2 & 2') à (3 & 3'), passant de (55,8°C ; 0,09 mN.m) à (57,5°C ; 9,1 mN.m). Cette transition a une température de démarrage similaire aux transitions observées lorsque le mélange est chauffé jusqu'à 80°C, mais l'intensité du maximum de la valeur de couple est plus grande. Quel que soit le temps passé à 56°C, la valeur du maximum est d'environ 9 mN.m contre seulement 5,91 mN.m pour la fabrication de référence. C'est probablement l'arrêt du balayage en température et la stabilisation à 56°C qui permet l'obtention d'une augmentation avec une telle intensité. Une forte augmentation des valeurs de couple à 55°C avait déjà été rapportée dans la littérature sur un système C₁₆OH / C₁₈TAC, mais sans apporter d'explications particulières. Cette augmentation était observée après une isotherme d'environ 20 min, tandis que pour notre composition, le phénomène apparaît rapidement^[2].

Cette forte augmentation est associée à la cristallisation des alcools gras fondus en alcools gras ayant une structure L_{ph} gonflée. Une fois les cristaux gonflés formés, la valeur de couple diminue de (3 & 3') à (4 & 4'). C'est probablement la signature du caractère thixotrope de la dispersion ou d'une fragmentation des cristaux. Lorsque le mélange est chauffé 30 min à

56°C, la valeur de couple remonte légèrement après le passage du pic (4') à (1') et se stabilise vers une valeur asymptotique de 5,9 mN.m. Ceci pourrait être dû au fait que l'agitation a pour effet d'homogénéiser le milieu.

Dans les deux cas (5 ou 30 minutes à 56°C), nous n'observons pas de seconde transition faisant chuter drastiquement les valeurs de couple en dessous de 1 mN.m, comme lorsque le mélange est chauffé jusqu'à 80°C. Le fait que le couple reste élevé s'explique par le maintien d'une température inférieure à la température de fusion $L_{\beta h}$ gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$.

Nous pouvons remarquer qu'après les 5 ou 30 minutes de maintien à 56°C, l'ouverture du bain de refroidissement provoque un sursaut dans les valeurs de couple (1 & 1'), la valeur de couple continuant de diminuer progressivement durant le refroidissement jusqu'à environ 6 mN.m en moyenne, à température ambiante (2 & 2').

Cette valeur de couple en fin de fabrication est près de deux fois moins élevée que lorsque le mélange est chauffé jusqu'à 80°C.

3.5.2 Caractérisations post fabrication

D'un point de vue calorimétrique, la **structure lamellaire** a la même température de fusion et la même enthalpie que celles obtenues avec le procédé de fabrication de référence.

La **microstructure** est nettement différente de celle du cas de référence. La Figure 87 présente les distributions granulométriques moyennes de fabrications réalisées avec une température maximale atteinte de 80°C ou de 56°C avec des isothermes de 5 et 30 min.

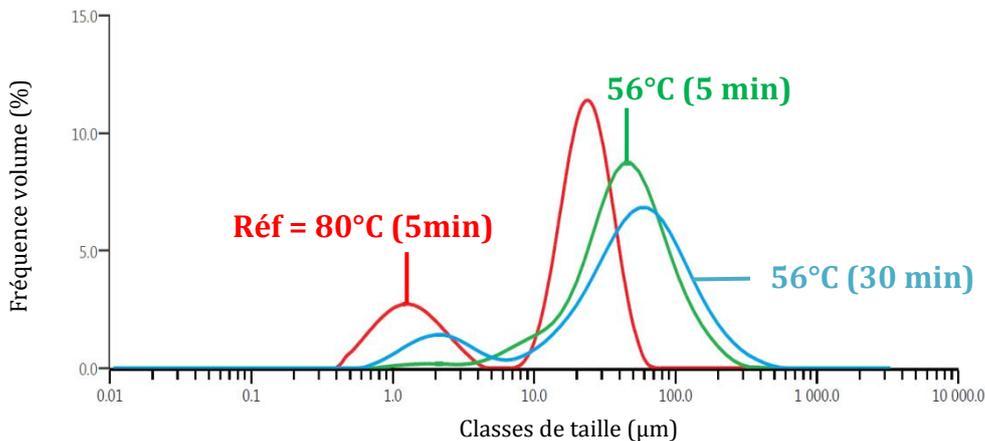


Figure 87. Distributions granulométriques moyennes des fabrications réalisées avec une température maximale atteinte de 56°C avec des isothermes de 5 min (vert) et 30 min (bleu) ; et une température maximale atteinte de 80°C avec 5 min d'isotherme (rouge = référence).

Lorsque la température de fabrication est diminuée, nous pouvons remarquer que la gamme de tailles des objets est différente. Les petits cristaux restent dans une gamme de 0,4 à 7 µm mais les gros cristaux ont des tailles pouvant aller jusqu'à 300 et 500 µm. Le mode des petits objets augmente légèrement à 2,4 µm et celui des plus gros à 45,8 et 41,4 µm pour 5 et

30 min d'isotherme à 56°C respectivement. Plus le temps passé à 56°C est long, plus la population de petites particules est grande, car elle passe de 3,7 % (5 min) à 27,1 % (30 min).

Les cristaux n'ont pas la même forme qu'avec un chauffage à 80°C. La Figure 88 présente les observations en microscopie DIC.

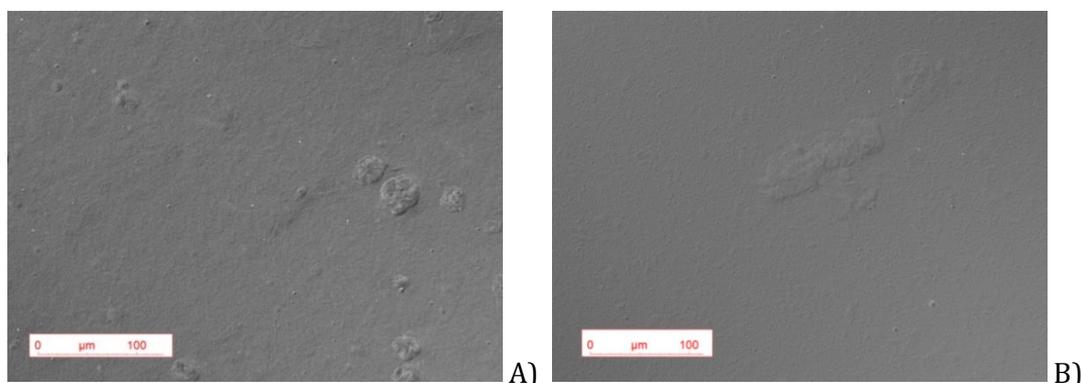


Figure 88. Observations en microscopie DIC d'une fabrication réalisée avec une température maximale atteinte de 56°C avec une isotherme de 5 min, A) dispersion à l'état brut ; B) dispersion diluée 10 fois dans l'eau.

En accord avec la granulométrie, nous pouvons observer que de gros objets dépassant les 100 µm sont présents dans l'échantillon. Sur la photo de la dispersion diluée, nous pouvons aussi aisément voir de petits cristaux ayant une taille allant jusqu'à 7 µm.

Les modifications de structure lamellaire et de microstructure impactent fortement les **propriétés rhéologiques** de la dispersion de cristaux. Les variations par rapport à la fabrication de référence sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17. Propriétés rhéologiques des dispersions de cristaux obtenues avec une température maximale atteinte de 56°C ; en rouge : la variation par rapport au cas de référence.

Temps à 56°C	Consistance			Application			
	η (1 s ⁻¹)	G' (0,1 Hz)	G' / G'' (0,1 Hz)	η (100 s ⁻¹)	G' (10 Hz)	G' / G'' (10 Hz)	n
5 min	38 Pa.s (-26)	670 Pa (-900)	3,7 (-3)	0,75 Pa.s (-0,8)	1303 Pa (-1100)	8,0 (-3)	0,16 (-0,3)
30 min	39 Pa.s (-25)	530 Pa (-1000)	4,5 (-2)	0,85 Pa.s (-0,7)	970 Pa (-1400)	10,6 (-1)	0,14 (-0,5)

Ces dispersions sont bien moins fermes/ consistantes que la dispersion de référence. Il semble que l'effet soit un peu accentué avec le temps passé à 56°C. Le coefficient de rhéofluidification est plus faible. Il semble que cette diminution puisse être reliée à un changement de forme des objets présents dans la dispersion. Ces derniers étant moins sphériques que lors d'une fabrication de référence.

3.5.3 Conclusion

La modification de la température maximale atteinte dans le procédé de fabrication a des effets à tous les niveaux. Le mélange ne transite pas par une phase L_{α} mais forme directement les cristaux ayant une structure $L_{\beta h}$ gonflée à partir des alcools gras fondus (la structure lamellaire sera discutée dans la partie 4 de ce chapitre). Le refroidissement n'entraîne pas de transition de cristallisation, mais une simple baisse de la température. Leur comportement calorimétrique est cependant similaire. La microstructure présente de plus gros objets. Cet effet se traduit par une chute des propriétés rhéologiques.

3.6 Effet de la température maximale atteinte : fabrication à 60°C

Nous avons décidé de sélectionner 60°C comme température maximale atteinte dans le procédé de fabrication pour se placer juste après la fusion des alcools gras hydratés et au niveau du pic exothermique observé dans le cas des échantillons préparés avec la méthode C) du Chapitre IV.

3.6.1 Suivi *in situ*

Pour chauffer le mélange à 60°C, la paroi atteint une température de 62°C. La variation de la valeur de couple pour les fabrications réalisées à 60°C, est présentée en Figure 89.

De même que pour le mélange chauffé à 56°C, seulement trois modifications de couple sont observées au chauffage. La première, vers 50°C, correspond au début de la fusion des alcools gras (1 & 1') et la seconde à la cristallisation en phase $L_{\beta h}$ gonflée de (2 & 2') à (3 & 3'). Celle-ci est aussi suivie d'une diminution de la valeur de couple de (3 & 3') à (4 & 4') qui serait associée au comportement thixotrope et / ou à la fragmentation de la dispersion. Après la transition de cristallisation, si le mélange est laissé 30 min à 62°C, la valeur de couple atteint un plateau après une légère augmentation de (4') à (1'). Lorsque le mélange n'est laissé que 5min, la valeur de couple augmente toujours lorsque le bain de refroidissement est ouvert de (4) à (1). A l'ouverture du bain, la valeur de couple augmente rapidement, passant de (62°C ; 5,0 mN.m) à (49,4°C ; 7,43 mN.m) lorsque le mélange est laissé 30min de (1') à (2') ; et de (62°C ; 3,72 mN.m) à (49,7°C ; 6,12 mN.m) lorsque le mélange est laissé 5min (1) à (2). La valeur finale de couple atteinte après la transition de refroidissement est de 6,64 mN.m et 5,26 mN.m pour les fabrications laissées 30 min (2') et 5 min (2) respectivement. L'augmentation de la valeur de couple au refroidissement est probablement la signature d'un changement d'état lors du refroidissement, à savoir une transition de cristallisation. La dispersion n'est à priori pas la même que lorsqu'elle est chauffée à 56°C.

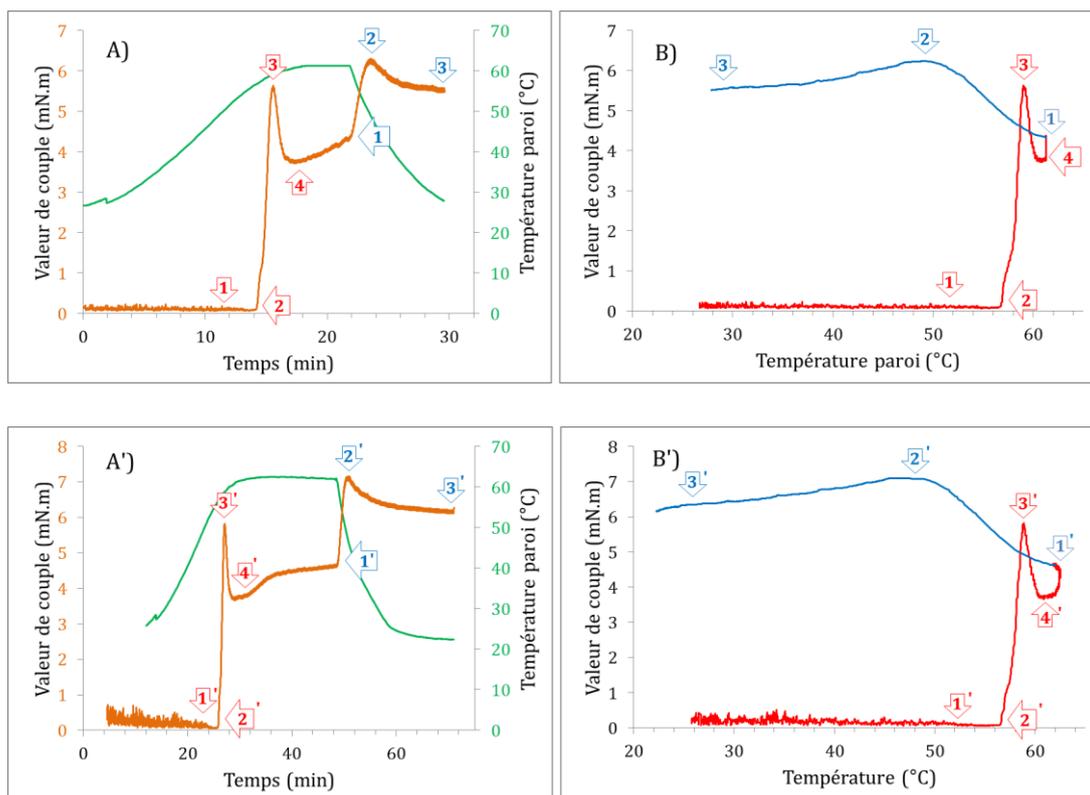


Figure 89. Variation de la valeur de couple pour les fabrications chauffées jusqu'à 60°C. A & A') en fonction du temps (orange), la température est en vert ; B & B') en fonction de la température, chauffage (rouge) et refroidissement (bleu). A & B) Isotherme à chaud de 5 min ; A' & B') isotherme à chaud de 30 min.

3.6.2 Caractérisations post fabrication

D'un point de vue calorimétrique, les lamelles présentent la même température de fusion et la même enthalpie que celles obtenues avec le procédé de fabrication de référence.

Cependant, la **microstructure** des cristaux est très similaire à celle obtenue avec une température de 56°C. En effet, d'une manière similaire, la dispersion présente des objets bien plus gros que lorsque la température maximale est de 80°C. Les modes principaux sont de 58,5 et 68,2 μm . Plus le temps passé à 60°C est grand, plus le pourcentage de petits cristaux est grand car il passe de 3,2 à 20,2 % pour 5 et 30 min respectivement. Les observations microscopiques sont aussi très similaires à celles réalisées sur les préparations à 56°C. De plus gros objets sont observés à cette température qu'à 80°C

Les **propriétés rhéologiques** de la dispersion de cristaux sont très proches des propriétés observées lorsque le mélange est chauffé à 56°C.

3.6.3 Conclusion

Lorsque la température maximale est de 60°C, les observations *in situ* et post fabrication sont assez proches de celles où la température maximale est de 56°C. Cependant, lors du refroidissement une transition augmentant la valeur de couple est observée. Nous n'avons pas d'explication pour justifier cette augmentation.

4 Approche de l'état de dispersion par les rayons X

Les caractérisations de diffractions de rayons X réalisées sur les dispersions obtenues avec les différents paramètres de procédé sont explicitées dans cette partie. Nous avons décidé de regrouper cette analyse dans une partie spécifique pour faciliter la compréhension.

4.1 De la structure lamellaire à la microstructure cristalline

La Figure 90 présente les diffractogrammes SAXS et WAXS des fabrications ayant pour caractéristiques : une température maximale atteinte à 56°C, 60°C, puis 80°C avec une cinétique rapide (référence) et lente.

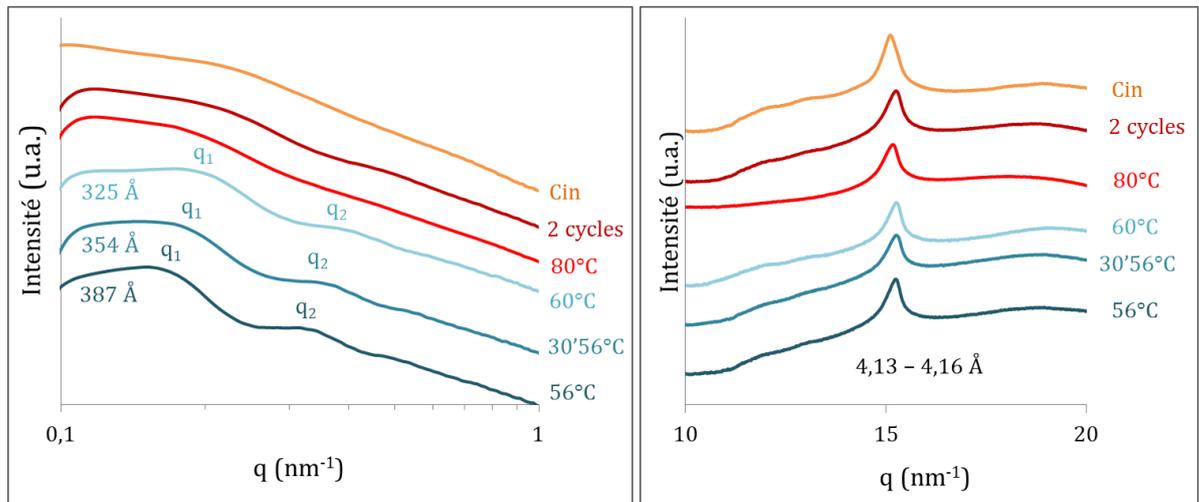


Figure 90. Diffractogrammes SAXS et WAXS réalisés à 25°C, des fabrications : de référence, cyclées deux fois, avec la cinétique lente, avec les températures maximales de 56°C (5 et 30 min) et 60°C (5 min) ; Collimation ligne.

En WAXS, toutes les fabrications présentent un pic unique à 4,13 – 4,16 Å, caractéristique d'une phase cristallisée qui peut être hexagonale si elle est lamellaire.

Pour les fabrications réalisées avec une température maximale inférieure à 80°C, on observe des pics de diffraction qui peuvent être caractéristiques d'une phase lamellaire gonflée (q_1 et q_2). Cette supposition est mise en avant, car bien que nous ne disposons pas d'un ordre 3, il semble logique que la phase observée soit lamellaire, en se référant aux échantillons analysés à 5, 10 et 20 wt% en $C_{16/18}OH$ du Chapitre IV. Les périodes sont assez élevées et peuvent aller jusqu'à 387 Å. Pour les fabrications réalisées à une température égale à 80°C, on n'observe pas de pic mais une légère ondulation du signal en SAXS.

Nous pouvons remarquer que les fabrications ayant majoritairement des plus grands cristaux (10 - 500 μm) présentent des pics en SAXS en raison d'une plus forte probabilité d'avoir un grand nombre de superpositions de bicouches dans chaque cristal. *A contrario*, pour les fabrications telles que le procédé de référence, la fabrication cyclée deux fois et la

cinétique lente ayant des pourcentages de petits cristaux de 24,5 ; 66,7 ; 81,3 %, il est difficile d'observer la présence de pics de diffraction.

Il semble ainsi que l'obtention de structures lamellaires, probablement formées à partir de fragments de phase lamellaire gonflée, soit favorisée par une température maximale atteinte dans le procédé suffisamment basse (56 – 60°C).

4.2 Forme des cristaux

En s'intéressant seulement à la position des pics, nous avons focalisé notre approche sur le facteur de structure. Dans le but d'identifier la forme des objets, nous avons réalisé une mesure en collimation point de l'échantillon présentant le plus grand nombre de petits objets (Figure 91), obtenue avec une cinétique lente de refroidissement (0,4°C). Le signal provenant de l'eau, a été soustrait pour s'affranchir de la ligne de base.

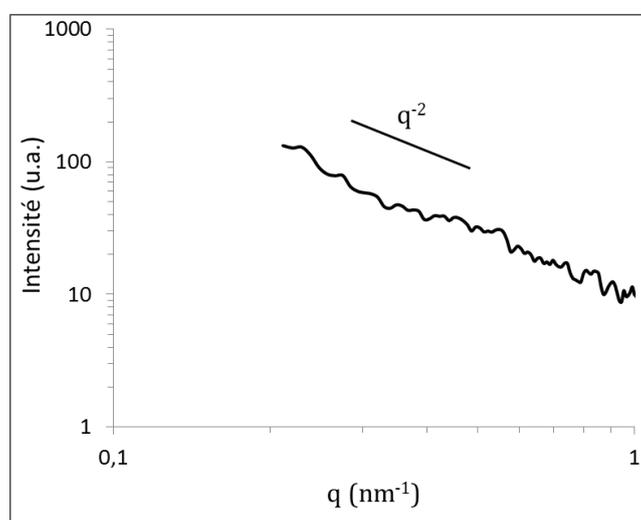


Figure 91. Diagramme de diffusion SAXS de la fabrication obtenue avec une cinétique lente. Collimation point.

Sur le diagramme de diffusion, nous avons accès au facteur de forme de la structure. Une décroissance en q^{-2} de l'intensité est caractéristique de la présence d'objets plats en deux dimensions ayant une taille supérieure à 100 nm. Des observations en cryo-MET de ce même échantillon, confirment nos hypothèses (Figure 92).

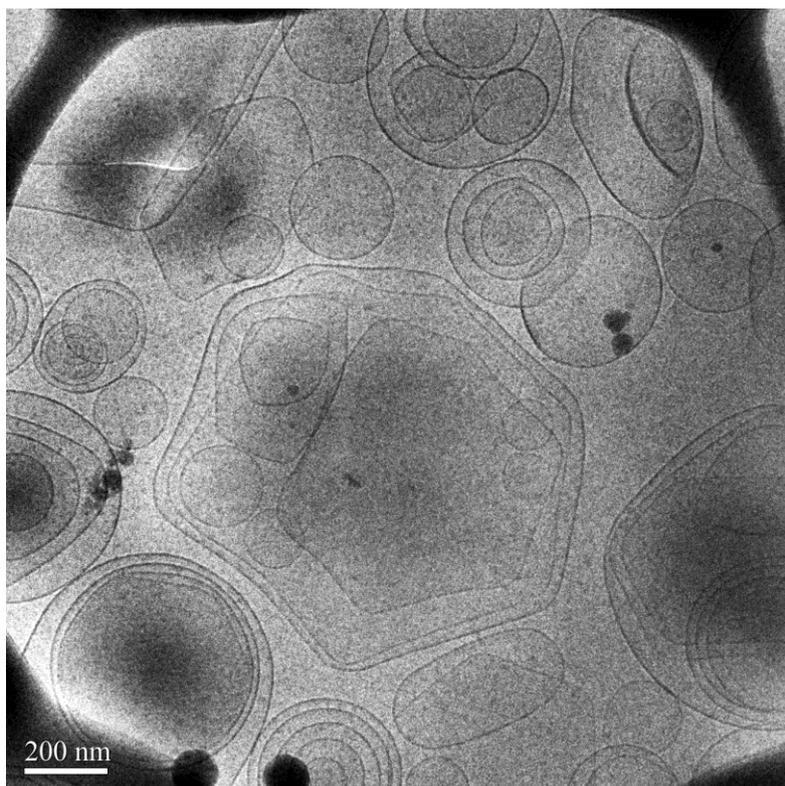


Figure 92. Cliché en Cryo-MET de la fabrication obtenue avec une cinétique lente.

Les petits cristaux sont des vésicules qui peuvent être mono, ou multilamellaires. Elles sont cristallisées et peuvent être facettées^[140,141]. Le faible nombre de répétitions des lamelles explique pourquoi aucun pic n'est observé en SAXS. A l'opposé, les gros objets, dont l'obtention est favorisée par un procédé impliquant la cristallisation de la phase $L_{\beta h}$ gonflée à haute température et sans passer par la forme L_{α} , doivent être des fragments de phases lamellaires présentant un nombre suffisamment grand de lamelles empilées permettant la visualisation de pic de diffraction en SAXS.

5 Analyse globale

Une analyse globale a été réalisée sur une base de données alimentée avec toutes les caractérisations physico-chimiques post fabrication, les suivis *in situ* et les paramètres de procédé de fabrication. Deux méthodes ont été appliquées, la première est une analyse du tableau des corrélations et la seconde une analyse en composantes principales (ACP). Les deux méthodes ont été appliquées sur le même jeu de données qui est explicité dans les Tableau 18, Tableau 19 et Tableau 20. Ces données sont des moyennes obtenues à partir des répétitions effectuées pour chaque condition opératoire.

5.1 Données et méthodes

L'ACP a permis d'explorer statistiquement les données quantitatives que nous avons rassemblées. L'objectif de l'ACP est de limiter la représentation à un espace de dimension réduite (par exemple 2) en déformant le moins possible la réalité. Il s'agit donc d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales. Pour cette analyse statistique, on classe les données de deux manières, les individus et les variables : n individus sont observés sur p variables quantitatives. L'analyse permet d'explorer les liaisons entre variables et les ressemblances entre individus. La Figure 93 permet de visualiser la base de données :

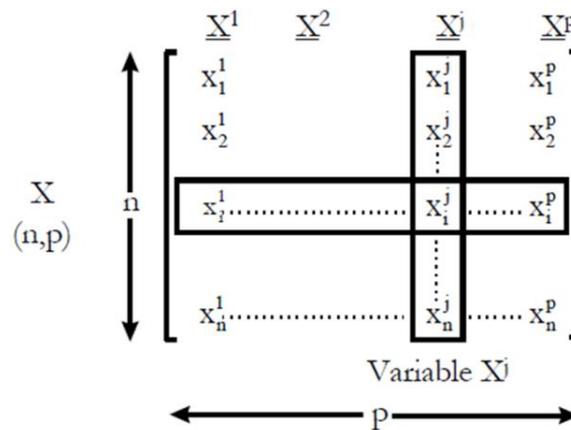


Figure 93. Matrice X des données analysées.

Les individus représentent les différentes fabrications correspondant aux différentes conditions de procédé et sont présentés dans le Tableau 18 :

Tableau 18. Individus utilisés lors de l'ACP.

Individus	Température maximale atteinte (°C) / temps passé à cette température (min)	Vitesse de rotation des lames raclantes au refroidissement (tr.min ⁻¹)	Cinétique de Refroidissement (°C.min ⁻¹)	Commentaires
Ref	80 / 5	400	7	Fabrication de référence
t30	80 / 30	400	7	Lors du chauffage, le mélange est maintenu 30 min à 80°C
2C	80 / 5	400	7	Fabrication cyclée 2 fois dans le simulateur
N600	80 / 5	600	7	Lames raclantes à 600 rpm au lieu de 400 rpm
lent	80 / 5	400	0,5	La cinétique de chauffage est lente ~ 0,4°C.min ⁻¹
N200	80 / 5	200	7	Lames raclantes à 200 rpm au lieu de 400 rpm
T60	60 / 5	400	7	La fabrication est réalisée à 60°C°
t30T60	60 / 30	400	7	La fabrication est réalisée à 60°C et le mélange est maintenu 30 min à 60°C°
T56	56 / 5	400	7	La fabrication est réalisée à 56°C°
t30T55	56 / 30	400	7	La fabrication est réalisée à 56°C et le mélange est maintenu 30 min à 56°C°

Les variables de l'ACP sont quant à elles des données mesurées par les suivis *in situ* et les caractérisations post fabrication. Elles sont présentées dans le Tableau 19. On retrouve des variables de :

- Suivi de couple *in situ*
- Rhéologie post fabrication
- Granulométrie post fabrication
- Calorimétrie post fabrication

Tableau 19. Variables utilisées pour l'ACP.

Variables	Explication des variables	unité	
Couple <i>in situ</i>	Cp1	Au chauffage, Valeur <i>pic</i> de couple du 1 ^{ère} pic	mN.m
	Tp1	Au chauffage, Valeur <i>pic</i> de température du 1 ^{ère} pic	°C
	Cp2	Au chauffage, Valeur <i>pic</i> de couple du 2 nd pic	mN.m
	Tp2	Au chauffage, Valeur <i>pic</i> de température du 2 nd pic	°C
	Co3	Au chauffage, Valeur <i>onset</i> de couple du 3 ^{ème} pic	mN.m
	To3	Au chauffage, Valeur <i>onset</i> de température du 3 ^{ème} pic	°C
	Cp3	Au chauffage, Valeur <i>pic</i> de couple du 3 ^{ème} pic	mN.m
	Tp3	Au chauffage, Valeur <i>pic</i> de température du 3 ^{ème} pic	°C
	Ctmax	Au chauffage, Valeur <i>plateau</i> de couple à la température maximale atteinte	mN.m
	RCo	Au refroidissement, Valeur <i>onset</i> de couple de la transition de cristallisation	mN.m
	RTo	Au refroidissement, Valeur <i>onset</i> de température de la transition de cristallisation	°C
	RCp	Au refroidissement, Valeur <i>pic</i> de couple de la transition de cristallisation	mN.m
	RTp	Au refroidissement, Valeur <i>pic</i> de température de la transition de cristallisation	°C
	RCfin	Au refroidissement, Valeur <i>plateau</i> de couple en fin de fabrication et sous agitation	mN.m

CHAPITRE V : ÉTUDE IN SITU DE LA STRUCTURATION DU MÉLANGE ET CARACTÉRISATION POST FABRICATION MULTI-ÉCHELLE : IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES DE PROCÉDÉ CLÉS

	RTfin	Au refroidissement, Valeur <i>finale</i> de température à laquelle a été relevé RCfin	°C
	RCfin2	Au refroidissement, Valeur <i>plateau</i> de couple en fin de fabrication et sans agitation	mN.m
Rhéologie post fabrication	Gp10	Module élastique G' à 10 Hz	Pa
	GpGs10	Ratio G'/G'' à 10 Hz	-
	Gst10	Module complexe G* à 10 Hz	-
	Gp01	Module élastique G' à 0,1 Hz	Pa
	GpGs01	Ratio G'/G'' à 0,1 Hz	-
	Gst01	Module complexe G* à 0,1 Hz	-
	eta1	Viscosité η à 1 s⁻¹	Pa.s
	eta100	Viscosité η à 100 s⁻¹	Pa.s
	n	Coefficient de rhéofluidification	-
Granulométrie post fabrication	mode	Mode principal de la distribution granulométrique pondérée en volume	μm
	D43	Diamètre moyen de la distribution granulométrique pondérée en volume	μm
	D32	Diamètre moyen de la distribution granulométrique pondérée en surface	μm
	D10	Diamètre moyen de la distribution granulométrique pondérée en nombre	μm
	d01	Percentile 10% - 10% des individus de la distribution granulométrique en volume ont une taille inférieure à cette valeur	μm
	d02	Idem 20 %	μm
	d03	Idem 30 %	μm
	d05	Idem 50 %	μm
	d07	Idem 70 %	μm
	d08	Idem 80 %	μm
	d09	Idem 90 %	μm
	p7	Pourcentage d'individus de la dispersion en volume ayant une taille inférieure à 7 μm	%
	p100	Pourcentage d'individus de la dispersion en volume ayant une taille entre 7 et 100 μm	%
	p1000	Pourcentage d'individus de la dispersion en volume ayant une taille entre 100 et 1000 μm	%
Calorimétrie post fabrication	Ent1	Au 1 ^{er} chauffage, Enthalpie totale des transitions (fusion)	J.g ⁻¹
	D1o	Au 1 ^{er} chauffage, Valeur <i>onset</i> de température de fusion	°C
	D1p	Au 1 ^{er} chauffage, Valeur <i>pic</i> de température de fusion	°C
	Ent2	Au 2 nd chauffage, Enthalpie totale des transitions (fusion)	J.g ⁻¹
	D2tp	Au 2 nd chauffage, Valeur <i>pic</i> de température de la première transition	°C
	D2o	Au 2 nd chauffage, Valeur <i>onset</i> de température de fusion	°C
	D2p	Au 2 nd chauffage, Valeur <i>pic</i> de température de fusion	°C
	EntR	Au refroidissement, Enthalpie totale des transitions (fusion)	J.g ⁻¹
	Dro	Au refroidissement, Valeur <i>onset</i> de température de cristallisation	°C
	Drp	Au refroidissement, Valeur <i>pic</i> de température de cristallisation	°C
	Drtp	Au refroidissement, Valeur <i>onset</i> de température de transition	°C

Une fois l'ACP réalisée sur les différentes variables mesurées *in situ* et post fabrication, les variables additionnelles de paramètres de procédé sont ajoutées au graphique des variables. Ces variables décrivent la cinétique de refroidissement, la température maximale atteinte, ainsi que la vitesse d'agitation. Ces variables sont présentées dans le Tableau 20. L'ajout de

ces variables permet d'identifier si leur variation est corrélée avec les mesures physico-chimiques *in situ* ou post fabrication.

Tableau 20. Variables additionnelles correspondant aux conditions de procédé de fabrication.

	Variables	Explication des variables	unité
Procédé de fabrication	TA	Nature chimique du tensioactif ; = 1 pour CTAC ; = 2 pour le CSSS	-
	Cin	Cinétique de refroidissement ; = 6 pour la cinétique rapide ; = 0,4 pour la cinétique lente	°C. min ⁻¹
	t _{fond}	Temps dans le procédé de fabrication durant lequel les alcools gras sont fondus, c'est-à-dire au-delà de 55°C	min
	T _{max}	Température maximale atteinte dans le procédé de fabrication.	°C
	N	Vitesse d'agitation au refroidissement (rotation des lames)	tr.min ⁻¹
	t _{Tmax}	Temps dans le procédé, passé à la température maximale	min

Le tableau intégral des données est en Annexe 6. Une analyse des corrélations est réalisée en Annexe 7.

5.2 Analyse par ACP

L'analyse par ACP nous a permis de représenter les individus et les variables dans un espace à deux dimensions. Chaque dimension porte un certain pourcentage de l'information et est sélectionnée pour représenter un pourcentage maximal d'information. Le Tableau 21 présente les variables qui ont le plus de poids sur chaque axe dans le nouvel espace. Nous les avons sélectionnées de telle sorte que ($|Dim.1| > 0,8$; $|Dim.2| < 0,2$) pour l'axe des abscisses et ($|Dim.1| < 0,2$; $|Dim.2| > 0,8$) pour l'axe des ordonnées. Dim.1 représente la composante de la variable selon la première dimension et Dim.2 représente la composante de la variable selon la seconde dimension. Se référer au Tableau 19 pour la signification des variables.

Tableau 21. Variables ayant le plus de poids pour chacun des axes dans le nouvel espace.

	Axe des abscisses		Axe des ordonnées		
	Dim.1	Dim.2	Dim.1	Dim.2	
Cp2	0,978565	0,009276	D1o	0,05697	-0,876887
Tp2	-0,974313	0,009517	D2o	0,132064	-0,812321
Ctmax	0,948136	-0,006878	EntR	0,101007	-0,84875
RCo	0,978482	0,027354			
RTo	-0,939226	0,121068			
GpGs01	-0,981207	0,074839			
n	0,867012	-0,145416			
D43	0,926201	0,172189			
D32	0,805485	0,116293			
D10	0,895408	0,058366			
d09	0,906313	0,188412			
p1000	0,866551	0,010202			

72% de l'information est portée par les deux axes. L'axe des abscisses est majoritairement porté par des valeurs de couple (Cp2, Tp2, C_{tmax}, RCo, RTo), des valeurs de rhéologie (GpGs01, n) et de granulométrie (D43, D32, D10, d09, p1000) avec 59,14 % de l'information. 13,28% de l'information est portée par l'axe des ordonnées. On y retrouve des données calorimétriques (D1o, D2o, EntR).

5.2.1 Les variables dans le nouvel espace

La Figure 94 présente les variables dans le nouvel espace.

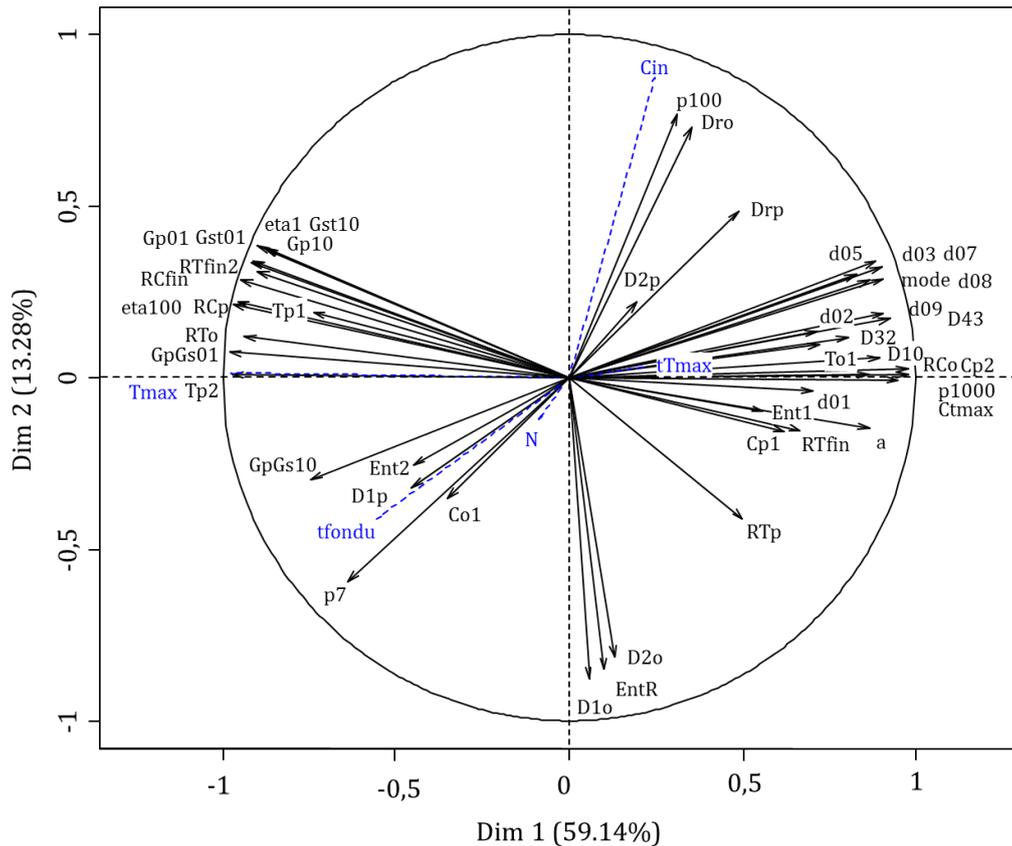


Figure 94. Représentation des variables dans le nouvel espace à 2 dimensions.

Les coordonnées des variables dans le nouvel espace sont présentées en Annexe 8.

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux données provenant des **caractérisations post fabrication**. On remarque que les grandeurs granulométriques telles que les percentiles de d(0,1) à d(0,9) ainsi que les diamètres moyens en volume, nombre et surface sont corrélés sur l'axe des abscisses. Les pourcentages de volume de particules de taille inférieure à 7 µm : p7, comprise entre 7 et 100 µm : p100 et comprise entre 100 et 1000 µm sont quant à eux anti-corrélés car leur somme doit nécessairement évaluer 0 sur cette représentation. On remarque que p100 est assez proche du vecteur de base des ordonnées. De l'autre côté de l'axe des abscisses, ce sont préférentiellement les données rhéologiques qui sont présentes. Gst10, Gp01, GpGs01, Gst01, eta1, eta100 varient dans le même sens.

GpGs01 et les grandeurs granulométriques telles que le D43 sont anti-corrélées. Le coefficient de rhéofluidification n , est aussi anti corrélé avec GpGs01.

Les **mesures de couple *in situ*** sont majoritairement corrélées avec les mesures de rhéologie post fabrication. La valeur de couple post fabrication avec ou sans agitation, RCfin et RCfin2 sont corrélées avec les données de rhéologie telles que η_{a1} , η_{a100} , Gst10, Gst01, Gp10 et Gp01. Ces variations sont anti-corrélées avec le coefficient de rhéofluidification n . On remarque que la valeur de couple atteinte à la température maximale, C_{tmax} est corrélée avec les diamètres moyens de granulométrie.

Les paramètres de procédé ne sont pas pris en compte dans la définition de l'espace en deux dimensions et sont ajoutés *A posteriori* en bleu sur la Figure 95. On remarque que le temps passé à l'état fondu (t_{fondu}) varie dans le même sens que p7 qui est le pourcentage de cristaux ayant une taille inférieure à 7 μm . De même, la cinétique de refroidissement (C_{in}) varie dans le même sens que p100 (particules entre 7 et 100 μm). La température maximale atteinte (T_{max}) est sur l'axe des abscisses et est corrélée avec l'augmentation des modules élastiques et visqueux de la dispersion de cristaux d'après l'ACP. La vitesse de rotation (N) des lames raclantes a peu d'influence sur les caractéristiques principales bien qu'un effet non négligeable ait été observé dans la partie 3.2 sur la granulométrie. Ceci est probablement dû au fait que l'effet de l'agitation, dans la gamme étudiée, est moins important que celui d'un changement de température.

En résumé

- Les variables rhéologiques étant corrélées entre elles, on peut en sélectionner une seule, par exemple GpGs01 qui est le rapport du module élastique sur le module visqueux à 0,1 Hz.
- La granulométrie étant bimodale, on choisit de compléter la donnée d'un diamètre moyen, par exemple le D43 (D[4,3]), par le pourcentage de petits cristaux (< 7 μm) noté p7.
- Les fabrications sont peu différentes d'un point de vue calorimétrique.
- Les valeurs de couple mesurées *in situ*, notamment celles en fin de fabrication, sont corrélées aux paramètres rhéologiques post fabrication.

5.2.2 Les individus

La Figure 95 présente les individus dans le nouvel espace à 2 dimensions. Les variables représentées dans le cercle sont une sélection de la Figure 94 pour faciliter la compréhension.

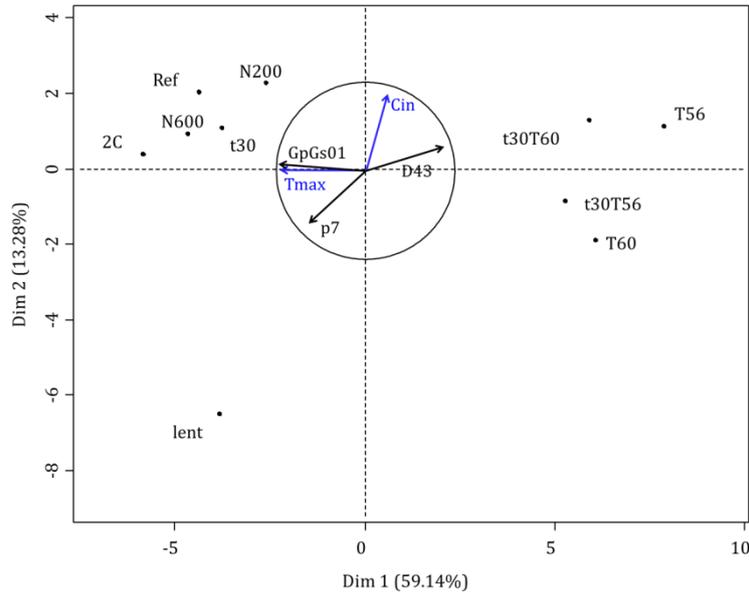


Figure 95. Représentation des individus et de quelques variables importantes dans le nouvel espace à 2 dimensions.

Les coordonnées des individus sont présentées en Annexe 9. On remarque clairement que trois groupes se distinguent pour les individus. Le quart haut-gauche avec les fabrications réalisées à 80°C en utilisant une cinétique de refroidissement rapide (Ref). Le quart bas-gauche avec la fabrication à 80°C utilisant une cinétique lente. La partie droite avec les fabrications réalisées à des températures maximales plus basses *i. e.* 60 et 56°C.

En croisant la distribution des individus et celle des variables nous avons pu identifier que :

- Les dispersions fabriquées avec une température maximale de 80°C sont groupées en haut à gauche et présentent des consistances fermes (GpGs01, eta100, eta1, eta100, RCfin et RCfin2 ont des valeurs élevées). Ces fabrications ont des dispersions granulométriques bimodales avec une taille moyenne faible.
- La dispersion fabriquée avec une cinétique de refroidissement lente est en bas à gauche du mapping, dans la direction de p7, c'est-à-dire comporte beaucoup de petites particules.
- Les dispersions fabriquées à 60 et 56°C sont quant à elles groupées sur la droite du mapping. Elles ont une consistance plus souple que les fabrications à 80°C et une granulométrie plus grossière.

6 Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre que les paramètres de procédé appliqués lors de la fabrication de la dispersion des cristaux ont une influence sur les transitions traversées par le mélange $C_{16/18}OH + C_{16}TAC + \text{eau}$. Trois températures d'homogénéisation ont été sélectionnées pour décrire le système, à partir des observations réalisées dans le Chapitre IV : 56°C, soit juste après la fusion des alcools gras hydratés, 60°C, pendant le pic de cristallisation de la phase $L_{\beta h}$ gonflée au chauffage et 80°C, après la transition de fusion $L_{\beta h}$ gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. A partir de ces observations nous avons pu définir deux comportements différents décrits ci-dessous.

Lorsque le mélange est chauffé jusqu'à 80°C, on assiste à la fusion des chaînes aliphatiques de la phase lamellaire $L_{\beta h}$ gonflée donnant une phase lamellaire fluide L_{α} . Au refroidissement, nous observons la cristallisation de cette phase. Deux types d'objets sont observés au sein de ce type de dispersions. En granulométrie laser, nous observons deux populations de cristaux ayant une taille allant de 0,4 à 7 μm et une autre population ayant une taille allant de 7 à 100 μm .

Nous pensons que lorsque les chaînes aliphatiques des alcools gras gonflés sont fondues et sont sous forme de phase lamellaire fluide L_{α} , deux types d'objets se forment à cette température. De gros fragments de la phase lamellaire fluide sont dispersés dans l'eau et sont des « réservoirs » de lamelles. Ces gros objets sont d'ailleurs observés en suivi *in situ* par vidéo microscopie, où nous avons remarqué des objets de 200 à 300 μm déformés par l'écoulement. A partir de ces fragments, des lamelles se détachent et sont libérées dans la phase continue. Ces lamelles sont arrachées sous l'effet de l'agitation mécanique et thermique. Nous pensons que ces lamelles peuvent, sous l'effet d'oscillations induites par l'écoulement ou l'agitation thermique, se refermer sous forme de vésicules ou de petits objets. C'est aussi pour cela que lors de nos observations en vidéo microscopie à 80°C, il devient difficile d'observer la dispersion, car le milieu devient très sombre et la lumière ne le traverse plus, suite au grand nombre de petits objets générés par l'état de dispersion fondu. Cette explication est corroborée par nos clichés de cryo-MEB, mettant en évidence des objets ayant une taille entre 0,2 et 10 μm . Lors du refroidissement, tous les objets formés cristallisent. Les gros fragments de phase lamellaire fluide se rigidifient et sont observables en microscopie DIC *a posteriori*, tandis que les plus petits objets fluides cristallisent aussi pour donner des cristaux sous forme de sphères déformées.

Appliquer une cinétique de refroidissement rapide permet d'avoir un état de dispersion final plus proche de celui produit à 80°C, que lorsque la cinétique de

refroidissement est lente. En effet, un résultat *a priori* très surprenant et peu intuitif que nous avons obtenu, concerne la taille des cristaux avec la cinétique de refroidissement lente. Si l'on se réfère à la cristallisation d'un soluté, les cristaux issus d'un procédé de fabrication avec une cinétique lente devraient être plus gros qu'avec une cinétique rapide. Cependant, nous observons que le fait de traverser l'étape de cristallisation d'une manière lente permet dans notre cas l'obtention de vésicules ayant un faible nombre de lamelles allant de un à cinq. Les images de cryo-MET mettent en évidence les objets qui peuvent parfois avoir des formes géométriques. Deux explications semblent possibles. La première est que pendant l'étape de cristallisation, il y a un fractionnement des objets lorsque les bicouches lipidiques dans les lamelles se rigidifient sous l'agitation / cisaillement. Cette explication corrobore l'augmentation du nombre de petits cristaux lorsqu'une dispersion de cristaux est re-processée. La seconde explication est que, lors du refroidissement, le passage par une plage de température proche de celle de la cristallisation favorise la formation d'objets sphériques, de type vésicules, justifiant leur plus forte présence lorsque la cinétique de refroidissement est lente.

Certains auteurs ont rapporté des observations similaires dans le cas de mélanges concentrés en tensioactifs non ioniques dans l'eau^[142-144]. Lors du refroidissement d'une phase lamellaire fluide, il est possible d'obtenir des vésicules multilamellaires dans une gamme de cisaillement comparable à ceux que nous avons appliqués (Figure 96).

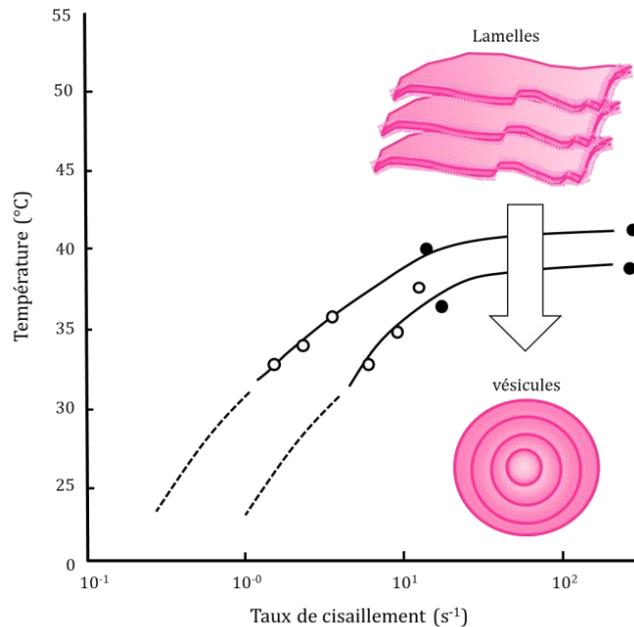


Figure 96. Transition lamellaire-vésicule au refroidissement d'un mélange à 40% de C₁₀OE₃ dans D₂O, adaptée de [145-147].

Dans le cas tri-oxyethylene decyl éther, l'observation d'une transition similaire a été faite. Ainsi des fluctuations dans les membranes impliquant une variation du paramètre $\bar{\kappa}$ associé à la connectivité de la phase lamellaire, introduit dans la partie 2.2.2 du Chapitre I, peuvent mener à la formation d'objets sphériques dans une certaine gamme de températures. Dans le cas de ce mélange, les tensioactifs ne cristallisent pas et seulement une transition de courbure est observée lors du refroidissement. La déformation menant vers des vésicules facettées peut provenir d'une variation de la composition locale de la membrane lors de la cristallisation.

Lorsque le mélange est chauffé jusqu'à 56 ou 60°C, nous pensons que comme les lamelles gonflées d'alcools gras ne passent pas par une forme fluide L_{α} , ces dernières manquent de flexibilité pour former des vésicules. Nous avons en effet observé dans les distributions granulométriques, que la fraction de petits cristaux est inférieure à celle d'une fabrication impliquant un chauffage à 80°C. En conséquence, nous pensons qu'à 56 et 60°C, les alcools gras cristallisent sous forme gonflée de manière « non contrôlée ». Les petits objets présents au sein de la dispersion sont le résultat de fragments d'objets plus gros cristallisés juste après la fusion des alcools gras. L'agitation favorise ce fractionnement. Nous avons effectivement observé que lorsque l'isotherme à 56°C ou 60°C dure 30 min au lieu de 5 min, la proportion de petits objets est augmentée. Ceci n'explique cependant pas la différence observée par analyse granulométrique entre les fabrications réalisées à 56°C et à 60°C.

L'analyse en composantes principales nous a permis de relier les paramètres rhéologiques de viscosité mesurés en post fabrication avec les valeurs de couple *in situ* relevées en fin de cristallisation. Cette observation permet ainsi de prédire la viscosité des dispersions directement en fin de fabrication. Une corrélation entre état de dispersion des cristaux et rhéologie des crèmes est aussi observée. La présence de distributions monomodales de gros ou de petits cristaux uniquement mène vers des consistances de crème moins fermes que lorsque d'une population bimodale est obtenue.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Lors de cette thèse, nous avons examiné le comportement des alcools gras avec une approche multi-échelle et *in situ*. Cette approche s'articule autour de la compréhension des mécanismes de formation des différentes phases lorsque les alcools gras sont considérés séparément ou en mélange de plusieurs longueurs de chaîne, en présence d'eau et de tensioactif, avec et sans agitation. L'objectif étant d'identifier les paramètres clés, influant sur la morphologie des cristaux et la consistance finale de la dispersion.

L'étude des **alcools gras en masse et en présence d'eau** nous a permis de mieux appréhender leur structure.

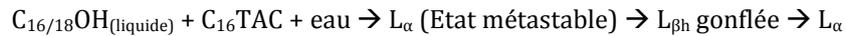
Les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH ont une structure lamellaire cristallisée, à température ambiante. Les chaînes les plus courtes ont tendance à former une organisation latérale orthorhombique, tandis que les plus longues favorisent la forme monoclinique. La période de leurs phases lamellaires ainsi que les températures de fusion associées sont logiquement croissantes avec le nombre de motifs carbonés de la chaîne.

Le mélange de deux chaînes différentes d'alcools gras, tels que C₁₆OH et C₁₈OH, permet d'augmenter le domaine d'existence en température de la phase hexagonale sur une plage de températures pouvant atteindre 20°C. Une très faible quantité de l'un des deux alcools ajoutée à l'autre est suffisante pour induire l'apparition de la forme hexagonale.

Cet effet d'élargissement de la plage de températures d'existence de la phase hexagonale est amplifié en présence d'eau, permettant à certains mélanges d'alcools C_{16/18}OH d'être sous forme hexagonale hydratée à température ambiante. La présence de molécules d'eau dans la zone des têtes hydroxyles permet l'obtention d'une structure lamellaire ayant une période plus grande de 2,79 Å.

La suite de notre démarche a été de mettre en évidence le comportement de **l'alcool C_{16/18}OH en présence du tensioactif cationique C₁₆TAC**. Les suivis calorimétriques, microscopiques et de DRX de mélanges initialement hétérogènes (pastilles d'alcool gras dans une solution de tensioactif) ou plutôt homogènes (fragments d'alcools gras finement divisés) nous ont permis de comprendre les phénomènes en jeu lors du chauffage et du refroidissement de tels mélanges. Nous avons observé qu'à froid, les alcools gras sont susceptibles de voir leur phase lamellaire gonfler, passant de 48 Å à 197 Å, suite à l'insertion des molécules de C₁₆TAC dans leurs feuilletts. Ce phénomène est prédominant dans le cas de fragments d'alcools gras dont le rapport surface / volume est grand, mais peut être

négligeable si les alcools sont utilisés sous forme de pastilles. Au chauffage, nous avons pu mettre en évidence que la fusion des alcools gras hydratés est suivie d'une organisation avec les molécules de C₁₆TAC, présentes dans la phase continue. Les alcools et le tensioactif forment alors une phase lamellaire hexagonale cristallisée L_{βh} gonflée qui est identifiée par la présence d'un pic exothermique. La phase gonflée a une température de fusion supérieure à celle des alcools gras non gonflés de 15°C. Nous avons mis en évidence que cette transition exothermique est présente à faibles (5 wt%) et fortes (20 wt%) concentrations en alcools gras (pour un ratio molaire AG / TA = 4,2). Après la formation de cette phase cristallisée, en passant au-dessus de la température de fusion des chaînes (69-70°C), on observe la fusion en phase lamellaire fluide L_α :



Cependant, la phase lamellaire cristallisée qui constitue les cristaux de la phase dispersée d'une crème à température ambiante est aussi une phase L_{βh} gonflée. Ainsi, à partir de ces observations nous avons pu identifier deux chemins thermiques possibles d'obtention de cette phase : en dépassant ou non la température de fusion des chaînes.

Après avoir suivi la fusion *in situ* dans les appareillages de DSC et de DRX, nous avons observé les variations *in situ* de consistance et d'aspect que présentent les mélanges C_{16/18}OH + C₁₆TAC + eau **lors de la fabrication de dispersions de cristaux dans le simulateur d'échangeur thermique à surface raclée.**

Nos observations à l'échelle microscopique à l'aide du vidéo-endoscope, et à l'échelle macroscopique par suivi des variations du couple exercé sur un mobile en rotation, nous ont permis de valider les hypothèses formulées quant à la cristallisation de la phase L_{βh} gonflée au chauffage. Cette transition s'est traduite par une forte augmentation de la viscosité vers 56°C et une modification de l'aspect des objets au sein de la dispersion.

Lorsque le chauffage est mené jusqu'à 80°C, on observe à 66°C, une chute de valeur de couple, traduisant le passage par la transition L_{βh} gonflée → L_α dans la cuve. Une fois en forme L_α, le mélange C_{16/18}OH + C₁₆TAC + eau présente une consistance fluide qui est sensible à plusieurs paramètres de procédé.

Les caractérisations post-fabrication des structures lamellaires, de la microstructure et de la rhéologie des dispersions de cristaux nous ont permis d'identifier les effets des paramètres de procédé. L'effet de la température maximale atteinte par le mélange lors de la fabrication de la dispersion est le plus fort. Lorsque la température maximale atteinte dans le procédé est égale à 56 ou 60°C, c'est-à-dire lorsqu'elle est inférieure à celle de la transition de fusion L_{βh} gonflée → L_α, la population de taille favorisée est celle entre 7 et 100 μm. A l'inverse, lorsque le mélange passe par la phase L_α (température maximale de 80°C), le produit final contient plus d'objets de taille inférieure à 7 μm.

Les caractérisations par cryo-MET/SEM et DRX nous ont permis de mettre en évidence des différences de structures et de taille des objets. En effet, lorsque la cinétique de refroidissement appliquée est lente, la formation de vésicules mono ou multilamellaires plus ou moins facettées entre 0,4 et 10 μm est favorisée. *A contrario*, fabriquer une dispersion avec une température maximale de 56 ou 60°C favorise la formation d'objets plus gros (10-500 μm) correspondant à des fragments de cristaux de $L_{\beta h}$ gonflée comportant un plus grand nombre de feuilletts.

Cette différenciation dans la nature des objets formés a un effet direct sur les propriétés rhéologiques des dispersions. Nous avons pu montrer grâce à l'ACP une corrélation entre les paramètres granulométrique et de rhéologie. La présence uniquement de gros ou de petits objets conduit à une consistance moins ferme que lorsque les deux types de cristaux sont présents au sein de la dispersion.

La méthodologie que nous avons développée dans cette étude a aussi été appliquée sur un second mélange mais en présence d'un tensioactif anionique, le cétyle stéaryl sulfate de sodium. Les premières mesures ont permis de montrer des similitudes avec le C_{16} TAC tel qu'un pic exothermique au chauffage dans les analyses calorimétriques et aussi la présence de petits cristaux après une cinétique lente au refroidissement. Les consistances finales obtenues avec ce second tensioactif sont légèrement moins fermes que celles obtenues avec le C_{16} TAC mais suivent les mêmes relations entre paramètres rhéologiques et caractéristiques granulométriques.

Plusieurs perspectives sont à prendre en compte dans la poursuite de cette étude, qui peuvent être des applications de la méthode ou un approfondissement de la compréhension des phénomènes sur le mélange que nous avons développé dans le manuscrit.

Dans le cas de l'application de la méthode développée, il serait intéressant de modifier la composition en changeant la force ionique et le pH de l'environnement aqueux, ainsi que le contre ion du tensioactif, pour quantifier leurs effets sur le gonflement des lamelles, la forme des objets et la consistance finale de la dispersion. L'ajout d'huile et de cire apolaires pourrait aussi constituer une prochaine étape dans le développement vers un produit cosmétique. La modification de la nature du tensioactif en intégrant des tensioactifs non ioniques tels que des poly-glycosides, des acides gras et des alcools poly-oxyéthylénés permettrait aussi d'ouvrir le champ des applications à de nombreux produits cosmétiques.

D'une manière plus fondamentale, d'autres axes présentés ci-dessous restent à développer.

- L'identification des mécanismes prenant place dans l'obtention des vésicules lorsqu'un refroidissement lent est imposé au mélange. Une des voies intéressantes serait de suivre l'état de dispersion par diffusion des rayons X directement dans une cellule de couette pour

identifier les transitions morphologiques des phases lamellaires comme la formation de sphérulites^[143].

- La quantification de molécules de tensioactif libre en solution, notamment par potentiométrie est aussi un paramètre intéressant à développer pour identifier le nombre de tensioactifs piégés au sein des cristaux et déterminer le ratio molaire AG / TA réel dans les phases lamellaires qui est très probablement un facteur clé intervenant dans le mécanisme de cristallisation et *in fine* sur la morphologie des cristaux et la consistance des crèmes^[25]. Cette mesure pourrait être couplée à une identification plus fine par diffusion de neutrons, permettant de marquer les molécules de tensioactifs directement au sein de la structure.

Nos observations, suppositions et conclusions nous ont permis d'avoir un aperçu global des phénomènes prenant place dans les systèmes couplant tensioactifs et alcools gras. Cette thèse constituera ainsi un socle solide tout en posant de nouvelles questions pertinentes pour la suite des recherches.

CONCLUSION GÉNÉRALE

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ H. K. Patel. "Properties of cetrimide/cetostearyl alcohol ternary gels; preparation effects," *Int. J. Pharm.* **25**(2), 237 (1985).
Ref Type: Journal
- ² Michihiro YAMAGUCHI and Akira NODA, "Formation of the complexes in the ternary system composed of 1-hexadecanol, octadecyltrimethylammonium chloride and water," *Nippon kagaku kaishi* (9), 1632 (1987).
Ref Type: Journal
- ³ M Teupel and H Schutt, "Analysis & Characteristics of Fatty Alcohols," in *Fatty Alcohols; Raw Materials, Methods, Uses*, (Henkel KgaA Dusseldorf, Dusseldorf, 1982).
- ⁴ Kenzo Tanaka, *et al.*, "Phase transformation of n-higher alcohols. I," *Bull. Inst. Chem. Res. , Kyoto Univ.* **35**, 123 (1957).
Ref Type: Journal
- ⁵ Kenzo Tanaka. "Phase transformation of n-higher alcohols. II," *Bull. Inst. Chem. Res. , Kyoto Univ.* **37**, 281 (1959).
Ref Type: Journal
- ⁶ E. R. Andrew, "Molecular motion in certain solid hydrocarbons," *The Journal of Chemical Physics* **18**(5), 607 (1950).
Ref Type: Journal
- ⁷ Alex Müller, "An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* , 514 (1932).
Ref Type: Journal
- ⁸ Linus Pauling, "The rotational motion of molecules in crystals," *Physical Review* **36**(3), 430 (1930).
Ref Type: Journal
- ⁹ T. P. Hilditch and J. A. Lovern, "The head and blubber oils of the sperm whale. II. Investigation of some of the component wax esters and the general structure of the oils," *Journal of the Society of Chemical Industry. Transactions* **48**, 359 (1929).
Ref Type: Journal
- ¹⁰ M. Yamaguchi, *et al.*, "Mechanism of stabiliztion by cetyl alcohol for oil in water cream," *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan* **12**(2), 16 (1978).
Ref Type: Journal
- ¹¹ Shoji Fukushima and Michihiro YAMAGUCHI, "Effect of water on melting point and transition point of higher alcohols," *Yukagaku* **29**(12), 933 (1980).
Ref Type: Journal
- ¹² O. Gang, *et al.*, "Surface freezing in chain molecules. II. Neat and hydrated alcohols," *Physical Review E* **58**(5), 6086 (1998).
Ref Type: Journal
- ¹³ Shui Yin Lo, "Anomalous state of ice," *Modern Physics Letters B* **10**(19), 909 (1996).
Ref Type: Journal
- ¹⁴ Martin Rieger and Linda D. Rhein, *surfactants in cosmetics*, 68 ed. (CRC Press, 1997).
- ¹⁵ E. A. G. Aniansson and S. N. Wall, "Kinetics of step-wise micelle association," *The Journal of Physical Chemistry* **78**(10), 1024 (1974).
Ref Type: Journal
- ¹⁶ E. A. G. Aniansson, *et al.*, "Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants," *The Journal of Physical Chemistry* **80**(9), 905 (1976).
Ref Type: Journal

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹⁷ Drew Myers, "Surfactants in Solution: Monolayers and Micelles," in *Surfactant Science and Technology*, (John Wiley & Sons, Inc., 2005), pp.107-159.
- ¹⁸ Drew Myers, "Emulsions," in *Surfactant Science and Technology*, (John Wiley & Sons, Inc., 2005), pp.280-322.
- ¹⁹ John M. Seddon, "Structure of the inverted hexagonal (H II) phase, and non-lamellar phase transitions of lipids," *Biochimica Et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes* **1031**(1), 1 (1990).
Ref Type: Journal
- ²⁰ Maurice Kleman, "The lamellar and sponge phases of dilute surfactant systems: Structures and defects at equilibrium and under shear," **53**(1), 107 (1999).
Ref Type: Journal
- ²¹ Jacob N. Israelachvili, *intermolecular and surface forces: revised third edition* (Academic press, 2011).
- ²² Maria Isabel Viseu, *et al.*, "Spontaneous vesicles formed in aqueous mixtures of two cationic amphiphiles," **16**(5), 2105 (2000).
Ref Type: Journal
- ²³ A. J. O'Lenick, *surfactants: strategic personal care ingredients* (Allured Publishing Corporation, 2005).
- ²⁴ A. Cipiciani, *et al.*, "Structural properties of water-ethanol mixtures: a correlation with the formation of micellar aggregates," *Chemical Physics Letters* **143**(5), 505 (1988).
Ref Type: Journal
- ²⁵ D. Bloor, *et al.*, "Surfactant-specific electrode measurements of mesophases. Electrode and X-ray measurements of hexadecyltrimethylammonium bromide/hexadecanol gel (L₃) dispersions show large, nonequilibrium dissolution effects," **17**(20), 6127 (2001).
Ref Type: Journal
- ²⁶ Pasupati Mukerjee and Karol J. Mysels, 1971.
- ²⁷ Luis Sepulveda and Juan Cortes, "Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions," *The Journal of Physical Chemistry* **89**(24), 5322 (1985).
Ref Type: Journal
- ²⁸ E. Roelants and F. C. De Schryver, "Parameters affecting aqueous micelles of CTAC, TTAC, and DTAC probed by fluorescence quenching," **3**(2), 209 (1987).
Ref Type: Journal
- ²⁹ E. S. Blackmore and G. J. T. Tiddy, "Optical microscopy, multinuclear NMR (2H, 14N and 35Cl) and X-ray studies of dodecyl- and hexadecyl-trimethylammonium chloride/water mesophases," **8**(1), 131 (1990).
Ref Type: Journal
- ³⁰ B. V. Derjaguin, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes," *Acta Physicochim. USSR* **14**, 633 (1941).
Ref Type: Journal
- ³¹ E. J. W. Verwey and J. Th Overbeek, "Theory of Lyophobic Colloids," in (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- ³² Mohamed Daoud and Claudine Williams, *la juste argile* (Les Editions de physique, 1995).
- ³³ G. M. Eccleston, *et al.*, "Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols," *Int. J. Pharm.* **203**(1-2), 127 (2000).
Ref Type: Journal
- ³⁴ Kei Watanabe, *et al.*, "α-Gel Prepared in Sodium Methyl Stearoyl Taurate/Behenyl Alcohol/Water System-Characterization of Structural Changes with Water Concentration," *J Oleo Sci* **61**(1), 29 (2012).
Ref Type: Journal
- ³⁵ B. W. Barry, "Rheology of emulsions stabilized by sodium dodecyl sulfate/long-chain alcohols," **32**(3), 551 (1970).
Ref Type: Journal

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ³⁶ Mounq Seok Yoon, *et al.*, "A study of gel structure in the nonionic surfactant/cetostearyl alcohol/water ternary systems by differential scanning calorimeter," *J. Dispersion Sci. Technol.* **20**(7), 1695 (1999).
Ref Type: Journal
- ³⁷ Petra Kudla, *et al.*, "Phase behavior of liquid-crystalline emulsion systems," *Journal of Colloid and Interface Science* **349**(2), 554 (2010).
Ref Type: Journal
- ³⁸ H. K. Patel, *et al.*, "A systematic microscopical examination of gels and emulsions containing cetrimide and cetostearyl alcohol," *Int. J. Pharm.* **25**(1), 13 (1985).
Ref Type: Journal
- ³⁹ Ervin E. Underwood, "Quantitative stereology," (1970).
Ref Type: Journal
- ⁴⁰ R. F. Stewart and D. Sutton, "Control of Structure in Particulate Solid Suspensions," in *Solid-Liquid Separation*, (Ellis Horwood Chichester, 1984), pp.111-128.
- ⁴¹ R. Campos, *et al.*, "Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard," *Food Research International* **35**(10), 971 (2002).
Ref Type: Journal
- ⁴² Silvana Martini, *et al.*, "Effect of processing conditions on microstructure of milk fat fraction/sunflower oil blends," *Journal of the American Oil Chemists' Society* **79**(11), 1063 (2002).
Ref Type: Journal
- ⁴³ Alejandro G. Marangoni and Suresh S. Narine, "Identifying key structural indicators of mechanical strength in networks of fat crystals," *Food Research International* **35**(10), 957 (2002).
Ref Type: Journal
- ⁴⁴ Suresh S. Narine and Alejandro G. Marangoni, "Structure and mechanical properties of fat crystal networks," *Advances in Food and Nutrition Research* **44**, 33 (2002).
Ref Type: Journal
- ⁴⁵ J. M. deMan, "X-ray diffraction spectroscopy in the study of fat polymorphism," *Food Research International* **25**(6), 471 (1992).
Ref Type: Journal
- ⁴⁶ John M. deMan and John M. deMan, "Lipids," *Principles of Food Chemistry*, 33 (1999).
Ref Type: Journal
- ⁴⁷ M. D. Barry and R. C. Rowe, "The characterisation by small-angle X-ray scattering of a pharmaceutical gel with a lamellar structure," *Int. J. Pharm.* **53**(2), 139 (1989).
Ref Type: Journal
- ⁴⁸ T. de Vringer, *et al.*, "A study of the ageing of the gel structure in a nonionic O/W cream by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and spin-lattice relaxation measurements," **265**(5), 448 (1987).
Ref Type: Journal
- ⁴⁹ C. Fuehrer, *et al.*, "Structural studies of ointments. Part 1: X-ray structure studies on the hydrophilic ointment DAB 7," *J. Soc. Cosmet. Chem.* **29**(11), 703 (1978).
Ref Type: Journal
- ⁵⁰ T. de Vringer, *et al.*, "A study of the gel structure in a nonionic O/W cream by differential scanning calorimetry," **264**(8), 691 (1986).
Ref Type: Journal
- ⁵¹ T. de Vringer, *et al.*, "A study of the gel structure in a nonionic O/W cream by X-ray diffraction and microscopic methods," **265**(2), 167 (1987).
Ref Type: Journal
- ⁵² C. C. Ho, *et al.*, "Optical microscopy of lyotropic mesophases in dilute solutions of sodium lauryl sulfate-lauryl alcohol (or cetyl alcohol)-water systems," **7**(1), 56 (1991).
Ref Type: Journal
- ⁵³ S. Fukushima, *et al.*, "Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion: II. Relation between crystal form of the alcohol and stability of the emulsion," *Journal of Colloid and Interface*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Science **59**(1), 159 (1977).
Ref Type: Journal
- ⁵⁴ Shoji Fukushima and Michihiro YAMAGUCHI, "A Phasediagram of the Cetostearyl Alcohol-Polyethoxyoleyether-Water Ternary System," **101**(11), 1010 (1981).
Ref Type: Journal
- ⁵⁵ Shoji Fukushima, *et al.*, "Internal structure of oil-in-water emulsions stabilized with a cetostearyl alcohol," **104**(9), 986 (1984).
Ref Type: Journal
- ⁵⁶ Akira NODA, *et al.*, "Structure of Gels composed of Cationic Surfactant, Long Chain Alcohol and Water," Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan **20**(2), 103 (1986).
Ref Type: Journal
- ⁵⁷ Serpil Metin and Richard W. Hartel, "Crystallization of fats and oils," Bailey's Industrial Oil and Fat Products (2005).
Ref Type: Journal
- ⁵⁸ Suresh S. Narine and Alejandro G. Marangoni, "Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review," Food Research International **32**(4), 227 (1999).
Ref Type: Journal
- ⁵⁹ Hidetaka Akatsuka, *et al.*, "Effects of dioctadecyl dimethyl ammonium chloride on the rheological behavior of behenyl trimethyl ammonium chloride/1-hexadecanol/water ternary system," Journal of Colloid and Interface Science **302**(1), 341 (2006).
Ref Type: Journal
- ⁶⁰ Hidetaka Akatsuka, *et al.*, "Effect of polyols on the shear-induced structure and rheological properties of behenyl trimethyl ammonium chloride/1-octadecanol/water ternary systems," **326**(3), 169 (2008).
Ref Type: Journal
- ⁶¹ P. J. Davies and F. A. J. Talman, "The Effect of Oil Solubility of Fatty Alcohols on the Rheological Properties of Some Oil-in-Water Emulsions," in 1 ed.(Assoc. Pharm. Galenique Ind., 1983), pp.337-344.
- ⁶² Laura Gilbert, *et al.*, "Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data," **421**(0), 150 (2013).
Ref Type: Journal
- ⁶³ S. Tamburic, *et al.*, "A comparison of electrical and rheological techniques for the characterisation of creams," International Journal of Pharmaceutics **137**(2), 243 (1996).
Ref Type: Journal
- ⁶⁴ Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "Rheological properties and internal structure of self-organized assembly comprising cationic surfactant/long-chain alcohol/water - Effect of surfactant /alcohol molar ratio," Nihon Reorogi Gakkaishi **28**(2), 73 (2000).
Ref Type: Journal
- ⁶⁵ Yoshifumi Yamagata, "Internal structure and rheological behaviors of hair rinse," Hyomen **37**(6), 339 (1999).
Ref Type: Journal
- ⁶⁶ Yoshifumi Yamagata, "Internal structure and rheological behaviors of vesicles comprising cationic surfactant, long-chain alcohol, and water," Fragrance J. **26**(8), 55 (1998).
Ref Type: Journal
- ⁶⁷ Yoshifumi Yamagata, "Internal structure and rheological properties of cosmetic and toiletry products," Nihon Reorogi Gakkaishi **41**(4), 195 (2013).
Ref Type: Journal
- ⁶⁸ Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "Effects of Temperature on the Development of the Internal Structure of the Cetyltrimethylammonium Chloride/Cetyl Alcohol/Water System," **15**(22), 7461 (1999).
Ref Type: Journal
- ⁶⁹ Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "Change in viscoelastic behaviors due to phase transition of the assembly comprising cetyltrimethylammonium chloride/cetyl alcohol/water," **15**(13), 4388

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1999).
Ref Type: Journal
- ⁷⁰ Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "An Electron Spin Resonance Study on the Phase Transition of the Molecular Assembly Comprising Cetyltrimethylammonium Chloride/Cetyl Alcohol/Water," **16**(15), 6136 (2000).
Ref Type: Journal
- ⁷¹ Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "Change in the two-step flow behavior on aging the ternary mixture comprising monoalkyl cationic surfactant, long-chain alcohol and water II. Analysis of the creep behavior," *Colloids Surf., A* **133**(3), 245 (1998).
Ref Type: Journal
- ⁷² Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "Change in the two-step flow behavior on aging the ternary mixture comprising monoalkyl cationic surfactant, long-chain alcohol and water. I. Viscous flow preceded by incipient elastic deformation," *Colloids Surf., A* **132**(2-3), 251 (1998).
Ref Type: Journal
- ⁷³ Yoshifumi Yamagata and Mamoru Senna, "Changes in the viscoelastic and thermal properties due to phase transition of self-organized assembly," *Nihon Reorji Gakkaishi* **27**(3), 155 (1999).
Ref Type: Journal
- ⁷⁴ H. K. Patel, *et al.*, "An investigation of the structural changes occurring in a cetostearyl alcohol/cetrimide/water gel after prolonged low temperature (4°C) storage," *J. Pharm. Pharmacol.* **37**(12), 899 (1985).
Ref Type: Journal
- ⁷⁵ R. C. Rowe and J. McMahon, "The characterisation of the microstructure of gels and emulsions containing cetostearyl alcohol and cetrimide using electron microscopy - a comparison of techniques," *Colloids Surf.* **27**(4), 367 (1987).
Ref Type: Journal
- ⁷⁶ B. W. Barry, "The self bodying action of the mixed emulsifier sodium dodecyl sulfate/cetyl alcohol," *Journal of Colloid and Interface Science* **28**(1), 82 (1968).
Ref Type: Journal
- ⁷⁷ G. M. Eccleston, "The structure and rheology of pharmaceutical and cosmetic creams. Cetrimide creams; The influence of alcohol chain length and homolog composition," *Journal of Colloid and Interface Science* **57**(1), 66 (1976).
Ref Type: Journal
- ⁷⁸ G. M. Eccleston, "Phase transitions in ternary systems and oil-in-water emulsions containing cetrimide and fatty alcohols," *Int. J. Pharm.* **27**(2-3), 311 (1985).
Ref Type: Journal
- ⁷⁹ Michihiro Yamaguchi and Akira Noda, "Structures of the Associates Formed in the Ternary System Composed of 1-Hexadecanol, Octadecyltrimethylammonium Chloride and Water," *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1989**(1), 26 (1989).
Ref Type: Journal
- ⁸⁰ Kimio Kawakami, *et al.*, "Effect of Oil Components on the Gel Structure and the Performance of Hair Rinse," *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan* **28**(3), 278 (1994).
Ref Type: Journal
- ⁸¹ Kimio Kawakami, *et al.*, "Effects of Polyhydric Alcohols on the Physical Properties of a Octadecyltrimethylammonium chloride/1-Hexadecanol/Water System," *Journal of Japan Oil Chemists' Society* **41**(3), 214 (1992).
Ref Type: Journal
- ⁸² Tarek S. Awad, *et al.*, "Colloidal structure and physical properties of gel networks containing anionic surfactant and fatty alcohol mixture," *J. Dispersion Sci. Technol.* **32**(6), 807 (2011).
Ref Type: Journal
- ⁸³ C. C. Ho, *et al.*, "A biaxial lyotropic nematic phase in dilute solutions of sodium lauryl sulfate-1-hexadecanol-water," **7**(4), 630 (1991).
Ref Type: Journal
- ⁸⁴ Mohamed S. El-Aasser, *et al.*, "The miniemulsification process. Different form of spontaneous emulsification," *Colloids Surf.* **29**(1), 103 (1988).
Ref Type: Journal

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ⁸⁵ C. D. Lack, *et al.*, "Liquid crystals in dilute mixed emulsifier sodium lauryl sulfate/fatty alcohol solutions," **3**(6), 1155 (1987).
Ref Type: Journal
- ⁸⁶ Richard J. Goetz and Mohamed S. El-Aasser, "Dilute phase behavior of cetyl alcohol, sodium lauryl sulfate, and water," **6**(1), 132 (1990).
Ref Type: Journal
- ⁸⁷ Snezana Savic, *et al.*, "Topical vehicles based on natural surfactant/fatty alcohols mixed emulsifier: the influence of two polyols on the colloidal structure and in vitro/in vivo skin performance," *J. Pharm. Sci.* **98**(6), 2073 (2009).
Ref Type: Journal
- ⁸⁸ Milica Lukic, *et al.*, "Moisturizing emulsion systems based on the novel long-chain alkyl polyglucoside emulsifier," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **111**(3), 2045 (2013).
Ref Type: Journal
- ⁸⁹ Kenichi Sakai, *et al.*, "+|-Gel Formation by Amino Acid-Based Gemini Surfactants," **30**(26), 7654 (2014).
Ref Type: Journal
- ⁹⁰ Y. Nakagawa, *et al.*, "Mechanism of gelation in the hydrogenated soybean lecithin (PC70)/hexadecanol/water system," *Journal of Colloid and Interface Science* **376**(1), 146 (2012).
Ref Type: Journal
- ⁹¹ Hidetaka Akatsuka, *et al.*, "Addition effect of fatty alcohol with long alkyl chains on the size of oleic acid droplets in aqueous solutions without surfactant," *Shikizai Kyokaishi* **81**(4), 111 (2008).
Ref Type: Journal
- ⁹² G. M. Eccleston, "Multiple-phase oil-in-water emulsions," *J. Soc. Cosmet. Chem.* **41**(1), 1 (1990).
Ref Type: Journal
- ⁹³ H. E. Junginger, "Colloidal structures of O/W creams," **6**(4), 141 (1984).
Ref Type: Journal
- ⁹⁴ H. Junginger, *et al.*, "Structure study of ointments. Part 2. Structure study on the water-containing hydrophilic ointment DAB 7," *J. Soc. Cosmet. Chem.* **30**(1), 9 (1979).
Ref Type: Journal
- ⁹⁵ H. K. Patel, *et al.*, "A comparison of the structure and properties of ternary gels containing cetrimide and cetostearyl alcohol obtained from both natural and synthetic sources," **31**(4), 243 (1985).
Ref Type: Journal
- ⁹⁶ R. C. Rowe and H. K. Patel, "The effect of temperature on the conductivity of gels and emulsions prepared from cetrimide and cetostearyl alcohol," *J. Pharm. Pharmacol.* **37**(8), 564 (1985).
Ref Type: Journal
- ⁹⁷ R. C. Rowe and H. K. Patel, "Reflectance measurements on gels and emulsions containing cetrimide and cetostearyl alcohol-a preliminary investigation," *J. Pharm. Pharmacol.* **37**(4), 222 (1985).
Ref Type: Journal
- ⁹⁸ Richard J. Goetz, *et al.*, "FT PGSE NMR investigation of the supramolecular structure of a dilute gel phase," **137**(2), 395 (1990).
Ref Type: Journal
- ⁹⁹ Hayat Benkhelifa, *et al.*, "Development of a scraper-rheometer for food applications: Rheological calibration," *Journal of Food Engineering* **85**(3), 426 (2008).
Ref Type: Journal
- ¹⁰⁰ Marcela Arellano, *et al.*, "Experimental study and modelling of the residence time distribution in a scraped surface heat exchanger during sorbet freezing," *Journal of Food Engineering* **117**(1), 14 (2013).
Ref Type: Journal
- ¹⁰¹ H. Benkhelifa, *et al.*, "Modelling Fluid Flow, Heat Transfer and Crystallization in a Scraped Surface Heat Exchanger," in 2008), pp.163-170.
- ¹⁰² Abir Khalil, *et al.*, "Study of droplet size distribution during an emulsification process using in situ video probe coupled with an automatic image analysis," *Chemical Engineering Journal* **165**(3), 946 (2010).
Ref Type: Journal

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹⁰³ E. Gagniere, *et al.*, "Formation of co-crystals: kinetic and thermodynamic aspects," *Journal of Crystal Growth* **311**(9), 2689 (2009).
Ref Type: Journal
- ¹⁰⁴ Michael E. Brown, *introduction to thermal analysis: techniques and applications*, 1 ed. (Springer Science & Business Media, 2001).
- ¹⁰⁵ Wesley William Wendlandt, *thermal methods of analysis* (Wiley-Interscience. New York, 1974).
- ¹⁰⁶ Harold Philip Klug and Leroy Elbert Alexander, "X-ray diffraction procedures," (1954).
Ref Type: Journal
- ¹⁰⁷ Bertram Eugene Warren, *x-ray diffraction* (Courier Corporation, 1969).
- ¹⁰⁸ Glendon W. Gee, *et al.*, "Particle-size analysis," *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, 383 (1986).
Ref Type: Journal
- ¹⁰⁹ M. Anandha Rao, *rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications: principles and applications* (Springer Science & Business Media, 2010).
- ¹¹⁰ Christopher W. Macosko and Ronald G. Larson, "Rheology: principles, measurements, and applications," (1994).
Ref Type: Journal
- ¹¹¹ Carol J. Cogswell and C. J. R. Sheppard, "Confocal differential interference contrast (DIC) microscopy: including a theoretical analysis of conventional and confocal DIC imaging," *Journal of Microscopy* **165**(1), 81 (1992).
Ref Type: Journal
- ¹¹² F. Kagalwala and T. Kanade, "Reconstructing specimens using DIC microscope images," *Systems, Man, and Cybernetics, Part B: Cybernetics, IEEE Transactions on* **33**(5), 728 (2003).
Ref Type: Journal
- ¹¹³ Pierre Bon, "Imagerie microscopique de champs électromagnétiques par interférométrie à décalage quadrilatéral. Applications à la biologie," *Imagerie Microscopique De Champs Électromagnétiques Par Interférométrie à Décalage Quadrilatéral. Applications à La Biologie* (2011).
Ref Type: Journal
- ¹¹⁴ G. D. Danilatos, "Foundations of environmental scanning electron microscopy," *Advances in Electronics and Electron Physics* **71**(109-250) (1988).
Ref Type: Journal
- ¹¹⁵ L. Issman and Y. Talmon, "CryoSEM specimen preparation under controlled temperature and concentration conditions," *Journal of Microscopy* **246**(1), 60 (2012).
Ref Type: Journal
- ¹¹⁶ A. S. C. Lawrence and M. P. McDonald, "Investigation of lipid-water system. Part 2.-Effect of water on the polymorphism of long chain alcohols and acids," *Trans. Faraday Soc.* **63**(0), 2789 (1967).
Ref Type: Journal
- ¹¹⁷ L. Ventola, *et al.*, "Polymorphism of n-alkanols: 1-Heptadecanol, 1-octadecanol, 1-nonadecanol, and 1-eicosanol," *Chemistry of Materials* **14**(2), 508 (2002).
Ref Type: Journal
- ¹¹⁸ G. Keller, *et al.*, "Investigation of the complex thermal behavior of fats," *Journal of Thermal Analysis* **47**(5), 1545 (1996).
Ref Type: Journal
- ¹¹⁹ C. Loisel, *et al.*, "Phase transitions and polymorphism of cocoa butter," *Journal of the American Oil Chemists' Society* **75**(4), 425 (1998).
Ref Type: Journal
- ¹²⁰ Pieter Walstra and E. C. H. Van Berestejn, "Crystallization of milk fat in the emulsified state," *Netherlands Milk and Dairy Journal* (1975).
Ref Type: Journal
- ¹²¹ P. Walstra, "Fat crystallization," (1987).
Ref Type: Journal

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

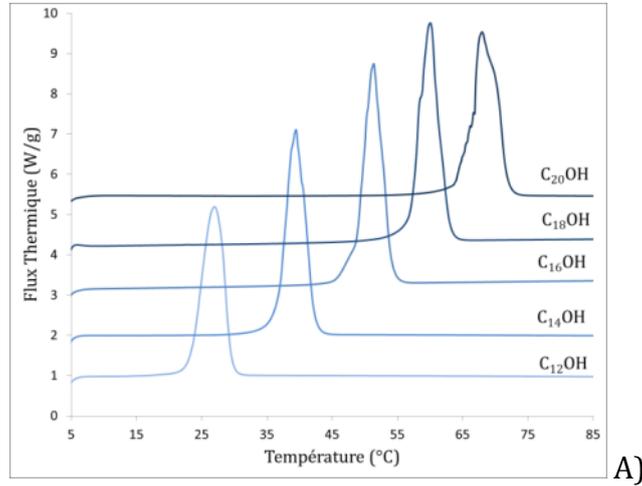
- 122 E. B. Sirota and X. Z. Wu, "The rotator phases of neat and hydrated alcohols," *The Journal of Chemical Physics* **105**(17), 7763 (1996).
Ref Type: Journal
- 123 E. Sloutskin, *et al.*, "Surface and bulk phase behavior of dry and hydrated tetradecanol: octadecanol alcohol mixtures," *The Journal of Chemical Physics* **116**(18), 8056 (2002).
Ref Type: Journal
- 124 D. Giron, "Investigations of polymorphism and pseudo-polymorphism in pharmaceuticals by combined thermoanalytical techniques," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **64**(1), 37 (2001).
Ref Type: Journal
- 125 D. Giron, "Thermal analysis and calorimetric methods in the characterisation of polymorphs and solvates," *Thermochimica Acta* **248**, 1 (1995).
Ref Type: Journal
- 126 Gemma Montalvo and Elvira Rodenas, "Rheological Properties of the L Phase and the Hexagonal, Lamellar, and Cubic Liquid Crystals of the CTAB/Benzyl Alcohol/Water System," **12**(21), 5202 (1996).
Ref Type: Journal
- 127 L. Bohlin and K. Fontell, "Flow properties of lamellar liquid crystalline lipid-water systems," *Journal of Colloid and Interface Science* **67**(2), 272 (1978).
Ref Type: Journal
- 128 Akira Watanabe, "The Synthesis and the Physical Properties of Normal Higher Primary Alcohols. V. Thermal and X-Ray Studies of the Polymorphism of Alcohols of Odd Carbon Numbers from Undecanol to Heptatriacontanol," *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **36**(3), 336 (1963).
Ref Type: Journal
- 129 Olivier Diat, and Frederic Nallet, "Effect of shear on a lyotropic lamellar phase," *Journal De Physique II* **3**(9), 1427 (1993).
Ref Type: Journal
- 130 P. Moreau, *et al.*, "Confined diffusion of hydrophilic probes inserted in lyotropic lamellar phases," **26**(3), 225 (2008).
Ref Type: Journal
- 131 Patrick Moreau, "Diffusion Moléculaire d'un dopant hydrosoluble dans une phase lamellaire lyotrope---- transition smectique-cholesterique dans un melange de molecules amphiphiles," (2004).
Ref Type: Journal
- 132 G. M. Eccleston, "Functions of mixed emulsifiers and emulsifying waxes in dermatological lotions and creams," **123-124**, 169 (1997).
Ref Type: Journal
- 133 B. W. Barry and G. M. Eccleston, "Influence of gel networks in controlling consistency of oil-in-water emulsions stabilized by mixed emulsifiers," *J. Texture Stud.* **4**(1), 53 (1973).
Ref Type: Journal
- 134 G. M. Eccleston, "Structure and rheology of cetomacrogol creams: the influence of alcohol chain length and homologue composition," *J. Pharm. Pharmacol.* **29**(3), 157 (1977).
Ref Type: Journal
- 135 F. A. Talman, *et al.*, "The rheology of some oil-in-water emulsions stabilized by condensed complex films," *J. Pharm. Pharmacol.* **19**(7), 417 (1967).
Ref Type: Journal
- 136 B. W. Barry and G. M. Saunders, "Rheology of systems containing cetomacrogol 1000-cetostearyl alcohol. II. Variation with temperature," *Journal of Colloid and Interface Science* **38**(3), 626 (1972).
Ref Type: Journal
- 137 G. M. Eccleston, "The influence of fatty alcohols on the structure and stability of creams prepared with polyethylene glycol 1000 monostearate/fatty alcohols," *Int J Cosmet Sci* **4**(4), 133 (1982).
Ref Type: Journal
- 138 Gillian M. Eccleston, "Influence of long chain alcohols (or acids) and surfactants on the stabilities and consistencies of cosmetic lotions and creams," *Cosmet. Toiletries* **92**(2), 21, 24 (1977).
Ref Type: Journal

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

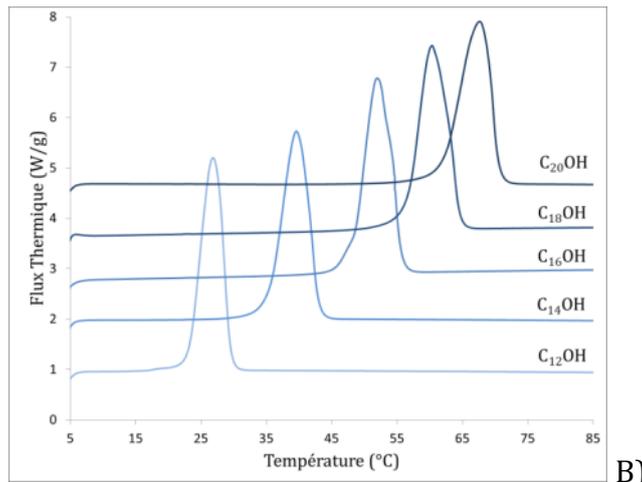
- ¹³⁹ A. Lippacher, *et al.*, "Liquid and semisolid dispersions for topical application: Rheological characterization," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **58**(3), 561 (2004).
Ref Type: Journal
- ¹⁴⁰ M. + Rosa, *et al.*, "Spontaneous formation of vesicles and dispersed cubic and hexagonal particles in amino acid-based cationic surfactant systems," **22**(13), 5588 (2006).
Ref Type: Journal
- ¹⁴¹ Oren Regev, *et al.*, "Polymer-induced structural effects on cationic vesicles: formation of faceted vesicles, disks, and cross-links," **15**(2), 642 (1999).
Ref Type: Journal
- ¹⁴² Youhei Kawabata, *et al.*, "Formation Process of Bilayer Gel Structure in a Nonionic Surfactant Solution," **113**(17), 5686 (2009).
Ref Type: Journal
- ¹⁴³ Yuriko Kosaka, *et al.*, "Lamellar-to-onion transition with increasing temperature under shear flow in a nonionic surfactant/water system," **26**(6), 3835 (2009).
Ref Type: Journal
- ¹⁴⁴ Keiichi Kato, *et al.*, "Temperature-sensitive nonionic vesicles prepared from Span 80 (sorbitan monooleate)," **24**(19), 10762 (2008).
Ref Type: Journal
- ¹⁴⁵ Luigi Coppola, *et al.*, "A defective lamellar phase in a nonionic surfactant water system studied by NMR methods," *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **398**(1), 157 (2003).
Ref Type: Journal
- ¹⁴⁶ Cesare Oliviero, *et al.*, "Dynamic phase diagram and onion formation in the system C10E3/D2O," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **228**(1), 85 (2003).
Ref Type: Journal
- ¹⁴⁷ Luigi Coppola, *et al.*, "Dynamic Rheological Analysis of MLVs and Lamellar Phase in the System C12E4/D2O," *Applied Rheology* **15**(4), 230 (2005).
Ref Type: Journal

ANNEXE

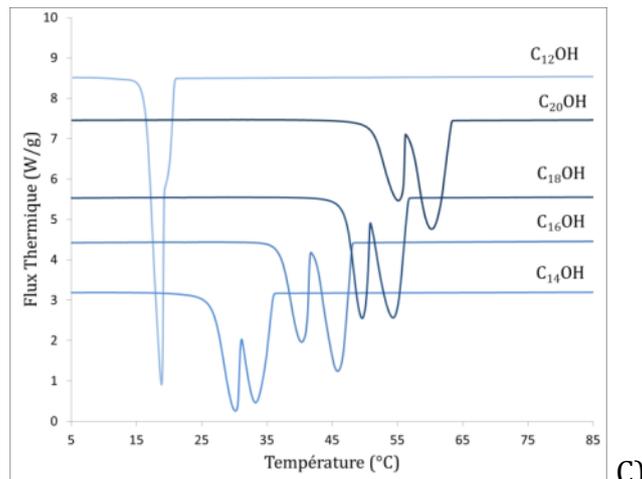
Annexe 1 : Thermogrammes des alcools C₁₂OH, C₁₄OH, C₁₆OH, C₁₈OH et C₂₀OH à 5°C/min. A) 1er chauffage; B) second chauffage; C) refroidissement. Protocole de préparation 1) de la partie 3.1.3. du Chapitre II.



A)

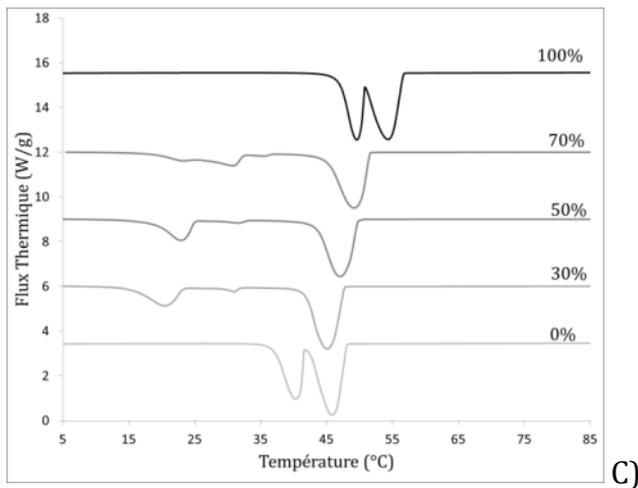
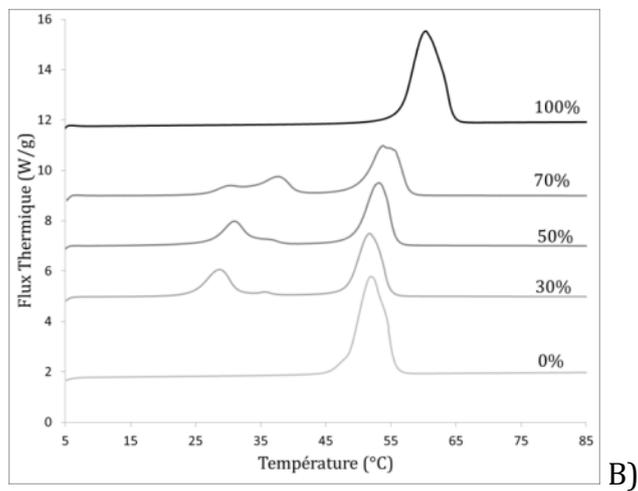
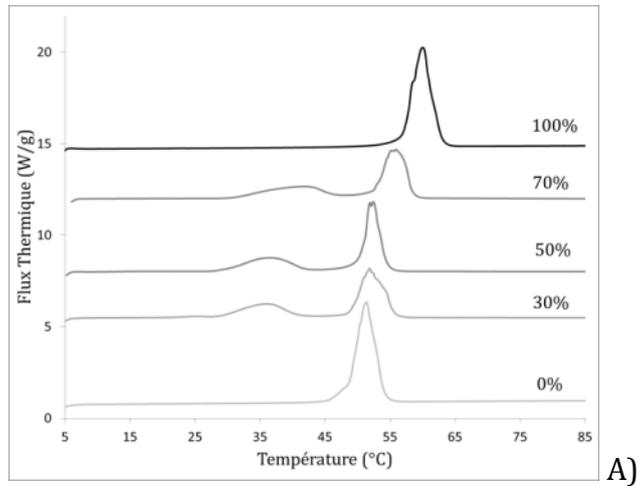


B)

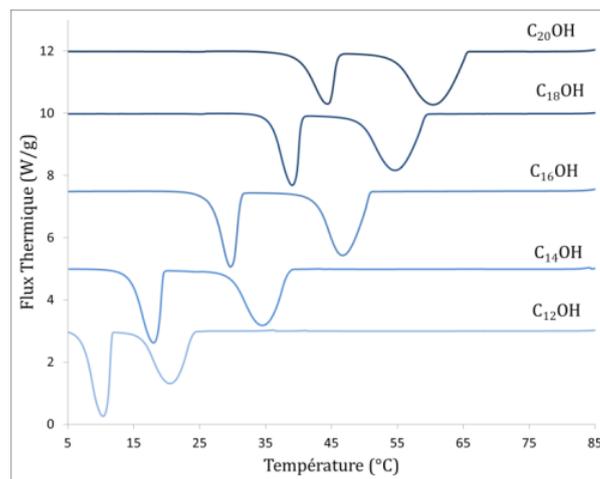
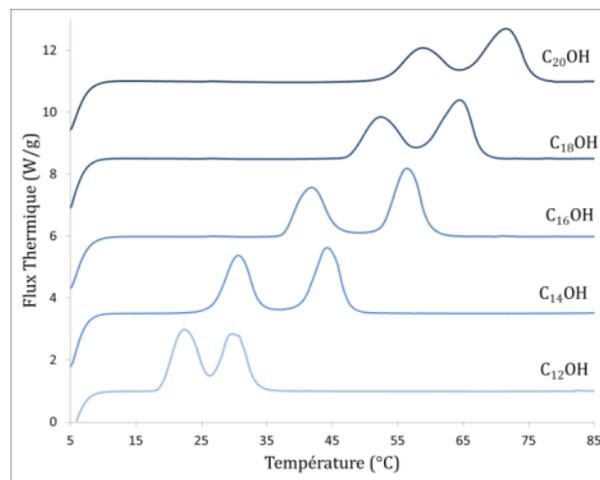
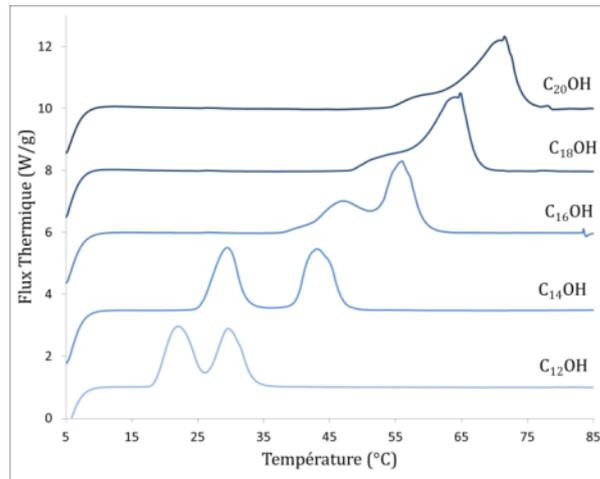


C)

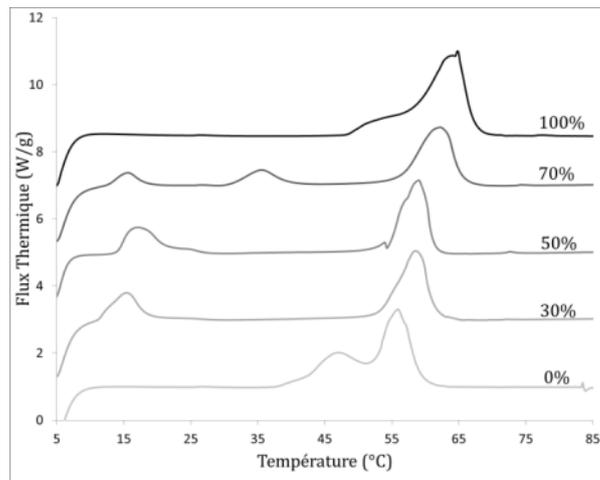
Annexe 2 : Thermogrammes des mélanges binaires C16OH et C18OH à 5°C/min. A) 1er chauffage; B) second chauffage; C) refroidissement. Protocole de préparation 2) de la partie 3.1.3. du Chapitre II.



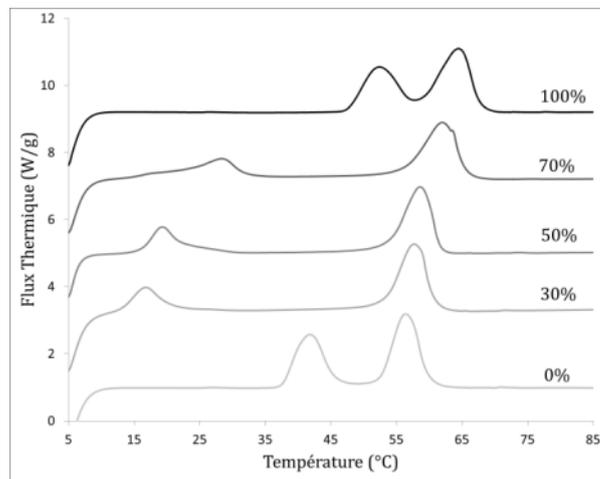
Annexe 3 : Thermogrammes des alcools C12OH à C20OH à 20 wt% dans l'eau à 5°C/min.
A) 1er chauffage; B) second chauffage; C) refroidissement. Protocole de préparation 3) de la partie 3.1.3. du Chapitre II.



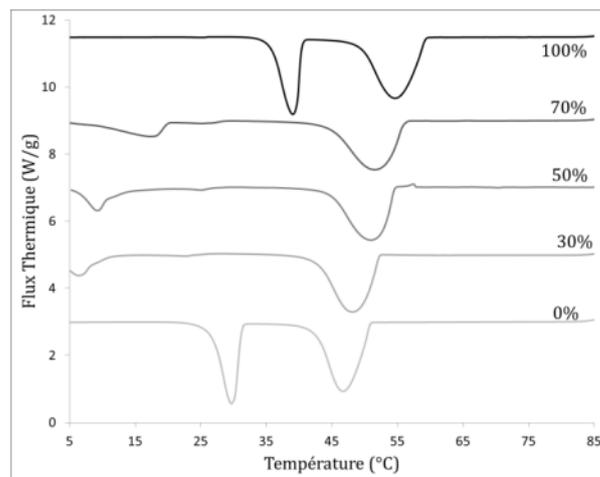
Annexe 4 : Thermogrammes des mélanges binaires C16OH et C18OH à 20 wt% dans l'eau 5°C/min en fonction du pourcentage de C18OH. A) 1er chauffage; B) second chauffage; C) refroidissement. Protocole de préparation 3) de la partie 3.1.3. du Chapitre II.



A)



B)



C)

Annexe 5 : Effet de la modification de la nature de l'alcool gras dans les fabrications du Chapitre IV.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la longueur de la chaîne d'alcool gras ainsi que le ratio entre les deux alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$, dans le cas d'un mélange, ont un effet significatif sur le comportement thermique.

A) Observations calorimétriques des comportements

Fort du constat établi dans le Chapitre 3, nous avons voulu comparer nos résultats obtenus avec le mélange commercial 50 / 50 avec d'autres ratios (Figure a) ainsi qu'avec les alcools de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ (Figure b).

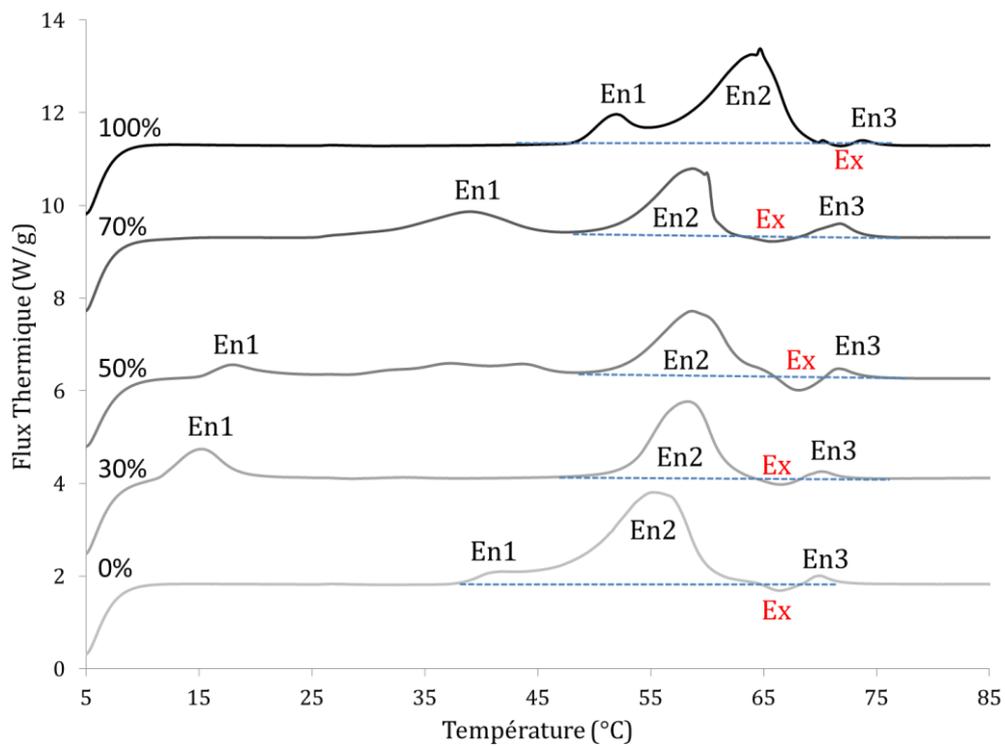


Figure a. Thermogrammes des mélanges binaires $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ à 20 wt% dans une solution à 6 wt% de $C_{16}TAC$, au chauffage à $5^{\circ}C/min$, en fonction du pourcentage de $C_{18}OH$.

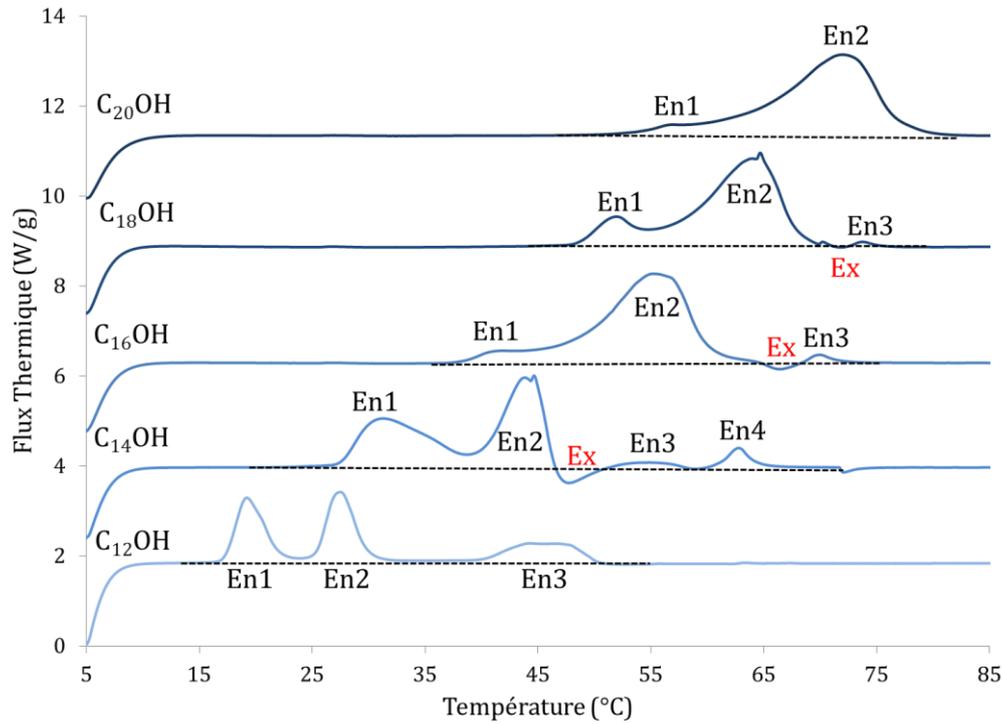


Figure b. Thermogrammes des alcools $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ à 20 wt% dans une solution à 6 wt% de $C_{16}TAC$, au chauffage à $5^{\circ}C/min$.

Au chauffage, tous les alcools gras et mélanges d'alcools gras présentent au moins deux premières transitions endothermiques (En1 & En2). La position de ces transitions est fonction de la longueur de chaîne de l'alcool et du ratio dans le mélange. Les transitions En1 se situent à des températures similaires de celles des transitions observées seulement en présence d'eau et peuvent être assimilées aux transitions $L_{\beta m/o} \rightarrow L_{\beta h}$ hydratée. Pour les alcools $C_{12}OH$ et $C_{14}OH$ (Figure b), la transition est très visible, contrairement aux trois autres alcools avec des chaînes plus longues. Une explication possible serait qu'une partie des $C_{12}OH$ et $C_{14}OH$ soit déjà hydratée lors de la préparation des échantillons. Pour les autres longueurs de chaîne, nous pensons que seuls les alcools gras de la pastille à l'interface avec la solution de tensioactifs ont le temps de s'hydrater lors du balayage en température dans la capsule de DSC.

Pour les mélanges $C_{16/18}OH$, cette première transition peut être suivie d'autres transitions survenant avant $50^{\circ}C$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, lorsque les alcools $C_{16}OH$ et $C_{18}OH$ sont mélangés, le domaine d'existence en température de la forme hexagonale est augmenté. Nous pensons que ces transitions sont des transitions de polymorphismes $L_{\beta m/o} \rightarrow L_{\beta h}$ non hydratée des alcools dans le cœur des pastilles qui ne sont pas en contact avec la solution de $C_{16}TAC$.

Les transitions (En2) sont associées aux fusions des phases hexagonales des alcools et mélanges d'alcools. Après la fusion, les alcools gras liquides sont alors libérés et disponibles pour s'assembler avec le $C_{16}TAC$.

Pour $C_{14}OH$, $C_{16}OH$, $C_{18}OH$ et les mélanges en $C_{16/18}OH$, on remarque un épaulement sur En2. Pour ces mêmes alcools, des transitions exothermiques (Ex) surviennent juste après cette deuxième transition endothermique. A notre connaissance, ces transitions exothermiques n'ont jamais été observées auparavant sur ce type de compositions. Tous les alcools, mis à part $C_{20}OH$, présentent au-delà de la transition exothermique (Ex) ou de la seconde transition (En2) endothermique, une troisième transition endothermique (En3) voire une quatrième pour $C_{14}OH$ (En4) à des températures supérieures. Le comportement observé avec le mélange $C_{16/18}OH$ commercial semble être retrouvé pour les différents ratios $C_{16/18}OH$ ainsi qu'avec les alcools de $C_{14}OH$ à $C_{18}OH$.

Afin d'identifier la nature de ces transitions, nous avons réalisé en parallèle une série de dispersions de cristaux d'alcools gras. Elles ont été obtenues en suivant le mode de préparation A). Toutes les dispersions ont un aspect de crème blanche similaire à celle obtenue avec le mélange $C_{16/18}OH$ commercial. Leur comportement thermique au chauffage est présenté en Figure c.

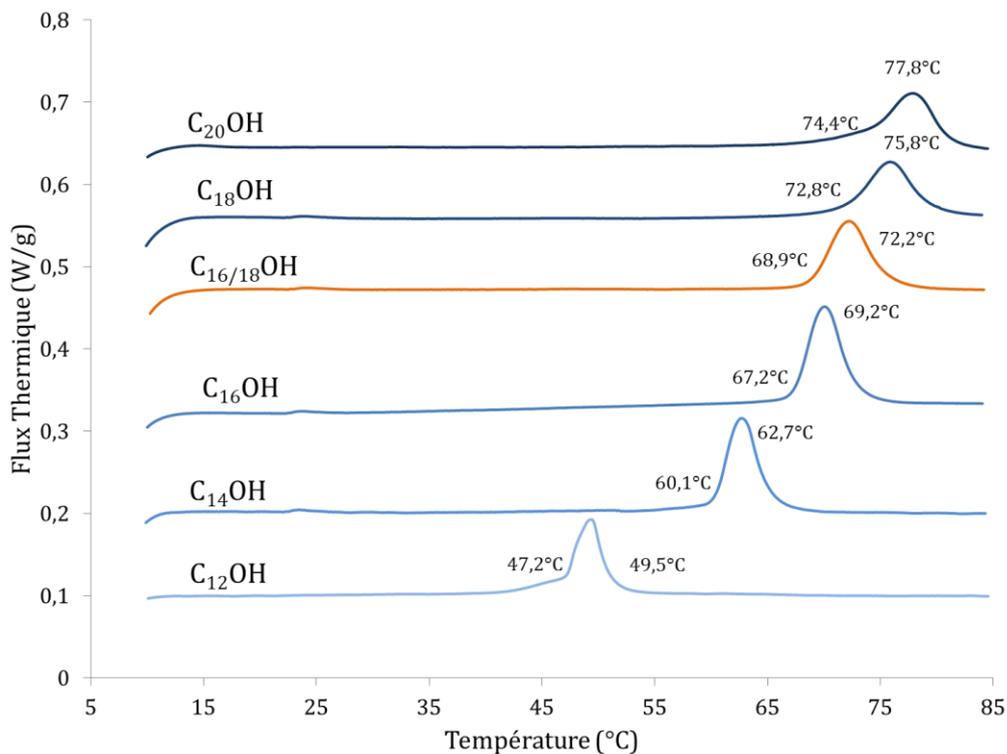


Figure c. Thermogrammes des dispersions d'alcools gras de $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ ainsi qu'un mélange 50/50 de $C_{16/18}OH$. 5 wt% en AG et 1,5 wt% en $C_{16}TAC$, au chauffage, à $5^{\circ}C/min$.

De la même manière que les résultats obtenus avec le mélange $C_{16/18}OH$ commercial, toutes les dispersions de cristaux gonflés d'alcools gras présentent une transition endothermique unique au chauffage associée à la transition $L_{\beta h}$ gonflée $\rightarrow L_{\alpha}$. Nous pouvons supposer que dans le cas des autres mélanges d'alcools, une transition similaire est attendue.

De surcroît, on remarque, que ce pic endothermique au chauffage est à une température similaire à celle du pic endothermique (En3/4) présent à haute température. Nous n'avons pas pu faire d'analyses en diffraction de rayons X pour identifier la nature des transitions observées aux différentes températures. Néanmoins, les observations réalisées précédemment sur le mélange commercial C_{16/18}OH sont en concordance avec ces résultats. Ainsi, nous pouvons supposer que les signaux exothermiques (Ex) correspondent au mécanisme d'auto-organisation entre les molécules d'alcools gras fondus et le tensioactif, formant probablement une structure lamellaire cristallisée gonflée. Celle-là ayant une température de fusion plus élevée, *i.e.* (En3/4).

B) Proposition de diagrammes en température

De la même manière que dans le Chapitre 3, nous avons reporté les différentes températures de transition au chauffage dans des diagrammes en température pour les mélanges C_{16/18}OH (Figure d) et les alcools de C₁₂OH à C₂₀OH (Figure e).

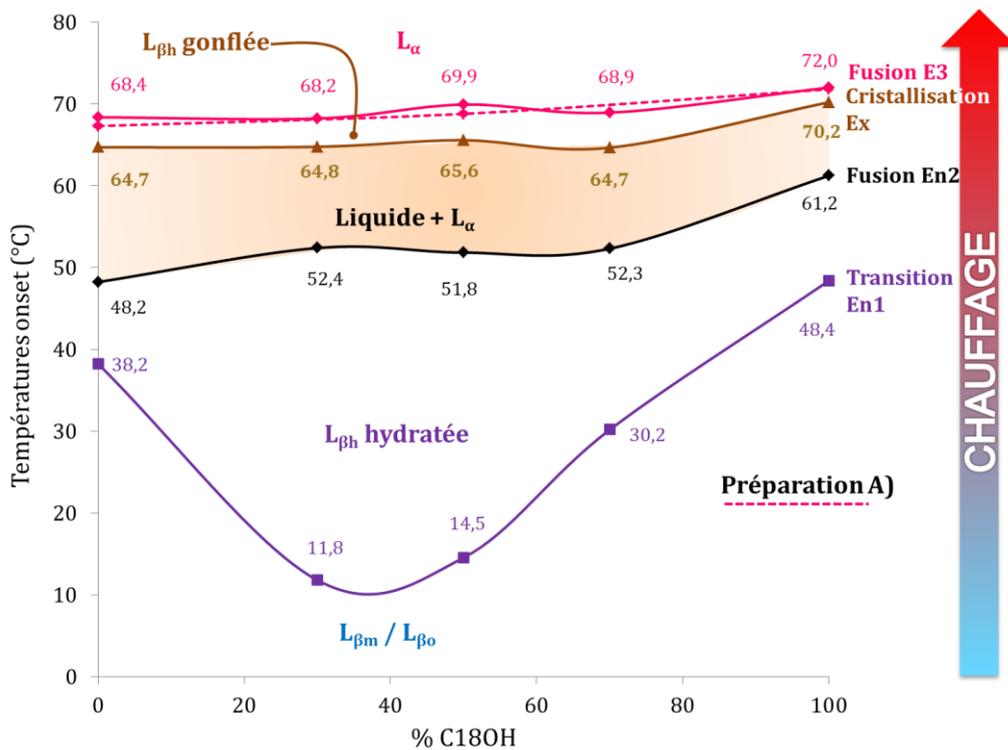


Figure d. Variations des températures onsets de fusion / cristallisation et de transition, pour différents ratios de C₁₆OH et de C₁₈OH à 20 wt% dans une solution à 6wt% en C₁₆TAC, au chauffage.

Les températures de transition de polymorphisme et de fusion des alcools gras sont peu modifiées par la présence de tensioactifs. La plage de températures après le début de la fusion des alcools permettant l'organisation avec les molécules de tensioactif avant la cristallisation semble assez constante autour de 12°C, et présente un maximum pour l'alcool C₁₆OH de 16°C et un minimum pour l'alcool C₁₈OH de 11°C. De même, la température de

cristallisation en phase lamellaire $L_{\beta h}$ gonflée semble être constante vers 65°C pour les mélanges et l'alcool $C_{16}OH$, tandis qu'elle est à 70,2°C pour l'alcool $C_{18}OH$. On retrouve cette constance pour les températures de transition vers la phase L_{α} .

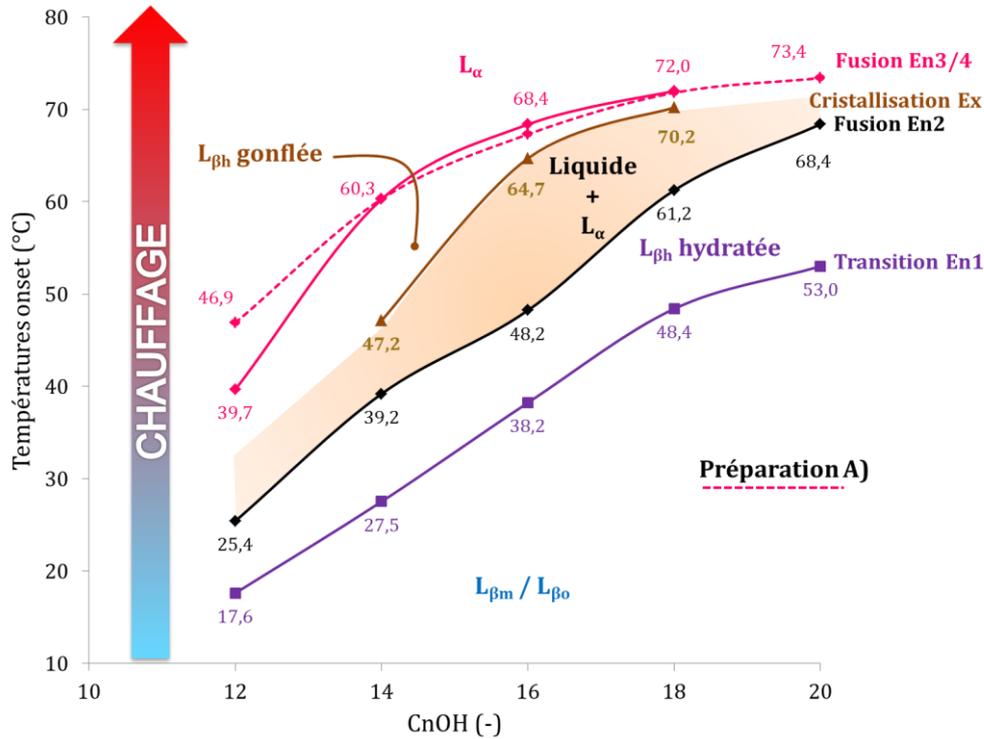


Figure e. Températures onsets et organisations latérales des alcools $C_{12}OH$ à $C_{20}OH$ à 20 wt% dans une solution à 6 wt% de $C_{16}TAC$, au chauffage.

De la même manière que pour les mélanges $C_{16/18}OH$, les transitions d'hydratation et de fusion ne sont pas beaucoup modifiées par la présence du tensioactif $C_{16}TAC$. Aussi, la plage de températures permettant l'organisation entre les alcools et le tensioactif est la plus grande pour l'alcool $C_{16}OH$. Les températures de cristallisation observées sont fonction de la longueur de chaîne de l'alcool, de la même manière que les transitions vers la forme L_{α} . Les alcools forment ainsi une structure cristallisée lamellaire gonflée ayant une température de fusion bien plus élevée de 10 à 20°C.

ANNEXE

Annexe 6 : Tableau des données utilisé pour l'ACP et l'analyse des corrélations

	N	Tmax	tfondu	tTmax	Cin	Co1	To1	Cp1	Tp1	Cp2	Tp2	Ctmax	RCo	RTo
Ref	400	80	10	5	7	0,09	55,27	5,91	59,17	3	65,53	0,44	0,79	66,9
t30	400	80	32	30	7	0,11	55,3	5,39	59,16	3,29	65,02	0,37	0,64	68,4
2C	400	80	20	10	7	0,09	55,27	5,91	59,17	3	65,53	0,44	0,79	66,9
N600	600	80	10	5	7	0,11	55,45	5,2	59,75	2,86	65,98	0,43	0,78	67,45
lent	400	80	36,4	10	0,5	0,11	55,34	6,16	58,92	3,29	65,58	0,43	0,55	65,66
N200	200	80	10	5	7	0,1	56,05	4,22	60	4,04	65,5	0,47	0,57	67,3
T60	400	60	4	5	7	0,1	56,53	5,8	58,9	5,8	58,9	3,72	4,41	60,47
t30T60	400	60	20	30	7	0,1	56,5	5,75	58,75	5,75	58,75	3,76	4,96	60,85
T55	400	55	0	4	7	0,09	55,81	9,01	57,58	5,66	57,23	5,66	5,66	57,23
t30T55	400	55	0	28,8	7	0,09	55,6	8,61	57,63	5,11	56,84	5,87	5,11	56,84
	RCp	RTp	RCfin	RTfin	RTfin2	Gp10	GpGs10	Gst10	Gp01	GpGs01	Gst01	eta1	eta100	a
Ref	14,9	49,23	12,1	28	8,35	2479	11,63	2488,33	1596	6,38	1615,67	64,12	1,58	0,81
t30	12,38	49,53	10,36	30	6,59	2138,4	11,82	2146,2	1381	6,9	1395,6	57,4	1,5	0,79
2C	14,9	49,23	12,1	28	8,35	2380	14,65	2385,33	1579	6,88	1595,67	61,01	1,65	0,79
N600	14,43	50,38	11,98	30,25	7,07	2330,5	12,16	2338,5	1534,25	7,01	1549,75	62,67	1,56	0,8
lent	11,12	54,28	8,91	30	6	1501,56	13,8	1505,82	951,3	6,29	963,68	47,11	1,24	0,8
N200	12,7	47,5	10,55	30	7,98	2145,5	10,13	2156	1386	6,25	1403,5	59,53	1,39	0,79
T60	6,12	49,71	5,26	30	4,39	1284,67	9	1293	667,07	4,07	688,8	42,53	0,85	0,85
t30T60	7,43	49,42	6,64	30	5,11	1001	11,69	1004	555,6	4,64	568,4	42,87	0,87	0,82
T55	5,66	57,23	5,77	31,6	3,8	1303	7,99	1313,5	648,05	3,73	670,9	38,15	0,75	0,84
t30T55	5,11	56,84	5,97	32,31	4,84	970,5	10,65	974,7	517,8	4,54	530,2	38,89	0,85	0,86
	mode	D43	D32	D10	d01	d02	d03	d05	d07	d08	d09	p7	p100	p1000
Ref	23,76	19,38	4,02	0,77	1,13	2,22	13,07	19,88	26,11	30,18	36,25	24,5	75,5	0
t30	23,99	18,07	4,21	0,81	1,39	5,63	8,19	16,66	24,87	29,37	36,02	32,13	67,87	0
2C	1,19	17,01	1,66	0,74	0,72	0,94	1,17	1,91	11,48	22,42	41,54	66,65	30,58	2,77
N600	22,12	18,91	3,06	0,78	0,98	1,49	4,66	16,27	22,8	26,81	32,74	35,09	64,63	0,11
lent	1,57	11,49	1,71	0,82	0,81	1,07	1,34	2,05	3,71	7,43	20,62	81,34	17,3	1,27
N200	28,18	28,98	8,31	0,79	3,41	16,59	20,14	26,5	34,1	39,45	47,92	10,94	88,32	0,75
T60	58,51	58,59	19,12	1,05	15,82	23,52	29,7	42,28	59,42	73,34	102,17	3,15	58,05	14,28
t30T60	68,16	68,33	8,01	1,17	2,16	7,01	24,66	50	80,07	103,3	147,19	20,18	58,64	21,17
T55	45,75	53,6	24,25	1,66	14	22,85	29,8	43,5	62,25	77,5	105,1	3,72	84,9	11,38
t30T55	41,4	40,2	6,76	1,21	1,98	7,61	12,68	29,2	47,6	61,15	85,8	27,07	65,04	7,89
	Ent1	D1o	D1p	Ent2	D2o	D2p	EntR	Dro	Drp					
Ref	5,017	67,99	71,24	5,25	67,87	71,28	5,72	65,43	64,27					
t30	5,0765	67,54	70,64	5,61	67,3	70,3	6	65,37	64,3					
2C	5,0765	67,59	70,57	5,57	67,22	70,02	6,82	64,97	64,43					
N600	5,017	67,99	71,24	5,25	67,87	71,28	5,72	65,43	64,27					
lent	5,30533333	69,665	71,28	5,84	69,17	70,69	6,1	64,6	64					
N200	5,766	67,39	70,28	6,25	67,4	70,61	5,94	65,11	64,09					
T60	6,752	68,99	70,3266667	5,62	68,94	70,52	6	64,82	64,3					
t30T60	6,752	67,89	70,61	5,05	67,67	71,07	5,81	65,63	64,44					
T55	4,954	67,89	70,61	5,05	67,67	71,07	5,81	65,63	64,44					
t30T55	5,52825	67,64	70,73	5,29	67,57	70,61	5,94	65,46	64,39					

Annexe 7 : Tableau des corrélations et analyse.

CTAC	N	Tmax	tfondu	tTmax	Cin	Co1	To1	Cp1	Tp1	Cp2	Tp2	Ctmax	RCo	RTo	RCp	RTp	RCfin	RTfin	RCfin2
N	100%	0%	0%	0%	0%	27%	-29%	16%	-8%	-22%	3%	0%	2%	1%	10%	20%	12%	4%	-13%
Tmax	0%	100%	60%	-27%	-27%	44%	-61%	-73%	82%	-93%	100%	-99%	-100%	98%	95%	-59%	92%	-68%	88%
tfondu	0%	60%	100%	31%	-62%	63%	-36%	-45%	37%	-51%	58%	-63%	-59%	60%	44%	-27%	38%	-39%	32%
tTmax	0%	-27%	31%	100%	10%	12%	5%	14%	-31%	21%	-31%	26%	26%	-20%	-31%	10%	-26%	31%	-24%
Cin	0%	-27%	-62%	10%	100%	-44%	26%	1%	-1%	25%	-27%	26%	29%	-15%	-6%	-30%	1%	0%	5%
Co1	27%	44%	63%	12%	-44%	100%	-4%	-56%	52%	-32%	44%	-49%	-45%	49%	25%	-26%	19%	3%	4%
To1	-29%	-61%	-36%	5%	26%	-4%	100%	-7%	-9%	83%	-60%	51%	63%	-50%	-62%	-16%	-67%	27%	-54%
Cp1	16%	-73%	-45%	14%	1%	-56%	-7%	100%	-97%	48%	-73%	80%	71%	-81%	-67%	92%	-60%	62%	-66%
Tp1	-8%	82%	37%	-31%	-1%	52%	-9%	-97%	100%	-62%	83%	-87%	-81%	88%	79%	-86%	74%	-63%	76%
Cp2	-22%	-93%	-51%	21%	25%	-32%	83%	48%	-62%	100%	-93%	88%	94%	-88%	-93%	36%	-94%	59%	-85%
Tp2	3%	100%	58%	-31%	-27%	44%	-60%	-73%	83%	-93%	100%	-99%	-99%	98%	96%	-58%	93%	-69%	88%
Ctmax	0%	-99%	-63%	26%	26%	-49%	51%	80%	-87%	88%	-99%	100%	98%	-99%	-94%	67%	-89%	74%	-86%
RCo	2%	-100%	-59%	26%	29%	-45%	63%	71%	-81%	94%	-99%	98%	100%	-97%	-93%	55%	-91%	64%	-87%
RTo	1%	98%	60%	-20%	-15%	49%	-50%	-81%	88%	-88%	98%	-99%	97%	100%	94%	-71%	91%	-71%	86%
RCp	10%	95%	44%	-31%	-6%	25%	-62%	-67%	79%	-93%	96%	-94%	-93%	94%	100%	-62%	99%	-77%	94%
RTp	20%	-59%	-27%	10%	-30%	-26%	-16%	92%	-86%	36%	-58%	67%	55%	-71%	-62%	100%	-57%	73%	-66%
RCfin	12%	92%	38%	-26%	1%	19%	-67%	-60%	74%	-94%	93%	-89%	-91%	91%	99%	-57%	100%	-71%	95%
RTfin	4%	-68%	-39%	31%	0%	3%	27%	62%	-63%	59%	-69%	74%	64%	-71%	-77%	73%	-71%	100%	-76%
RCfin2	-13%	88%	32%	-24%	5%	4%	-54%	-66%	76%	-85%	88%	-86%	-87%	86%	94%	-66%	95%	-76%	100%
Gp10	7%	87%	23%	-41%	15%	13%	-61%	-59%	73%	-87%	88%	-85%	-86%	88%	95%	-60%	95%	-71%	90%
GpGs10	24%	66%	72%	17%	-43%	26%	-58%	-38%	40%	-73%	66%	-66%	-65%	62%	66%	-28%	64%	-58%	62%
Gs10	7%	87%	23%	-42%	15%	12%	-61%	-58%	73%	-86%	88%	-85%	-86%	88%	95%	-60%	95%	-71%	90%
Gp01	8%	91%	30%	-36%	10%	17%	-63%	-62%	76%	-90%	91%	-88%	-90%	91%	97%	-61%	97%	-72%	93%
GpGs01	14%	96%	59%	-8%	-17%	43%	-69%	-65%	75%	-96%	95%	-93%	-96%	95%	94%	-53%	94%	-60%	88%
Gs01	8%	91%	29%	-36%	10%	17%	-63%	-62%	76%	-90%	91%	-88%	-89%	91%	97%	-61%	97%	-72%	92%
eta1	7%	90%	29%	-30%	15%	20%	-53%	-71%	82%	-87%	90%	-89%	-88%	92%	97%	-70%	97%	-73%	95%
eta100	11%	94%	44%	-22%	-2%	25%	-68%	-64%	75%	-95%	94%	-92%	-94%	94%	98%	-59%	99%	-72%	94%
a	9%	-92%	-69%	13%	20%	-46%	47%	73%	-79%	80%	-91%	92%	89%	-93%	-88%	61%	-85%	63%	-80%
mode	-6%	-80%	-51%	29%	47%	-19%	85%	24%	-39%	89%	-80%	72%	83%	-69%	-75%	7%	-75%	45%	-69%
D43	-12%	-87%	-50%	21%	38%	-30%	88%	34%	-49%	96%	-86%	80%	90%	-78%	-81%	17%	-83%	43%	-74%
D32	-16%	-73%	-62%	-27%	29%	-33%	61%	48%	-51%	79%	-72%	71%	73%	-69%	-71%	36%	-73%	47%	-73%
D10	-1%	-89%	-53%	11%	19%	-42%	43%	81%	-85%	82%	-89%	91%	90%	-90%	-85%	71%	-81%	70%	-85%
d01	-10%	-63%	-55%	-38%	21%	-23%	59%	36%	-40%	71%	61%	59%	62%	-59%	-64%	26%	-68%	33%	-67%
d02	-40%	-61%	-59%	-28%	31%	-24%	69%	26%	-31%	76%	-60%	58%	60%	-56%	-65%	17%	-67%	44%	-60%
d03	-33%	-72%	-59%	-9%	42%	-32%	83%	25%	-35%	87%	-71%	66%	74%	-64%	-69%	8%	-71%	36%	-62%
d05	-14%	-81%	-57%	16%	48%	-26%	84%	29%	-42%	90%	-80%	75%	83%	-71%	-75%	13%	-75%	47%	-68%
d07	-11%	-85%	-53%	27%	48%	-31%	83%	34%	-48%	92%	-85%	79%	88%	-75%	-77%	15%	-76%	46%	-70%
d08	-10%	-86%	-50%	30%	46%	-34%	82%	36%	-51%	92%	-86%	80%	90%	-77%	-78%	17%	-77%	44%	-70%
d09	-9%	-88%	-44%	33%	38%	-35%	81%	39%	-54%	93%	-87%	81%	91%	-79%	-80%	20%	-80%	42%	-72%
p7	22%	56%	72%	6%	-70%	28%	-64%	-13%	18%	-65%	55%	-53%	-56%	45%	48%	5%	46%	-36%	40%
p100	-25%	-25%	-63%	-8%	69%	-26%	27%	7%	-4%	29%	-25%	28%	25%	-18%	-16%	-6%	-10%	30%	-8%
p1000	-2%	-83%	-31%	30%	22%	-25%	82%	34%	-51%	90%	-83%	75%	87%	-75%	-78%	18%	-80%	34%	-73%
Ent1	-25%	-48%	-12%	23%	11%	6%	91%	-21%	0%	69%	-47%	36%	48%	-37%	-52%	-27%	-59%	11%	-42%
D1o	20%	-1%	31%	-29%	-79%	38%	10%	1%	-5%	6%	1%	-4%	-1%	-8%	-18%	22%	-28%	2%	-32%
D1p	61%	39%	29%	-13%	-50%	26%	-63%	4%	7%	-58%	41%	-35%	-39%	30%	41%	21%	42%	-17%	25%
Ent2	-63%	53%	34%	-24%	-34%	34%	-3%	-58%	57%	-31%	52%	-53%	-58%	50%	33%	-39%	28%	-20%	41%
D2o	17%	-7%	16%	-33%	-69%	36%	21%	-1%	-3%	14%	-5%	2%	5%	-13%	-24%	19%	-33%	4%	-35%
D2p	37%	-15%	-33%	-24%	5%	1%	12%	12%	6%	10%	-12%	15%	19%	-16%	-5%	15%	-3%	14%	-14%
EntR	0%	-4%	25%	-27%	-67%	36%	23%	-8%	1%	15%	-3%	-2%	1%	-8%	-24%	10%	-35%	-1%	-32%
Dro	21%	-38%	-41%	35%	64%	-30%	7%	35%	-34%	26%	-39%	41%	42%	-31%	-20%	17%	-10%	32%	-18%
Drp	28%	-58%	-43%	34%	69%	-57%	18%	49%	-53%	43%	-59%	58%	62%	-51%	-36%	17%	-30%	13%	-33%

CTAC	Gp10	GpGs10	Gs10	Gp01	GpGs01	Gs01	eta1	eta100	a	mode	D43	D32	D10	d01	d02	d03	d05
N	7%	24%	7%	8%	14%	8%	7%	11%	9%	-6%	-12%	-16%	-1%	-10%	-40%	-33%	-14%
Tmax	87%	66%	87%	91%	96%	91%	90%	94%	-92%	-80%	-87%	-73%	-89%	-63%	-61%	-72%	-81%
tfondu	23%	72%	23%	30%	59%	29%	29%	44%	-69%	-51%	-50%	-62%	-53%	-55%	-59%	-59%	-57%
tTmax	-41%	17%	-42%	-36%	-8%	-36%	-30%	-22%	13%	29%	21%	-27%	11%	-38%	-28%	-9%	16%
Cin	15%	-43%	15%	10%	-17%	10%	15%	-2%	20%	47%	38%	29%	19%	21%	31%	42%	48%
Co1	13%	26%	12%	17%	43%	17%	20%	23%	-46%	-19%	-30%	-33%	-42%	-23%	-24%	-32%	-26%
To1	-61%	-58%	-61%	-63%	-69%	-63%	-53%	-68%	47%	85%	88%	61%	43%	5%	69%	83%	84%
Cp1	-59%	-38%	-58%	-62%	-65%	-62%	-71%	-64%	73%	24%	34%	48%	81%	36%	26%	25%	29%
Tp1	73%	40%	73%	76%	75%	76%	82%	75%	-79%	-39%	-49%	-51%	-85%	-40%	-31%	-35%	-42%
Cp2	-87%	-73%	-86%	-90%	-96%	-90%	-87%	-95%	80%	89%	96%	79%	82%	71%	76%	87%	90%
Tp2	88%	66%	88%	91%	95%	91%	90%	94%	-91%	-80%	-86%	-72%	-89%	61%	-60%	-71%	-80%
Ctmax	-85%	-66%	-85%	-88%	-93%	-88%	-89%	-92%	92%	73%	80%	71%	91%	59%	58%	66%	75%
RCo	-86%	-65%	-86%	-90%	-96%	-89%	-88%	-94%	89%	83%	90%	73%	90%	62%	60%	74%	83%
RTo	88%	62%	88%	91%	95%	91%	92%	94%	-93%	-69%	-78%	-69%	-90%	-59%	-56%	-64%	-71%
RCp	95%	66%	95%	97%	94%	97%	97%	98%	-88%	-75%	-81%	-71%	-85%	-64%	-65%	-69%	-75%
RTp	-60%	-28%	-60%	-61%	-53%	-61%	-70%	-59%	61%	7%	17%	36%	71%	26%	17%	8%	13%
RCfin	95%	64%	95%	97%	94%	97%	97%	99%	-85%	-75%	-83%	-73%	-81%	-68%	-67%	-71%	-75%
RTfin	-71%	-58%	-71%	-72%	-60%	-72%	-73%	-72%	63%	45%	43%	47%	70%	33%	44%	36%	47%
RCfin2	80%	62%	80%	89%	88%	82%	85%	84%	80%	69%	74%	73%	85%	67%	68%	62%	68%
Gp10	100%	43%	100%	99%	86%	100%	97%	95%	-78%	68%	-76%	-51%	-74%	-44%	-44%	-54%	63%
GpGs10	43%	100%	43%	51%	75%	51%	52%	67%	-63%	-72%	-66%	-89%	-71%	-80%	-80%	-88%	80%
Gs10	100%	43%	100%	99%	85%	99%	97%	95%	-78%	68%	-76%	-51%	-74%	-43%	-44%	-54%	65%
Gp01	99%	51%	99%	100%	90%	100%	98%	98%	-82%	-72%	-80%	-59%	-79%				

ANNEXE

CTAC	d07	d08	d09	p7	p100	p1000	Ent1	D1o	D1p	Ent2	D2o	D2p	EntR	Dro	Drp
N	-11%	-10%	-9%	22%	-25%	-2%	-25%	20%	61%	-63%	17%	37%	0%	21%	28%
Tmax	-85%	-86%	-88%	-83%	-25%	-83%	-48%	-1%	39%	53%	-7%	-4%	-38%	-58%	
tfondu	-53%	-50%	-44%	72%	-63%	-31%	-12%	31%	29%	34%	16%	-33%	25%	-41%	-43%
tTmax	27%	30%	33%	6%	-8%	30%	23%	-29%	-13%	-24%	-33%	-24%	-27%	35%	34%
Cin	48%	46%	38%	-70%	69%	22%	11%	-79%	-50%	-34%	-69%	5%	-67%	64%	69%
Co1	-31%	-34%	-35%	28%	-26%	-25%	6%	38%	26%	34%	36%	1%	36%	-30%	-57%
To1	83%	82%	81%	-64%	27%	82%	91%	10%	-63%	-3%	21%	12%	23%	7%	18%
Cp1	34%	36%	39%	-13%	7%	34%	-21%	1%	4%	-58%	-1%	12%	-8%	35%	49%
Tp1	-48%	-51%	-54%	18%	-4%	-51%	0%	-5%	7%	57%	-3%	-6%	1%	-34%	-53%
Cp2	92%	92%	93%	-65%	29%	90%	69%	6%	-58%	-31%	14%	10%	15%	26%	43%
Tp2	-85%	-86%	-87%	55%	-25%	-83%	-47%	1%	41%	52%	-5%	-12%	-3%	-39%	-59%
Ctmax	79%	80%	81%	-53%	28%	75%	36%	-4%	-35%	-53%	2%	15%	-2%	41%	58%
RCo	88%	90%	91%	-56%	25%	87%	48%	-1%	-39%	-58%	5%	19%	1%	42%	62%
RTo	-75%	-77%	-79%	45%	-18%	-75%	-37%	-8%	30%	50%	-13%	-16%	-8%	-31%	-51%
RCp	-77%	-78%	-80%	48%	-16%	-78%	-52%	-18%	41%	33%	-24%	-5%	-24%	-20%	-36%
RTp	15%	17%	20%	5%	-6%	18%	-27%	22%	21%	-39%	19%	15%	10%	17%	17%
RCFin	-76%	-77%	-80%	46%	-10%	-80%	-59%	-28%	42%	28%	-33%	-3%	-35%	-10%	-30%
RTFin	46%	44%	42%	36%	30%	34%	11%	-2%	-17%	-20%	4%	14%	-1%	32%	13%
RCFin2	-70%	-70%	-72%	40%	-8%	-73%	-42%	-32%	25%	41%	-35%	-14%	-32%	-18%	-33%
Gp10	-70%	-73%	-78%	26%	6%	-80%	-59%	-30%	27%	30%	-33%	-7%	-31%	-11%	-25%
GpGst10	-71%	-64%	-56%	91%	-76%	-43%	-29%	12%	47%	17%	-3%	-31%	2%	-37%	-21%
Gst10	-70%	-73%	-78%	26%	6%	-80%	-59%	-30%	27%	31%	-33%	-6%	-31%	-11%	-25%
Gp01	-74%	-76%	-80%	33%	0%	-82%	-58%	-29%	30%	33%	-33%	-9%	-31%	-13%	-29%
GpGst01	-84%	-85%	-86%	60%	-27%	-83%	-53%	-15%	43%	40%	-23%	-18%	-20%	-24%	-43%
Gst01	-74%	-76%	-80%	33%	0%	-82%	-58%	-29%	30%	33%	-33%	-9%	-31%	-13%	-29%
eta1	-67%	-69%	-74%	28%	3%	-76%	-46%	-31%	29%	32%	-33%	-9%	-33%	-9%	-29%
eta100	-81%	-82%	-83%	49%	-16%	-83%	-56%	-23%	37%	35%	-29%	-16%	-26%	-20%	-32%
a	67%	67%	67%	-51%	21%	64%	39%	16%	-21%	-47%	26%	19%	19%	23%	43%
modE	98%	96%	92%	-80%	49%	86%	73%	-10%	-47%	-44%	2%	33%	-4%	49%	48%
D43	98%	98%	98%	-69%	33%	96%	74%	-3%	-55%	-43%	6%	22%	4%	37%	53%
D32	70%	68%	64%	-74%	47%	59%	31%	7%	-52%	-24%	15%	16%	15%	20%	34%
D10	75%	75%	75%	-53%	35%	68%	17%	-4%	-29%	-56%	-2%	27%	-9%	48%	53%
d01	57%	55%	53%	-64%	31%	52%	36%	25%	-50%	-12%	33%	4%	37%	-4%	24%
d02	64%	60%	55%	-77%	53%	49%	42%	1%	-70%	8%	13%	0%	20%	5%	14%
d03	89%	85%	80%	-88%	60%	73%	60%	-6%	-60%	-22%	6%	28%	4%	33%	32%
d05	98%	96%	91%	-85%	58%	84%	65%	-14%	-50%	-43%	-2%	38%	-9%	52%	47%
d07	100%	99%	97%	-77%	48%	90%	67%	-17%	-51%	-49%	-8%	31%	-13%	54%	57%
d08	99%	100%	99%	-71%	40%	94%	68%	-16%	-52%	-51%	-8%	26%	-12%	52%	61%
d09	97%	99%	100%	-60%	26%	97%	70%	-9%	-51%	-51%	-4%	19%	-6%	44%	62%
p7	-77%	-71%	-60%	100%	-87%	-46%	-39%	36%	53%	23%	20%	-34%	25%	-54%	-35%
p100	48%	40%	26%	-87%	100%	6%	-2%	-61%	-33%	-15%	-47%	31%	-56%	67%	21%
p1000	90%	94%	97%	-46%	6%	100%	76%	10%	-44%	-48%	14%	15%	13%	28%	55%
Ent1	67%	68%	70%	-39%	-2%	76%	100%	23%	-52%	6%	32%	-4%	38%	-13%	9%
D1o	-17%	-16%	-9%	36%	-61%	10%	23%	100%	38%	14%	98%	9%	93%	-67%	-50%
D1p	-51%	-52%	-51%	53%	-33%	-44%	-52%	38%	100%	-29%	31%	53%	7%	1%	-31%
Ent2	-49%	-51%	-51%	23%	-15%	-48%	6%	14%	-29%	100%	16%	-54%	36%	-72%	-76%
D2o	-8%	-8%	-4%	20%	-47%	14%	32%	98%	31%	16%	100%	15%	94%	-64%	-52%
D2p	31%	26%	19%	-34%	41%	15%	-4%	9%	53%	-54%	15%	100%	-19%	53%	0%
EntR	-13%	-12%	-6%	25%	-56%	13%	38%	93%	7%	36%	94%	-19%	100%	-81%	-50%
Dro	54%	52%	44%	-54%	67%	28%	-13%	-67%	1%	-72%	-64%	53%	-81%	100%	64%
Drp	57%	61%	62%	-35%	21%	55%	9%	-50%	-31%	-76%	-52%	0%	-50%	64%	100%

Nous pouvons remarquer d'emblée dans le tableau de corrélation que le **temps passé à l'état fondu** (tfondu) ne varie pas de façon indépendante. Il est corrélé à la température maximale atteinte dans le procédé (Tmax) et à la cinétique de refroidissement (Cin). Dans la suite de l'analyse, nous ne tiendrons pas compte de ce paramètre opératoire.

La vitesse d'agitation (N) au refroidissement a peu d'influence *a priori* dans la gamme étudiée. Elle a un petit effet (coeff. de corrélation = -63 %) sur l'enthalpie de fusion au second chauffage (Ent2) et (61 %) sur la température du pic de fusion au premier chauffage (D1p). Cet effet est difficile à interpréter.

La température maximale atteinte dans le procédé (Tmax) est très corrélée avec la plupart des mesures, sauf celles issues de la calorimétrie. La corrélation est forte et positive (66 → 96 %) avec les données du spectre viscoélastique et les valeurs de viscosité à 1s⁻¹ et 100s⁻¹. La corrélation est négative (-92%) avec le coefficient de rhéofluidification (n).

Le temps passé à la température maximale (tTmax) a peu d'influence car les corrélations ne dépassent pas 42 %.

La cinétique de refroidissement (Cin) n'est corrélée qu'avec les paramètres de granulométrie et de calorimétrie. On retrouve particulièrement une corrélation de -70% avec le pourcentage de population en dessous de 7 µm (p7) et de 69 % avec le pourcentage

compris entre 7 et 100 μm p(100). La cinétique de refroidissement est le facteur qui a le plus d'influence sur les mesures calorimétriques. En effet, la cinétique est anti-corrélée avec la température onset de fusion au premier (D1o) de -79 % et de -69 % au second chauffage (D2o). Au refroidissement en DSC, la cinétique est anti-corrélée avec l'enthalpie de cristallisation (EntR) de -67 % mais est corrélée (64 & 69 %) avec les températures pic (Drp) et onset de cristallisation (Dro).

Corrélation des variables de caractérisations entre elles

Pour analyser les paramètres mesurés entre eux, nous procédons par blocs (mesures calorimétriques, de couple, de rhéologie...) et affinons au besoin. Une certaine prudence doit être gardée car le tableau de corrélation ne tient pas compte des interactions entre facteurs.

Les valeurs de couple mesurées pendant la fabrication sont corrélées entre elles, aux paramètres de rhéologie post fabrication et à certains paramètres granulométriques. La mesure de couple en fin de fabrication sans agitation est très corrélée avec la mesure avec agitation (95 %). Cette mesure en fin de fabrication est très corrélée, de 94 % à 99 %, avec toutes les mesures de rhéologie post fabrication mis à part GpGs10 et n.

Toutes les valeurs de **granulométrie** impliquant une mesure de taille (mode, diamètres des percentiles, diamètres moyens) sont très corrélées positivement entre elles (jusqu'à 98 %). Ces diamètres sont aussi corrélés avec p1000 et p100 et sont logiquement très anti-corrélés avec p7. D'une manière générale, la plupart des paramètres granulométriques de mode et de diamètres moyens sont anti-corrélés (jusqu' à -89 %) avec les mesures rhéologiques de viscosité de modules élastiques (Gp) et visqueux (Gs). Seulement les tangentes G'/G'' à 0,1 et 10 Hz sont corrélées avec le pourcentage de particules inférieur à 7microns.

Les mesures de calorimétrie sont d'une manière générale peu corrélées avec les autres mesures. Les températures onset de fusion au premier et second chauffage sont très corrélées positivement entre elles. L'enthalpie au refroidissement (EntR) est corrélée (94 %) avec la température onset de fusion au second chauffage (D2o). L'enthalpie de fusion au premier chauffage est seulement fortement corrélée positivement avec les données granulométriques mettant en évidence la présence de grosses particules (P1000, D43, mode et d03 à d09). Le reste des données n'est pas très corrélé avec la calorimétrie. La valeur d'enthalpie de fusion au premier chauffage est légèrement corrélée avec les paramètres de rhéologie de -59 % à -53 %.

Les mesures rhéologiques sont très corrélées positivement entre elles (jusqu'à 100 %) et négativement avec le coefficient de rhéofluidification (n), qui ne varie que très peu.

ANNEXE

Annexe 8 : Coordonnées des variables dans le nouvel espace.

	Dim. 1	Dim. 2		Dim. 1	Dim. 2
Co 1	-0,351059	-0,350594	mode	0,868407	0,283249
To 1	0,721316	0,095362	D43	0,926201	0,172189
Cp 1	0,623222	-0,156603	D32	0,805485	0,116293
Tp 1	-0,738447	0,189787	D10	0,895408	0,058366
Cp 2	0,978565	0,009276	d01	0,703655	-0,037591
Tp 2	-0,974313	0,009517	d02	0,713714	0,135359
Ct max	0,948136	-0,006878	d03	0,829869	0,300481
RCo	0,978482	0,027354	d05	0,886296	0,339698
RTo	-0,939226	0,121068	d07	0,902813	0,322916
RCp	-0,958256	0,220795	d08	0,906378	0,287948
RTp	0,500865	-0,409617	d09	0,906313	0,188412
RCfin	-0,949178	0,284217	p7	-0,63984	-0,593117
RTfin	0,668157	-0,15211	p100	0,313578	0,769435
RTfin2	-0,899985	0,310633	p1000	0,866551	0,010202
Gp10	-0,878148	0,375851	Ent 1	0,560645	-0,096302
GpGs10	-0,746478	-0,294204	D1o	0,05697	-0,876887
Gst 10	-0,876665	0,37724	D1p	-0,454872	-0,318638
Gp01	-0,917253	0,338255	Ent 2	-0,450176	-0,253363
GpGs01	-0,981207	0,074839	D2o	0,132064	-0,812321
Gst01	-0,914783	0,34096	D2p	0,193471	0,222168
eta 1	-0,900364	0,384556	Ent R	0,101007	-0,84875
eta 100	-0,970782	0,214906	Dro	0,352266	0,728972
a	0,867012	-0,145416	Drp	0,490156	0,486071

Annexe 9 : Coordonnées des individus dans le nouvel espace.

CTAC	Dim, 1	Dim, 2
Ref	-4,373279	2,044528
t 30	-3,772014	1,106473
2C	-5,838291	0,394231
N600	-4,674888	0,935625
lent	-3,832645	-6,494734
N200	-2,609442	2,285778
T60	6,062962	-1,879325
t 30T60	5,89526	1,302095
T55	7,874207	1,140667
t 30T55	5,268129	-0,835337

NOMENCLATURE

Molécules

2C ₁₂ GAEt	Ethylène diamide d'acide N-dodecanoylglutamique
AG	Alcools gras
C _{12/14/16} TAB	Bromure de N,N,N-triméthyl-1-dodéca/tétradéca/hexadécanaminium
C ₁₂ GA	Acide N-dodecanoylglutamique
C ₁₂ SO ₄ Na	Sulfate de sodium et de dodécyle
C _{16/18} GS	β-D-glucopyranoside d'hexa/octa-décyle
C _{16/18} OH (x/y)	Mélange de x wt% d'alcool cétylique et de y wt% d'alcool stéarique
C ₁₆ OE ₂₀	Polyethylene 200E glycol hexadecyl ether
C ₁₆ TAB	Bromure de N,N,N-triméthyl-1-hexadécanaminium
C ₁₆ TAC	Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-hexadécanaminium
C ₁₈ Gl	Monostérate de glycérol
C ₁₈ MT	2-[méthyl(stearoyl)amino]éthanesulfonate de sodium
C ₁₈ PDA	N-[3-(diméthylamino)propyl]octadécanamide
C ₁₈ TAC	Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-octadécanaminium
C ₂₀ GS	β-D-glucopyranoside d'icosyle
C ₂₂ TAC	Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-docosanaminium
Cetrimide	Bromure de N,N,N-triméthyl-1-dodéca/tétradéca/hexadécanaminium
C _n OH	Alcool présentant n groupement carbonés
CTAC	Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-hexadécanaminium
DODAC	Chlorure de dioctadécyl diméthyle ammonium
n	Nombre de groupement carbonés
SDS	Sulfate de sodium et de dodécyle
STAB	Chlorure de N,N,N-triméthyl-1-octadécanaminium
TA	Tensioactifs

Structures et organisations

H_I	Phase hexagonale directe
H_{II}	Phase hexagonale inverse
L_3	Phase lamellaire éponge
L_I	Phase micellaire directe
L_{II}	Phase micellaire inverse
liq	Etat liquide
L_α	Phase lamellaire fluide
L_β	Phase lamellaire cristallisée
$L_{\beta h}$	Phase lamellaire cristallisée ayant une organisation latérale hexagonale
$L_{\beta m}$	Phase lamellaire cristallisée ayant une organisation latérale monoclinique
$L_{\beta o}$	Phase lamellaire cristallisée ayant une organisation latérale orthorhombique
V_I	Phase cubique

Techniques analytiques

ACP	Analyse en composantes principales
DIC	Microscopie en contraste interférentiel
DLS	Diffusion statique de la lumière
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
H^1 -RMN	Résonance magnétique nucléaire du proton
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
SAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles
TGA	Analyse thermogravimétrique
WAXS	Diffusion de rayons X aux grands angles

Grandeurs physiques

a	Aire de la molécule
A	Constante de Hamaker
abc et $\alpha\beta\gamma$	Paramètres cristallins
CMC	Concentration micellaire critique
d	Distance interréticulaire (DRX)
d//	Période d'une phase lamellaire
E _e	Energie provenant des forces électrostatiques
E _t	Energie d'interaction
E _{vdw}	Energie provenant des forces de Van der Waals
G'	Module élastique
G''	Module visqueux
l _c	Longueur de la chaîne étirée
n	Ordre de réflexion (DRX)
N _{mob}	Vitesse du mobile de rhéologie
N _{rac}	Vitesse des lames raclantes
N _{rel}	Somme des valeurs absolues de la vitesse des lames raclantes et de celle du mobile de rhéologie
P	Paramètre d'empilement
q	Vecteur d'onde
r	Rayon d'une sphère
R	Rayon de la cuve de fabrication
s	Distance interparticulaire
T	Température
T _{max}	Température maximale atteinte lors du procédé de fabrication
Tr	Température de la référence (DSC)
Ts	Température de l'échantillon (DSC)
V	Volume réel occupé par une chaîne aliphatique
δ	Épaisseur d'une bicouche d'alcool gras
η _{app}	Viscosité apparente
θ	Demi angle de déviation (DRX)
κ	Paramètre de rigidité d'une membrane associé aux fluctuations

NOMENCLATURE

$\bar{\kappa}$	Paramètre de rigidité d'une membrane associé à la connectivité
κ^{-1}	Longueur de Debye
λ	Longueur d'onde des rayons X
ρ_s	Masse volumique moyenne du mélange AG + TA
ρ_w	Masse volumique de l'eau
φ_s	Fraction massique en AG + TA
φ_w	Fraction massique en eau

Unités

°C	Degré Celsius
A	Ampère
Å	Angstrom
g	Gramme
L	Litre
m	Mètre
mol	Mole
N	Newton
Pa	Pascal
Rad	Radiant
rpm	Tours par minute
s	Seconde
V	Volt
W	watt
wt%	Pourcentage massique

NOMENCLATURE

RÉSUMÉ

Les alcools gras sont des corps gras cristallisables utilisés dans les produits cosmétiques pour les consistances qu'ils génèrent. Le projet de thèse a pour objectif de contrôler la cristallisation d'alcools gras fondus et dispersés en présence de chlorure de cétyl triméthyl ammonium. L'enjeu est d'identifier l'influence des paramètres de procédé de fabrication sur l'état de dispersion des cristaux. Cette étude a été réalisée avec une double approche, d'une part une caractérisation multi-échelle couplant des analyses physico-chimiques des dispersions et d'autre part une caractérisation *in situ* lors de la fabrication. La stratégie de résolution de cette large problématique est structurée en trois parties comprenant en amont une caractérisation complète des alcools gras utilisés.

La première partie est dédiée à l'identification du comportement thermique et des structures cristallines des alcools gras seuls (bulk) et en présence d'eau par des analyses de DSC, DRX et des observations microscopiques.

La seconde partie a pour objectif d'identifier le comportement thermique des alcools gras en contact avec une solution de tensioactif cationique avec un focus sur le mélange d'alcools C_{16/18}OH. L'identification des transitions de phase et des modifications de structure cristalline des alcools sont réalisées par des caractérisations DSC et DRX. Elles mettent en évidence des températures clés associées à différentes organisations de ce mélange comme des structures lamellaires gonflées cristallisées ou fluides selon la température.

La dernière partie est l'étude de l'impact des paramètres de procédé de fabrication (température, agitation, cinétique de refroidissement) sur les propriétés finales des dispersions de cristaux d'alcools gras réalisées à l'aide d'un simulateur expérimental d'échangeur thermique à surface raclée. Lors des fabrications, nous avons effectué des suivis *in situ* de variation de couple et de vidéo microscopie. Ces suivis *in situ* ont été complétés par des caractérisations physico-chimiques post fabrication de DRX, DSC, granulométrie laser, microscopie et rhéologie. Nos observations nous ont permis de proposer différents scénarios sur le mécanisme de cristallisation des alcools gras impactant l'état de dispersion et la consistance finale du mélange ainsi que d'identifier les paramètres procédé les plus pertinents grâce à une analyse en composantes principales.

Mots clés

Structure cristalline; Alcools gras;
Tensioactif; Phase lamellaire;
Procédé; Analyse *in situ*.

ABSTRACT

Crystalline fatty compounds as fatty alcohols are well used in cosmetics creams to improve consistency. Their introduction in formulae induces melting and crystallizing steps in order to ensure dispersion in water with surfactant and solidification of the compounds. The thesis project is to understand the crystallization mechanisms to control the key process parameters that influence the crystals' size and shape.

The first chapter is about understanding the specific thermal and structural behaviour of the bulk fatty alcohols, which organise in different lamellar structures. Identification of crystalline phases upon hydration is also detailed with DSC, XRD and polarised light microscopy analyses.

In the second chapter, we identify the phases obtained with cold and hot mixtures made with the addition of surfactant and water. A study on the different swollen lamellar phases obtained as a function of the concentration of both alcohols and surfactant is performed. Those phases can be fluid at high temperature or crystallized at low temperature.

In the third chapter, a study on the crystallisation process parameters is developed with process *in situ* observations of torque and microscopic aspect. The process is a scrapped surface heat exchanger batch simulator made of a modified Couette cell with scrapping blade to ensure efficient heat transfer. The creams obtained at the end of the process are characterised with a multiscale approach (SAXS, WAXS, DSC, particle size analyses by light diffraction, DIC microscopy and rheology). We identify several paths to induce the formation of large crystals made of lamellar phases and also smaller ones. A principal component analysis is performed with all data from *in situ* observations and post processing characterization, to link crystal size to cream consistency and highlight key parameters.

Key words

Crystalline structure; Fatty alcohols;
Surfactant, Lamellar phase;
Process; *In situ* analyses.