

## Worm like micelles

## Sophie Thiers

E.I.3 Option MiDiFAB, Sujet bibliographique proposé par Tanja Pott

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes

Soumis le 7.2.2005; accepté le 19.2.2005

Résumé: Il existe dans certaines conditions des tensioactifs qui s'assemblent en micelles qui ressemblent à de longs cylindres flexibles. Elles sont appelées les worm-like micelles. Grâce à différentes techniques telles la diffusion des neutrons ou la diffusion de la lumière, il est possible de caractériser ces micelles géantes par leur rayon de giration et leur longueur de persistance notamment et d'étudier les effets de différents facteurs sur leur équilibre et leurs propriétés. La concentration en tensioactif, la force ionique, la proportion de tensioactif ionique dans le mélange sont autant de facteurs qui vont modifier le comportement des worm-like micelles. Ces études sont réalisées en régime dilué ou semi-dilué. Les résultats de ces expériences permettent de confirmer l'analogie que de telles micelles peuvent posséder avec les polymères.

#### Introduction

Les tensioactifs possèdent de nombreuses applications comme les détergents, les émulsifiants, les viscosifiants. Pour des concentrations supérieures à leur *cmc* (concentration micellaire critique) ils s'auto-assemblent en solution en agrégats moléculaires appelés micelles. Ces micelles peuvent prendre différentes formes et taille selon le type de tensioactif, sa concentration et la force ionique de la solution. Les micelles possèdent quelques caractéristiques principales : elles sont stabilisées par des répulsions électrostatiques et stériques (forces hydrophobes et répulsions entre têtes polaires), chaque molécule de tensioactif dans la micelle est libre de bouger et la taille, la forme, et le nombre d'agrégation dépend du type de tensioactif útilisé. La longueur typique d'une micelle se situe entre 10 et 1000 Å. Les molécules de tensioactif étant libre de bouger, celles-ci passent constamment d'une micelle à une autre ; par conséquent la durée de vie d'une micelle donnée est seulement de quelques millisecondes. La découverte de différents types de micelles est assez récente. Elle est due à l'observation de certains comportements micellaires étonnants comme l'apparition de forts effets viscoélastiques pour un mélange de tensioactifs cationiques et d'un sel. Depuis les recherches dans ce domaine ne cessent de développer.

Les worm-like micelles ou micelles géantes sont des micelles de forme allongée (telle un ver) qui peuvent mesurer jusqu'à plusieurs microns. Subissant des "réactions" de scission et de recombinaison, ces micelles possèdent de nombreuses analogies avec des polymères qui seraient vivants [1]. Car contrairement aux polymères, les liaisons entre les molécules de tensioactif sont simplement de nature électrostatique et van der Waals, cela leur conférant la possibilité de s'assembler, de se couper et se recombiner très facilement entre elles. La caractéristique unique de ces

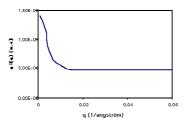


Figure 1 : Intensité diffusée par une dispersion de micelles géantes (Figure inspirée de la figure 14 de [4]).

systèmes est que les chaînes sont des objets dynamiques avec des longueurs qui fluctuent constamment. Quand ils sont soumis à une perturbation extérieure, ils sont capables de répondre de façon dynamique afin d'atteindre de nouveau leur équilibre. C'est pour cela qu'ils sont appelés "vivants". Actuellement, de nombreuses applications ont été trouvées à ces micelles extraordinaires et nous allons voir dans cet article qu'il est possible de moduler leurs propriétés grâce à plusieurs techniques.

### Morphologie et caractéristiques des worm-like micelles

La transformation morphologique entre les micelles classiques et les longues micelles cylindriques ne s'accompagne pas d'un changement de phase : dans les deux cas on se situe dans le domaine micellaire. Si l'on augmente progressivement par exemple le rapport alcool/tensioactif, le mélange restera homogène, transparent et optiquement isotrope. La transformation progressive d'un état à l'autre est seulement perçue par une augmentation rapide de la viscosité.

#### Viscosité

Les solutions contenant des tensioactifs organisés sous forme de micelles géantes se caractérisent par une très forte viscosité. Un ajout de sel au tensioactif par exemple, même extrêmement faible, fait croître la viscosité de façon spectaculaire [2]. L'analyse au microscope électronique de ces solutions à très forte viscosité montre l'existence des micelles polymériques enchevêtrées qui peuvent atteindre plusieurs microns en longueur. La transition entre vésicules et micelles géantes peut être induite par la température, des ajouts de sels ou un cisaillement [3].

#### Longueur de persistance

Comme l'indique G. Porte [4], il faut considérer deux degrés de liberté qui caractérisent les micelles géantes afin de comprendre leurs caractéristiques physiques : leur flexibilité et la distribution d'équilibre de taille [3]. La rigidité de courbure est définie par l'expression :  $dE_{el} = 1/2 \ K \cdot 1/R^2 \ dl$  où K est le module de rigidité de courbure. Elle désigne l'énergie nécessaire pour imposer une courbure de 1/R à un élément de longueur dl de l'objet. De cette énergie découle la longueur de persistance définie par :  $l_p = K / k_B T$ . La longueur de persistance sépare les échelles courtes sur lesquelles la micelle cylindrique est totalement rectiligne, des grandes échelles sur lesquelles la micelle flexible prend l'aspect d'une marche au hasard de pas élémentaire de l'ordre de  $l_p$ .

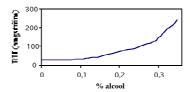


Figure 2 : Evolution de la taille des micelles en fonction de la quantité d'alcool ajoutée. Système CPCI/hexanol/eau salée (Figure inspirée de la figure 12 de [4]).

Grâce à la diffusion de neutrons, il est facile d'obtenir une mesure de la longueur de persistance des micelles. Suivant la gamme de vecteur d'onde q utilisée, celle-ci permet de caractériser la structure des micelles géantes à différentes échelles de longueur. Ainsi, à petite échelle, c'est-à-dire pour des longueurs inférieures à la longueur de persistance, la structure des micelles est celle d'un objet rectiligne unidimensionnel : l'intensité diffusée est proportionnelle à l'inverse du vecteur d'onde q. A grande échelle, la structure ressemble à une marche au hasard et l'intensité diffusée varie donc comme l'inverse de la racine carrée du vecteur d'onde comme nous le montre la figure 1. L'intensité diffusée multipliée par le vecteur d'onde est donnée en fonction du vecteur d'onde (représentation d'Holtzer). Ceci permet de faire apparaître un changement d'évolution pour q = 0.12 Å<sup>-1</sup>. Ce changement marque la transition entre le régime flexible et le régime rigide (partie horizontale du graphique) [4], cette valeur de q permettant une évaluation de la longueur de persistance  $l_p$  (ici  $l_p \sim 150$  Å).

#### Distribution de taille

Dans le cas des micelles géantes, le second degré de liberté est lié au fait qu'elles constituent des structures réversibles [4] : elles peuvent fusionner ou se recombiner entre elles comme cela a été précisé plus haut. La taille des worm-like micelles n'est donc pas fixée, elle se modifie, notamment avec les changements des conditions expérimentales (température, salinité, concentration en tensioactif). Pour évaluer l'incidence de ce degré de liberté, on est amené à considérer l'ensemble des possibilités de combinaison et des séparations entre micelles (pour cela, des algorithmes de simulation Monte Carlo sont couramment utilisés [5]).

Si l'on examine les extrémités de chaque micelle cylindrique, on constate que la courbure y est plus forte qu'ailleurs. En effet, une calotte de forme hémisphérique se forme nécessairement pour isoler le cœur hydrophobe micellaire de l'eau aux deux bouts de l'objet. A cet excès de courbure locale correspond un excès d'énergie qui va déterminer la croissance des micelles. Si deux micelles fusionnent, deux extrémités disparaissent ce qui correspond à un double gain d'énergie. Cependant, cette fusion a pour effet de diminuer l'entropie de distribution des micelles puisque deux micelles indépendantes sont remplacées par une seule. La distribution de la taille des micelles résulte donc de l'équilibre entre ce gain en énergie à chaque fusion et cette perte d'entropie.

On montre facilement que la taille moyenne des micelles L (qui peut être caractérisée par le rayon hydrodynamique  $R_H$  des agrégats) varie de manière continue avec l'énergie aux extrémités. Plus précisément on a :  $L \sim [\phi \exp(2\Delta E/k_B T]^{1/2}]$  où  $\Delta E$  représente l'excès d'énergie des extrémités [4]. Cette évolution peut être mesurée grâce à la diffusion de la lumière. Dans la figure 2 on observe

# <u>Projets Biblio</u>

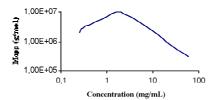


Figure 3 : Evolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration en  $C_{16}E_6$ . Le système est dopé à 3% avec le tensioactif  $C_{16}SO_3Na$  (Figure inspirée de la figure 1 de [7]).

effectivement une croissance de la taille des micelles lorsque l'énergie aux extrémités augmente. En effet, le rapport alcool sur tensioactif contrôle la courbure des micelles et donc détermine l'énergie aux extrémités. Pour certains systèmes, la longueur caractéristique peut atteindre plusieurs µm. Cet enchevêtrement de micelles induit une forte viscosité de la solution, viscosité que l'on retrouve systématiquement lorsque la longueur des micelles est importante.

#### Influence de divers paramètres

Les propriétés statiques des solutions micellaires diluées ou semi-diluées dépendent d'une multitude de facteurs. Nous allons donc étudier l'influence de certains de ces facteurs en prenant en exemple le tensioactif non ionique  $C_{16}E_{6}$ .

#### Concentration en tensioactif

Le premier paramètre influant est évidemment la quantité de tensioactif présent dans la solution. Suivant la concentration de celui-ci, la taille des micelles évolue significativement. Cette évolution de taille peut-être quantifiée grâce au rayon de giration et à la masse molaire. Pour cette dernière, il est plus approprié d'utiliser le terme de masse molaire apparente ( $M_{app}$ ) puisqu'il s'agit de la masse molaire de la micelle toute entière, c'est-à-dire de la somme des masses molaires des molécules de tensioactif qui la composent. Des expériences réalisées en diffusion statique de la lumière (SLS) permettent de décrire l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la concentration en tensioactif [7]. La figure 3 illustre le cas de la masse molaire,  $M_{app}$ , en fonction de la concentration en tensioactif ( $C_{16}E_{6}$ ). Le grossissement des micelles peut être observé jusqu'à une concentration critique,  $c^*$ . Puis, pour des concentrations supérieures,  $M_{app}$  diminue. Ce phénomène est expliqué par le fait qu'à partir de  $c^*$ , les micelles sont enchevêtrées et la masse molaire apparente ne reflète plus la masse molaire de la micelle mais est reliée à la pression osmotique. L'étude du comportement du rayon de giration aboutit aux mêmes conclusions.

Cependant, ces variations de taille dépendent fortement de la quantité de sel ajoutée à la solution. Il est donc intéressant de se pencher sur l'effet de la force ionique.

#### La force ionique

La force ionique est le principal facteur qui induit des changements de propriétés intéressantes. En modulant cette force ionique grâce à l'ajout de sel en concentration plus ou moins forte, la rigidité des

micelles peut-être contrôlée. La diffusion statique de la lumière (SLS) permet de déterminer la masse molaire et le rayon de giration et la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) conduit à l'évaluation de l'effet des interactions intramicellaires sur la flexibilité et la structures des micelles, à différentes forces ioniques [6,7,8].

#### Effets sur le grossissement micellaire

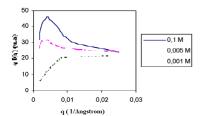
D'une façon générale, on peut constater que la masse molaire ne subit pas d'influence majeure de la force ionique. En diffusion de la lumière, si l'on réitère l'expérience de la figure 3 mais pour diverses quantités de sel, des résultats analogues sont obtenus, le comportement de la masse molaire apparente reste le même [7]. Cependant, dans le cas d'une force ionique très importante, la masse molaire varie comme celle d'un polymère neutre. Elle subit une forte croissance due au grossissement des micelles jusqu'à  $c^*$  puis les interactions entre micelles dominent et  $M_{app}$  ne reflète plus la masse mais est reliée à la pression osmotique ( $M_{app}$  diminue alors). Il est à noter qu'un grossissement des micelles enchevêtrées a été remarqué pour des très grandes quantités de sel ajoutées. Dans le cas inverse (à faible force ionique), les micelles se comportent comme une solution micellaire de tensioactif ionique sans sel et la masse molaire apparente croît faiblement car il existe de nombreuses interactions intramicellaires.

Parallèlement, l'étude du rayon de giration  $(R_g)$  en fonction de la force ionique révèle une dépendance de la taille des micelles vis-à-vis de celle-ci. Ceci est particulièrement vrai pour des concentrations inférieures à  $c^*$ . A basses concentrations donc, le rayon de giration augmente, ce qui est en accord avec l'augmentation de la masse molaire dans cette gamme de concentration et après avoir dépassé  $c^*$ , il ne reflète plus la taille des micelles mais la taille du réseau enchevêtré (correspondant à  $\xi = R_g/3^{1/2}$ ) [7]. A basse concentration cependant  $(c < c^*)$ ,  $R_g$  augmente lorsque la force ionique diminue, contrairement au cas de la masse molaire. La taille des micelles augmente donc lorsque la quantité de sel diminue. Comme nous avons fait remarquer plus haut que la masse molaire était indépendante de la force ionique, cela indique un gonflement des micelles causé par une baisse de leur flexibilité due aux interactions électrostatiques dans les micelles.

L'étude par SANS apporte des renseignements complémentaires. En solution diluée  $(c < c^*)$ , les micelles se comportent comme des polymères neutres semi-flexibles et en régime semi-dilué  $(c > c^*)$ , les micelles deviennent rigides à partir d'une certaine concentration. La transition est marquée par un pic (facteur de structure). En présence de forte quantité de sel, aucune transition de ce genre n'est observée et l'existence de micelles géantes est confirmée quelle que soit la concentration en tensioactif.

#### Effet sur la flexibilité des micelles

Nous savons donc maintenant que la force ionique n'a pas d'influence sur le grossissement micellaire mais provoque le gonflement des micelles quand elle diminue. Une fois que la taille des micelles et la concentration de tensioactif sont suffisantes, celles-ci commencent à se chevaucher et à s'enchevêtrer. A très haute concentration en tensioactif, les micelles forment un réseau compact et la solution devient viscoélastique, ses propriétés devenant analogues à celles des polymères. Le seuil d'enchevêtrement  $c^*$  marque la transition entre le régime dilué et semi-dilué. La figure 4 permet de visualiser l'effet de la force ionique sur la flexibilité des micelles. Pour cela, les SANS ont été utilisés. Pour des q intermédiaires ou élevés, on peut constater une faible dépendance à la force ionique [7]. Au contraire



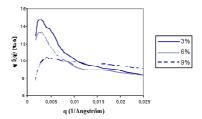


Figure 4 : Effets de la force ionique sur la flexibilité de micelles de  $C_{16}E_6$  (c=0.4 mg/mL) dopées à 6% avec  $C_{16}SO_3Na$  (Figure inspirée de la figure 4 de [7]).

Figure 5 : Effets du dopage de micelles de  $C_{16}E_6$  (c=0,6 mg/mL) avec  $C_{16}SO_3Na$  sur leur flexibilité. 0,01 M NaCl (Figure inspirée de la figure 7 de [7]).

pour des faibles valeurs de q (c'est-à-dire  $1/q > R_g$ ) l'intensité diffusée est insensible aux détails structuraux et dépend de la taille totale des particules. Il est possible de déterminer  $R_g$  et  $M_{app}$ . Pour des q intermédiaires, l'intensité devient beaucoup plus sensible à la structure locale de l'agrégat et elle décroit selon la loi  $I(q) \sim q^{-1.67}$ , comme le prévoient les prédictions théoriques la théorie décrivant le comportement des solutions de polymères [6]. Pour des grandes valeurs de q, l'intensité est contrôlée par les distances à partir desquelles les micelles deviennent rigides plutôt que flexibles.

Les mesures réalisées par SANS nous permettent également de visualiser les effets des interactions électrostatiques sur la flexibilté des micelles. Si l'on s'intéresse à la courbe correspondant à une concentration en sel de 0,1 M (figure 4), nous apercevons clairement la région où les micelles commencent à s'enchevêtrer (pic à q=0.004 Å<sup>-1</sup>). Grâce à ce pic il est possible de déterminer la longueur de persistance apparente (ici  $l_p=17$  nm). Pour une concentration en sel plus faible (0,005 M), cette région est déplacée vers des valeurs de q plus faibles et on obtient une longueur de persistance de 42 nm. Enfin pour des concentrations en sel très faible (0,001 M), aucun pic n'apparaît et l'intensité diffusée est typiquement celle d'un polymère rigide quelle que soit la valeur de q.

#### Tensioactif ionique

La figure 5 permet de visualiser l'effet d'un autre facteur, le dopage du tensioactif non-ionique par un tensiactif ionique. Pour une concentration constante en sel à 0,01 M, les longueurs de persistance calculées grâce aux données varient de façon significative, de 21 Å pour un dopage à 3% à 26 Å et 40 Å pour des dopages respectifs de 6% et 9% [7].

#### Un exemple de micelles géantes dans le corps humain

Un mélange de lécithine issue du jaune d'œuf et de sel biliaire peut former selon la dilution des wormlike micelles. Ces deux composants sont les principaux constituants de la bile humaine. L'étude de ce mélange est utile pour une meilleure compréhension du système biliaire mais il présente également des propriétés intéressantes pour la reconstitution des membranes. En effet, certaines protéines comme l'actine ou la tubuline possèdent la caractéristique de s'auto-assembler en des filaments extrêmement longs et ceci de façon réversible. Ces mêmes protéines entrent dans la composition des membranes

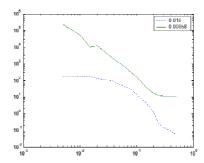


Figure 6 : SANS : Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour différentes dilutions d'un mélange de lécithine et de sel biliaire. (Figure inspirée des figures 1 et 2 de [9])

cellulaires et leur auto-assemblage y est exploité pour exécuter les fonctions indispensables à la survie des cellules. L'utilisation du mélange lécithine/sel dans la reconstitution des membranes pour y accomplir les mêmes fonctions que ces protéines donne donc une potentielle application à ce type de worm-like micelles dans le monde biologique. Enfin, il présente un excellent modèle de système micellaire mixte [9]. Comme dans la première partie, la forme et la taille des agrégats change radicalement en fonction de la dilution. Pour une forte concentration en lécithine et en sel (0,016 M), la figure 6 montre une décroissance monotone de l'intensité diffusée obtenue par SANS, ce qui caractérise la présence de micelles géantes. Lorsque les concentrations sont plus faibles (0,00058 M), la décroissance n'est plus monotone et l'intensité diminue en oscillant, indiquant la formation de vésicules et la disparition des worm-like micelles.

#### Conclusion

Du fait de leur flexibilité, les worm-like micelles présentent de grandes analogies de structure avec les polymères. A grande concentration, elles peuvent s'enchevêtrer et, comme les polymères, elles exhibent alors des effets viscoélastiques. Elles possèdent seulement un degré de liberté de plus du fait que leur taille dans la dispersion varie dans le temps au gré des coupures et recombinaisons. Cette différence n'a que peu d'effets sur les propriétés statiques des dispersions, mais modifie les propriétés dynamiques en particulier la rhéologie. L'avantage de ces micelles est que l'on peut moduler leurs propriétés en jouant sur différents facteurs. Les worm-like micelles sont très prisées actuellement pour remplacer des polymères dans des formulations de produits de soins corporels tels les shampoings ou les gels douche.

Remerciements : je remercie Philippe Méléard pour son aide et les discussions qu'il m'a accordées.

#### Références

- [1] P.Terech, P.Maldivi, C.Dammer (1994) J.Phys II, vol 4, 1799-1811.
- [2] PA.Hassan, J.Narayanan, C.Manohar (2001) Current Science, vol 80, 980-989

- [3] VH. Rolon-Garrido, J.Pérez-Gonzalez, LA. Vega Acosta Montalban (2003) Revista Mexina de Fisica 49, 40-44
- [4] G.Porte (1995) in La Juste Argile (M.Daoud, C.Williams, ed), 153-166, Editions de Physique.
- [5] http://www.science-park.info/simulation/mc1.htm (consulté en janvier 2005)
- [6] P.Panizza, G.Cristobal, J.Curély (1998) J.Phys: Condens.Matter 10, 11659-11678
- [7] C.Sommer, JS.Pedersen, S.U.Egelhaaf, L.Cannavacciuolo, J.Kohllbrecher, P. Schurtenberger (2001) Langmuir A-H.
- [8] http://www.unifr.ch/physics/mm/proj/mice wormice.php (consulté en décembre 2004)
- [9] L.Arleth, R.Bauer, LH.Ogendal, S.U.Egelhaaf, P.Schurtenberger, JS.Pedersen (2003) Langmuir 19, 4096-4104