

Vermicelles, polymères, cheveux et shampoing

Même si vermicelle peut faire penser à soupe, ce n'est pas de soupes dont on parle ici, mais de cheveux et de shampoings. Aussi connus sous les noms micelles géantes, micelles allongées ou "worm-like micelles" en anglais, les vermicelles sont très prisées pour remplacer des polymères dans des formulations de produits tels que les shampoings ou les gels douche (S. Thiers, page 25). En effet, ces micelles géantes de tensioactifs partagent certaines caractéristiques des polymères hydrosolubles et augmentent fortement la viscosité des produits formulés. Ceci est d'autant plus intéressant quand les tensioactifs sont déjà un ingrédient essentiel de la formule, comme dans les shampoings. Contrairement aux polymères, ces vermicelles peuvent se croiser lors qu'ils sont enchevêtrés (entremêler). Tenus ensemble uniquement par des interactions physiques, ils sont d'excellents rhéofluidifiants, leur viscosité chutant sous l'effet d'un cisaillement, comme par exemple quand on étale un shampoing dans les cheveux.

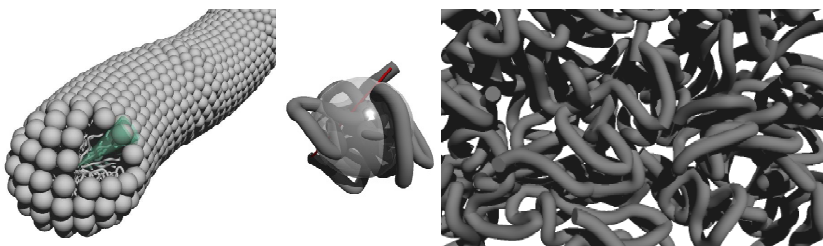
C'est dans le contexte des vermicelles qu'on peut parfois entendre que le sel (NaCl) est un épaississant. Mais personne n'a encore vu de l'eau

épaissir comme un shampoing par le simple ajout de NaCl. Cet abus de langage vient de l'effet de la force ionique sur la formation des micelles géantes de tensioactifs ioniques. L'écrantage des répulsions électrostatiques entre tensioactifs favorise l'auto-assemblage en micelles géantes, qui eux, augmentent la viscosité.

Lors des travaux pratiques optionnels, H. Pommay et M.-L. Brandy (page 23) ont pu comparer les effets épaississants et rhéofluidifiants des polymères et des vermicelles de tensioactifs dans leur shampoing à l'orange (TP sponsorisés par Rhom & Haas France). A. Heurtematte et E. Guerrini (page 22), après avoir étudié un hydrogel polymérique (TP sponsorisés par Gattefossé France), ont testé les polymères du projet shampoing pour élaborer un gel coiffant assorti au shampoing.

Ceux qui étaient présents n'oublièrent pas leurs formidables tests sur une mèche de cheveux (qui s'était donc sacrifié ?), accrochée à une pince avec du scotch et qui, par moments, faisait penser aux vermicelles ou peut-être à des spaghettis...

TP



A gauche : Représentation schématique d'une micelle géante de tensioactif (vermicelle, angl. worm-like micelle). Ces vermicelles sont dits "vivants" en raison de leur dynamique. Auto-assemblés, ils "tiennent" par des interactions physiques, ce qui les rend fluctuants en composition, en longueur, etc... et leur permet notamment de se croiser en régime enchevêtré en se partageant des intersections. Au milieu : Représentation schématique d'un polymère linéaire en solution diluée en conformation de pelote. La partie sphérique transparente correspond au rayon de giration, la barre rouge étant la distance entre les deux extrémités. A droite : Représentation schématique d'un polymère linéaire en solution semi-concentrée enchevêtrée, où les différentes chaînes de polymères sont entremêlées, conduisant à des viscosités importantes pouvant aller jusqu'à la formation d'un gel. Des organisations semblables peuvent être obtenues avec des micelles géantes. Différence essentielle, les tubes de tensioactifs peuvent alors se croiser librement (illustrations reproduites avec permission de T. Pott).

Le couac autour d'une grenouille et d'un nouvel antibiotique

Il y a pas mal des grenouilles qui font "croa", mais une seule grenouille africaine *Xenopus Laevis*, excrète simplement par sa peau de petits peptides d'une vingtaine d'acides aminés, appelés magainines et présentés ici dans un article plutôt complexe de [O. Tasseau \(page 77\)](#). Ces peptides se font surtout remarquer par leur formidable activité antimicrobienne et un mode d'action très différent de celui des antibiotiques classiques. La quasi-totalité des antibiotiques classiques et historiques font partie de classes moléculaires utilisées depuis un demi-siècle. Ils se lient à une protéine (un récepteur) cruciale du microbe et interfèrent avec son bon fonctionnement, conduisant à l'arrêt de la propagation (multiplication) du "méchant" microbe. Ces futurs dinosaures (la communauté scientifique et médicale estime actuellement qu'on va devoir abandonner nos antibiotiques pendant ce siècle) perdent leur efficacité suite à une mutation du récepteur ciblé du microorganisme infectieux. On parle alors de résistance aux antibiotiques, un phénomène qui devient aujourd'hui inquiétant : aux Etats-Unis, 70% des infections nosocomiales, i.e., acquises dans un hôpital, sont résistantes à au moins un antibiotique et 4% des personnes atteintes d'une infection nosocomiale meurent en raison d'une résistance à tous les antibiotiques disponibles (*angl. multi drug resistance, MDR*).

Les antibiotiques peptidiques, dont les

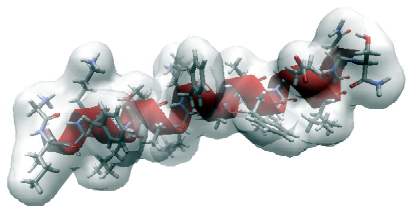
magainines, puisent leur activité dans l'interaction directe avec les membranes cellulaires (les bicouches lipidiques) des microorganismes et sont, de ce fait, peu susceptibles de perdre leur efficacité. D'ailleurs, la petite grenouille se sert depuis longtemps des magainines pour se protéger contre les infections sans qu'elle ne se heurte à un problème de résistance.

Le refus de l'approbation d'un premier produit pharmaceutique contenant un tel peptide (le pexiganan ou LocilexTM de Magainin Pharmaceuticals) par la FDA (US Food and Drug Administration) a laissé perplexe la communauté scientifique, d'autant que ce refus n'est pas lié à une inefficacité ou à des effets secondaires indésirables, mais au constat que, dans le cas précis de l'étude clinique (phase III), son activité était simplement égale au produit "classique".

Il faut peut-être donner des précisions sur cette étude clinique. Le LocilexTM est une pommade destinée au traitement d'ulcères des pieds des diabétiques (il s'agit d'infections sérieuses qui peuvent conduire à l'amputation). Les patients inclus dans l'étude clinique étaient atteints d'ulcères légers pour permettre la comparaison avec un placebo, l'utilisation d'un placebo n'étant éthiquement pas acceptable dans le cas d'ulcères avancés (risques d'amputation). Le faible niveau de gravités des ulcères, dont un certain nombre guérit spontanément, ne permet intrinsèquement pas de mettre en évidence de petites variations d'efficacité et notamment pas celles liées à la résistance.

Un "couac" alors, ou un mauvais choix de cible thérapeutique, peut-être lié à un manque de moyen d'une petite start-up ? Qui sait ? Entre-temps, ces peptides restent un sujet de recherche fondamentale et seront probablement "redécouverts" quand les problèmes de MDR deviendront plus préoccupants.

TP



Structure de la magainine 2 (image reproduite avec permission de T. Pott). Fichier de coordonnées structurales : Brookhaven Protein Data Bank, 2MAG, J. Gesell, M. Zasloff, S.J. Opella, 1997, *J Biomol.NMR*, 9, 127.

Textile & tentation olfactive

L'usage du parfum remonte à la plus haute antiquité : les peuples antiques en ont fait une grosse consommation, notamment les Egyptiens. Il était surtout utilisé lors de pratiques religieuses, mais aussi pour un usage profane. Dérivé du verbe *fumer*, le mot parfum a d'abord évoqué des substances odoriférantes qui se brûlaient, comme par exemple l'encens, puis il a pris son sens actuel au XVII^{ème} siècle. De nos jours, le parfum est présent dans de nombreux domaines. Bien sûr, on le retrouve dans les eaux de toilette, mais aussi dans les produits d'entretien ménager, dans les soins corporels ou dans les lessives et assouplissants. Les molécules de parfum sont ainsi au sein de nombreuses formulations et l'exigence des consommateurs implique de nouvelles innovations. Les formulateurs ont très vite compris que le parfum tenait un rôle clé, c'est pourquoi ils y ont consacré beaucoup de recherche. En effet, qui ne choisit pas sa lessive en fonction de l'odeur qu'elle procure au linge ?

Dans ce numéro, [L. Claudel \(page 43\)](#) nous parle dans un premier temps des caractéristiques d'un parfum et notamment du "concept de note",



qui permet de le décrire. Savez vous que chaque parfum possède une note de tête, une note de cœur et une note de fond ? Les différentes techniques de formulation de parfum dans les produits de nettoyage de textile ainsi que les divers matériaux d'encapsulation nous sont ensuite introduits. Ces capsules ont notamment pour intérêt de libérer progressivement les molécules de parfum et de les protéger des contraintes extérieures qu'elles peuvent subir lors de l'utilisation du produit. Mais il existe aussi des enjeux économiques et environnementaux, que l'on pourra découvrir dans cet article !

HB

Odeurs, parfums & formulation

Pourquoi utiliser un déodorant ou un antitranspirant ? La réponse est quasiment la même pour tout le monde ! On ne veut pas sentir la transpiration ou être gêné par celle-ci. Les antitranspirants sont ainsi un marché très porteur en cosmétologie, dans lequel de nouvelles innovations apparaissent régulièrement. Il suffit de regarder l'étalage de ces produits dans les supermarchés. Il y en a de toutes sortes : avec différents parfums (vanille, noix de coco, senteur fruitée, fraîcheur sport, ...), avec des applicateurs variés (aérosols, sticks, roll-ons, gels, crèmes,...) et avec des caractéristiques diverses (douceur, fraîcheur, action contre l'humidité, efficacité tout

au long de la journée, sans alcool,...). Alors, comment faire son choix ?

[D. Guillon \(page 55\)](#) nous expose les mécanismes de la transpiration et les molécules actives, telles que les sels d'aluminium et les aldéhydes, qui sont incorporées dans les formulations pour remédier à ce phénomène. Plusieurs formulations d'antitranspirants des roll-ons nous sont présentées en expliquant l'intérêt de chaque constituant. Ainsi, au prochain achat d'un antitranspirant, nous serons plus à même de faire notre choix, connaissant mieux les fonctions de chaque composant !

HB

Problèmes de courbure et propriétés des assemblages de tensioactifs, aussi bref que possible...

Dans ce numéro du MiDiFABs, deux articles attireront peut-être votre attention. Il s'agit de "Worm-like micelles" de **S. Thiers** (page 25) et de "Comportement des cationiques bicaténaires" de **A. Devinat** (page 33), qui s'intéressent aux conséquences de modifications subtiles de l'environnement sur l'organisation mésoscopique de tensioactifs.

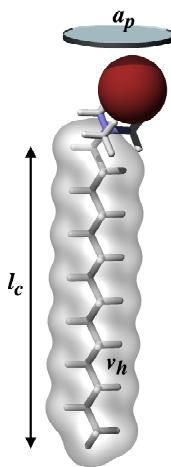
Parmi les notions sous-jacentes élémentaires et pourtant fondamentales, le "packing parameter", introduit tout d'abord dans le cours de Formulation de 2^e année du cycle ingénieur, est abondamment utilisé dans le deuxième article où il permet une compréhension physico-chimique du lien entre les modes d'organisation des agrégats auto assemblés à base de tensioactifs (micelles sphériques ou ellipsoïdales, cylindres "fondus" ou cristallisés dans une phase hexagonale, phase lamellaire...) et la structure chimique de ces molécules.

Pour simplifier à l'extrême, voyons comment est défini ce packing parameter. On suppose dans un premier temps que le tensioactif est caractérisé par : (i) une longueur limite correspondant *grosso modo* à la longueur de la chaîne aliphatique quand les liaisons C-C s'enchaînent en configuration trans, l_c , (ii) un volume de la chaîne aliphatique, v_h , sommant là aussi grossièrement les volumes de van der Waals des différents atomes de la partie hydrophobe du tensioactif et (iii) la surface de la tête polaire, a_p , qui prend en compte l'encombrement effectif de la partie hydrophile du tensioactif lorsqu'il est inséré dans un agrégat.

Si l'on admet maintenant que les tensioactifs forment des structures micellaires sphériques contenant N_{ag} molécules (nombre d'agrégation), l'agrégat est alors caractérisé par un rayon hydrophobe R_m , un volume hydrophobe V_m et une surface au niveau des têtes polaires A_m .

Nous avons dans ces conditions les relations $V_m = N_{ag} \times v_h = 4\pi R_m^3/3$ et $A_m = N_{ag} \times a_p \approx 4\pi R_m^2$, le rapport V_m/A_m pouvant encore s'écrire $v_h/a_p \approx R_m/3$. Cette dernière relation est une conséquence de la forme des agrégats que nous avons choisie pour nos tensioactifs en solution. Elle n'est réaliste que dans la mesure où le rayon trouvé pour la micelle $R_m \approx 3v_h/a_p$ est effectivement inférieur à la longueur maximale que peut atteindre la chaîne hydrophobe du tensioactif l_c . En désignant par PP (packing parameter) le nombre $v_h/(a_p \cdot l_c)$, on conclut que des agrégats de tensioactifs formeront des micelles sphériques en solution si l'inégalité suivante est respectée : $PP = v_h/(a_p \cdot l_c) \leq 1/3$. En répétant le même raisonnement pour des structures tubulaires ou lamellaires, on peut aboutir aux résultats présentés dans le Tableau 1.

Cette approche est très simple et c'est son principal mérite. Mais cette simplicité se



Présentation schématique des paramètres définissant le "packing parameter" PP : le volume hydrophobe, v_h , l'aire polaire, a_p , et la longueur hydrophobe, l_c dans le cas du TTAB. (illustration reproduite avec permission de T. Pott).

transforme rapidement en inconvénient majeur, cette présentation ne permettant pas de comprendre l'ensemble des modes d'organisation des tensioactifs en solution (micelles ellipsoïdales du type "citron" ou "mandarine", phases bicontinues...), ou encore les transitions de phases induites par un changement de température ou un changement de concentration. Mais gardons l'essentiel néanmoins : la valeur du packing parameter d'un tensioactif est un critère raisonnable pour prédire l'un de ses modes d'agrégation en solution.

Pour aller plus loin, il faudra assister par exemple aux cours de l'option MiDiFAB en 3^e année de l'ENSCR. Vous y découvrirez comment les films de tensioactifs adoptent une forme caractérisée par une courbure spontanée, c_0 , qui qualifie la préférence d'une interface pour envelopper une goutte d'huile ou une goutte d'eau. Lorsque les contraintes environnementales du système contenant le tensioactif ne permettent pas au film de tensioactif de conserver cette forme préférentielle, le coût énergétique associé est caractérisé par 2 paramètres mécaniques, l'élasticité de courbure totale et l'élasticité de courbure gaussienne. Les monocouches sont alors considérées comme des films minces élastiques susceptibles de se déformer sans se déchirer, qui peuvent subir des déformations aléatoires dont les amplitudes caractéristiques sont directement liées au rapport $k_B T/k$ où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue et k

l'élasticité de courbure totale (c'est le phénomène de fluctuations thermiques). Ils peuvent également s'adapter, moyennant un coût énergétique correspondant à l'écart entre la forme du film et sa forme préférentielle, aux contraintes particulières d'un environnement donné. Ce sont ces notions qui permettent *in fine* de comprendre l'apparition des microémulsions, des équilibres de Winsor, des phases bicontinues...

Les notions de packing parameter et de courbure spontanée sont utilisées dans les articles de [S. Thiers \(page 25\)](#) et [A. Devinat \(page 33\)](#) et sont, bien entendu, à mettre en relation avec la notion ancestrale de HLB. C'est ce qui permet de prédire en particulier les paramètres physico-chimiques responsables du comportement des vermicelles. Pour une quantité donnée de tensioactifs, on peut supposer la formation d'une unique vermicelle : dans ces conditions, l'énergie des extrémités est minimale, mais l'entropie associée au nombre d'agrégats est simultanément la plus petite. Si l'on coupe cette vermicelle géante en 2, le gain entropique se fait au détriment du doublement du nombre d'extrémités. Lorsque l'on répète cette opération, l'entropie continue à croître, ce qui diminue l'énergie libre, mais la contribution énergétique associée au nombre croissant d'extrémités augmente. Ces deux tendances contradictoires permettent de prédire un minimum de l'énergie libre associée à une longueur caractéristique des vermicelles qui est liée à la température, à l'élasticité de courbure et à la concentration en TA.

Le second point que je mentionnerai très brièvement concerne les méthodes de caractérisation qui ont été citées par [S. Thiers \(page 25\)](#) et [A. Devinat \(page 33\)](#) : la microscopie électronique, la microscopie optique, la rhéologie, la RMN des solides, la diffusion de la lumière, les techniques de diffraction des rayonnements (X, neutrons), les techniques calorimétriques... Un nombre conséquent de techniques mais d'autres

Tableau 1 : Valeurs du "packing parameter" et agrégation des tensioactifs

Valeurs limites de $PP=v_h/(a_p \cdot l_c)$	Structure mésoscopique
$PP \leq 1/3$	Micelles sphériques
$1/3 \leq PP \leq 1/2$	Micelles tubulaires
$1/2 \leq PP \leq 1$	Monocouches planes ou bicouches
$1 \geq PP$	Structures inverses

En bref...

auraient encore pu être citées. Elles doivent tour à tour être employées pour comprendre les comportements de ces systèmes à base de tensioactif en fonction des conditions de préparation, sans qu'une seule de ces techniques ne se suffise à elle-même et c'est la comparaison et le croisement de l'ensemble des données qui permettent d'obtenir une compréhension fine de

leurs comportements. Contrôle du mélange, savoir-faire dans la préparation des échantillons à l'équilibre thermodynamique ou dans un état métastable stationnaire et caractérisations, c'est clairement de la physico-chimie qui s'appelle finalement de la formulation lorsque l'on passe dans le laboratoire recherche & développement.

PM

Entre art et divertissement

Pour la plupart d'entre nous, la pâte à modeler évoque des souvenirs d'enfance. Nous sommes également très nombreux à attendre le 12 octobre 2005, la sortie au cinéma du dernier "Wallace et Gromit", film d'animation mettant en scène de drôles et sympathiques personnages réalisés en pâte à modeler.

Mais quelle est cette pâte avec laquelle on peut occuper des enfants tout un après-midi, faire des films à succès international, ou encore modéliser les prototypes des véhicules du futur ?

En fait, suivant l'usage auquel elles sont destinées, les pâtes à modeler doivent présenter des caractéristiques variables telles qu'un comportement rhéologique particulier ou une absence de toxicité. Ainsi, depuis leur invention

en 1897 en Allemagne (la Kunst-Modellierton de Franz Kolb), puis en Angleterre (la Plasticine® de William Harbutt) ou en Italie (la Plastiline® de Tschudi), de très nombreuses pâtes ont vu le jour et les grands fabricants industriels de pâtes à modeler possèdent tous un département Recherche et Développement très actif.

Dans son article "Les pâtes à modeler", [H. Bouvrais \(page 9\)](#) nous livre tous les secrets de leur composition classique et les additifs permettant de faire varier leurs propriétés. L'auteur a également choisi d'expliquer de façon détaillée deux innovations proposées par le formulateur pour répondre aux exigences d'une utilisation par les enfants.

MJ



Figurine d'un jeu pour enfants en pâte à modeler thermodurcissable FIMO® de EberhardFaber peinte à l'acrylique. Cette pâte à modeler n'est pas destinée aux jeunes enfants (8+ sous surveillance d'un adulte) en raison de sa toxicité.