

individus ou des objets familiers ; de la sorte, on évite de gaspiller des ressources dans la fabrication de souvenirs inutiles.

Les souvenirs sont bien plus que des concepts isolés. Le stockage d'un événement complet en mémoire requiert des liens entre des concepts différents, mais associés : par exemple, le concept de Jennifer Aniston serait lié à celui de notre propre personne assise dans un canapé, en train de manger une glace et de regarder *Friends*.

Quand deux concepts sont liés, certains des neurones qui codent l'un tendent aussi à s'activer pour l'autre. Cette coactivation serait le mécanisme physiologique par lequel le cerveau encode les associations. Elle permettrait la création des souvenirs dits épisodiques (des événements vécus) et le flux de conscience spontané d'un concept à l'autre. Par exemple, en voyant Jennifer Aniston, on peut se remémorer la télévision, le canapé et la glace – des concepts liés au sein du souvenir épisodique d'avoir regardé un épisode de *Friends*. Un mécanisme similaire pourrait aussi créer des

liens entre les divers aspects d'un même concept, tels le parfum, la forme, la couleur et la texture d'une rose, stockés dans des aires corticales différentes.

Là encore, le codage séparé des concepts par des réseaux restreints et distincts est un avantage. En effet, les simulations montrent qu'un tel codage est nécessaire à la création rapide d'associations. Pour le comprendre, imaginons à l'opposé une représentation dite répartie de la personne rencontrée au café, avec des neurones codant les moindres de ses caractéristiques. Le café serait codé par une autre représentation répartie. Établir une connexion entre les deux nécessiterait la création de liens entre les détails de chaque représentation, qui sont parfois voisins de ceux d'autres souvenirs – le café peut ainsi ressembler à une salle à manger et l'ami rencontré à une autre connaissance. En conséquence, le processus est lent et aboutirait à un mélange des souvenirs.

À l'inverse, l'établissement de telles connexions avec des réseaux spécifiques est rapide et facile. Il nécessite seulement

de créer quelques liens entre les groupes de neurones associés à chaque concept, en faisant s'activer quelques neurones pour les deux concepts. Un autre avantage de ce type de représentation est qu'un élément nouveau peut être ajouté sans modifier profondément le réseau.

Les neurones de concepts ne sont pas tout à fait identiques aux neurones grand-mère qu'avait envisagés Lettvin, mais ils pourraient constituer l'un des principaux fondements physiologiques des capacités cognitives humaines. Ils relient la perception à la mémoire et donnent une représentation abstraite d'une connaissance sémantique – les personnes, les lieux, les objets et tous les concepts qui sont importants pour nous. Ils constituent les éléments de construction de nos souvenirs personnels. Ils permettent d'ignorer les innombrables détails sans importance et de dégager un sens qui sert à fabriquer de nouvelles associations et de nouveaux souvenirs. Ainsi, ils encodent l'essentiel de ce qu'il y a à retenir de nos expériences. ■

A poster for the 'Nuit' exhibition at the Jardin des Plantes. The background is a dark, starry night sky with a large, bright full moon. Silhouettes of bare tree branches and leaves are scattered across the scene. In the lower left, a silhouette of an owl with glowing orange eyes is perched on a branch. The word 'NUIT' is written in large, white, block letters across the center. Below it, the text 'EXPOSITION Jardin des Plantes 12 fév. — 3 nov. 2014' is displayed. Further down, the address 'Grande Galerie de l'Évolution 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire — Paris 5°' is listed. In the bottom right corner, there is a circular logo for the 'MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE'. At the very bottom, a black banner contains several logos: 'E', 'TROIS', 'PARIS REGION', 'JUNIOR', 'ANOUS PARIS', '20', 'LE FIGARO', and 'Europe 1'. A small website address 'NUIT.MNHN.FR' is also visible in the bottom left.

De minuscules billes de plastique, d'un diamètre compris entre 30 et 50 nanomètres, peuvent être facilement obtenues à partir d'émulsions de type eau-huile. Leurs applications vont de l'électronique à la médecine.

Des mini-émulsions aux

Daniel Klinger, Nicolas Vogel et Katharina Landfester

Similia similibus solvuntur.

Les semblables ne se dissolvent que dans leurs semblables, savaient déjà les alchimistes. Et les dissemblables, que font-ils ? Ils forment des émulsions ! Ainsi, les molécules d'eau (H_2O) diffèrent beaucoup des molécules du plus fréquent des acides gras, l'acide oléique de formule brute $C_{18}H_{34}O_2$. Cette différence fait que les liquides qui les contiennent en grand nombre – le vinaigre et l'huile d'olive, par exemple – ne sont pas miscibles. Si on les verse l'un après l'autre dans le même récipient, ils ne se mélangent pas : l'huile surnage. Toutefois, si on les bat vigoureusement, une vinaigrette, c'est-à-dire un mélange homogène de gouttelettes d'huile dans l'eau, se forme.

La vinaigrette, le lait, la mayonnaise, le beurre fondu, la margarine, par exemple, sont des émulsions familières. Il en existe une grande variété, dont nous examinerons les propriétés avant de nous concentrer sur les mini-émulsions. Ces dernières permettent de produire des nanocapsules qui transportent des médicaments dans l'organisme, des surfaces microstructurées, ou encore des microcouches protectrices complexes.

L'ESSENTIEL

- Les émulsions sont des dispersions homogènes de gouttelettes d'un liquide non miscible avec celui qui les contient.
- On produit aujourd'hui des « mini-émulsions », où les gouttelettes ont des diamètres allant de 30 à 50 nanomètres.
- Grâce aux mini-émulsions, il est facile d'obtenir des microcapsules, par polymérisation de monomères issus du liquide dont sont formées les gouttelettes.
- Les microcapsules ont de nombreuses applications, qui vont du transport de médicaments dans l'organisme à la nanostructuration de surfaces.

© Mallory Harrison/Corbis

La caractéristique des émulsions est de sembler homogènes, alors qu'il s'agit de dispersions de particules d'un ou plusieurs liquides en suspension dans un autre avec lequel ils ne sont pas miscibles. Elles constituent un cas particulier de colloïdes, ces suspensions de particules solides ou liquides suffisamment petites pour que le mélange paraisse homogène. Ainsi, le lait ou les lotions sont des émulsions de corps gras dans l'eau, tandis que la margarine ou le beurre liquides sont des émulsions d'eau dans de la matière grasse liquide.

Les émulsions sont instables

Toutefois, deux liquides non miscibles tendent à se séparer. Cette séparation se produit à mesure que le mouvement brownien (l'agitation erratique) des gouttelettes les font se rencontrer. En effet, quand deux gouttes entrent en contact, elles se transforment souvent en une seule, ce qui minimise leur surface et, par conséquent, leur énergie de surface.

Pour stabiliser une émulsion, il faut contrôler sa tendance à se dissocier. Pour ce faire, on ajoute un tensioactif, c'est-à-dire un agent qui abaisse l'énergie de



microcapsules

surface, autrement dit la tension régnant à la surface des petites gouttelettes. Les molécules de tensioactifs utilisées dans les émulsions d'huile dans l'eau ayant une extrémité hydrophile (attirée par l'eau) et une extrémité lipophile (attirée par l'huile), elles se disposent à la surface des gouttelettes en présentant leur extrémité lipophile vers l'intérieur de la goutte et leur partie hydrophile vers l'extérieur, ce qui empêche les contacts directs entre les gouttes.

Ces contacts sont rendus encore plus improbables si les tensioactifs sont ioniques, c'est-à-dire si leurs molécules ont des têtes hydrophiles chargées électriquement, qui repoussent alors leurs semblables ancrées dans les autres gouttelettes. Les tensioactifs non ioniques produisent les mêmes effets grâce à la répulsion stérique (effet du volume) de leurs longues chaînes, qui émergent des gouttelettes sur lesquelles ils sont fixés (voir la figure 2).

Nommé d'après son découvreur Wilhem Ostwald (1853-1932), un autre effet contribue à la dissociation des émulsions : le mûrissement d'Ostwald. Il découle de la migration des molécules d'huile dans l'eau, car même si les deux liquides sont considérés comme non miscibles, ils sont un peu solubles l'un dans l'autre. Or la pression qui règne à l'intérieur d'une petite sphère liquide est inversement proportionnelle à son rayon (loi de Laplace). L'huile se solubilise donc davantage autour d'une petite goutte que d'une grosse, si bien que se produit un lent transfert (à travers l'eau) des molécules d'huile des gouttelettes les plus petites vers les gouttelettes les plus grosses. Ce mûrissement se poursuit jusqu'à ce que ne subsiste plus qu'une seule grosse goutte (voir la figure 3).

Pour éviter le mûrissement d'Ostwald, il faut lutter contre la pression de Laplace, c'est-à-dire la différence de pression entre

1. L'HUILE n'est pas miscible dans l'eau, mais on peut battre un mélange huile-eau et ainsi obtenir une suspension de fines gouttelettes d'huile dans l'eau : c'est une émulsion.

l'intérieur et l'extérieur des gouttes. On peut y parvenir en ajoutant des molécules encore plus hydrophobes que les molécules d'huile, que l'on nomme des costabilisateurs. Pendant le mélange, ces molécules se répartissent sur toutes les gouttes, où elles se retrouvent à la même concentration.

Toutefois, cela change quand les plus grosses des gouttelettes commencent à croître aux dépens des plus petites; comme seules les molécules d'huile diffusent, et non celles des costabilisateurs, les concentrations de ces derniers diminuent sur les gouttes qui grossissent et augmentent sur celles qui diminuent. Comme les différences de concentration augmentent l'énergie globale du système, les molécules d'huile tendent alors à diffuser en sens inverse pour annuler ces différences et réduire ainsi l'énergie.

Un équilibre grâce à la pression osmotique

Nommé osmose, ce phénomène se caractérise par une pression osmotique qui, dans le cas qui nous intéresse, peut contrecarrer suffisamment la pression de Laplace pour entraîner une diffusion inverse des molécules vers les gouttelettes dont la taille diminue. Un équilibre peut ainsi se créer, qui stabilise l'émulsion. Cette méthode ne fonctionne cependant que si les tailles de gouttes ne sont pas uniformes au début du processus.

Tous ces phénomènes peuvent être observés dans le lait, dont les corps gras se séparent normalement de la phase

aqueuse peu après la traite pour former la crème. Pour l'éviter, il faut répartir les gouttelettes de gras de la façon la plus homogène possible. C'est ce que l'on réalise en homogénéisant le lait sous haute pression. Les forces de cisaillement qui se développent au cours de cette opération ont pour conséquence que le diamètre des gouttelettes de gras passe de 10-30 micromètres à seulement un ou deux micromètres. C'est pour cette raison que les laits homogénéisés vendus en supermarché ne produisent pas de crème, contrairement aux laits non travaillés.

Par ailleurs, certains composants naturels confèrent au lait une stabilité supplémentaire. C'est le cas de la lécithine, un phospholipide doté d'une tête hydrophile et de deux queues hydrophobes qui empêchent la fusion des gouttelettes de gras, car elles agissent comme un tensioactif ionique. En outre, les corps gras du lait les moins solubles se comportent comme des costabilisateurs.

Il existe aussi des émulsions d'eau dans du gras, tel le beurre liquide. Dans ce cas, le costabilisateur, au lieu d'être hydrophobe, doit être particulièrement hydrophile, et se dissout mieux dans l'eau que dans la graisse. Une condition que le sucre ou le sel remplissent.

Les émulsions ont des parents proches : les suspensions. Plutôt que des dispersions de gouttelettes liquides dans un liquide, ce sont des dispersions de particules solides dans un liquide. Les émulsions et les suspensions font partie du groupe des dispersions, c'est-à-dire des mélanges de

substances ne se dissolvant pas les unes dans les autres et ne réagissant pas non plus chimiquement. Notons que les dispersions comprennent aussi les aérosols, qui sont de fines dispersions de solides ou de liquides dans un gaz. Le brouillard (dispersion de gouttelettes d'eau dans l'air) et la fumée (dispersion de particules de suie dans l'air) en sont des exemples.

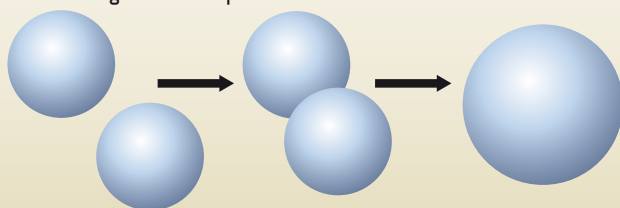
Les émulsions sont des dispersions

En chimie, on parle de dispersion quand on a un milieu continu où sont réparties de façon homogène des particules solides ou des gouttelettes de diamètres compris entre 1 et 1 000 nanomètres (soit un micromètre). Les particules dispersées (solides ou liquides) sont nommées des colloïdes, et les dispersions sont des systèmes colloïdaux. Les dispersions (émulsions, suspensions, aérosols, etc.) sont omniprésentes dans notre vie quotidienne : en cuisine, quand nous manipulons de la crème, du beurre ou de la mayonnaise, dans la salle de bains, où nous employons des lotions corporelles, des crèmes et du dentifrice, ou dans l'atelier quand nous manipulons peintures et colles.

Les colloïdes sont très étudiés, car, tant par la taille minuscule des particules dispersées que par les nombreuses combinaisons de matériaux possibles, ils ont de nombreuses applications dans les domaines les plus divers. Les chercheurs qui les étudient ont d'abord tenté d'imiter la nature ou de s'en inspirer, pour obtenir des dispersions

Coalescence des gouttelettes

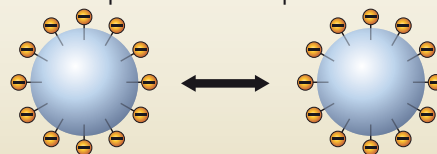
Fusion des gouttelettes qui se rencontrent



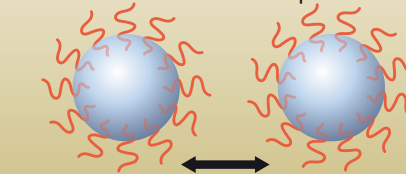
2. LES ÉMULSIONS SONT INSTABLES, car les gouttelettes constituant la phase dispersée tendent à fusionner *(ci-dessus)*. Toutefois, l'ajout d'un tensioactif – une molécule à deux extrémités, l'une hydrophile (lipophile) et l'autre hydrophobe (lipophile) – limite cette tendance, soit par répulsion électrostatique *(ci-contre en haut)*, soit par répulsion stérique *(ci-contre en bas)*.

Les tensioactifs stabilisent les émulsions...

...via une répulsion électrostatique



...ou via leur encombrement stérique.



artificielles utiles. Une étape importante a été franchie par le Norvégien John Ugelstad (1921-1997) et par Mohamed El Aasser, de l'Université Lehigh aux États-Unis. Dans les années 1970, tous deux ont développé un procédé permettant de produire des mini-émulsions stables.

On nomme ainsi des émulsions contenant des gouttelettes de 30 à 50 nanomètres de diamètre. On les produit en ajoutant aux fractions huileuse et aqueuse une dose de tensioactif et un costabilisateur avant de mélanger le tout à l'aide d'ultrasons. Le dosage du tensioactif est déterminant : s'il est en quantité insuffisante, l'émulsion n'est pas stable ; s'il est trop concentré, des micelles, c'est-à-dire des agrégats de molécules à extrémités hydrophobes et hydrophiles, se forment, au sein desquelles l'huile diffuse de façon incontrôlée.

Il est à noter que les mini-émulsions se distinguent des micro-émulsions, qui sont des émulsions où les tailles particulières sont plutôt de l'ordre de dix nanomètres. On les obtient en ajoutant un cotensioactif (en général un alcool).

Les mini-émulsions servent à fabriquer une large palette de matériaux intéressants de par leurs applications. Les trois principaux types de tels matériaux sont les nanosphères, les nanocapsules et les particules Janus (des particules dont les deux moitiés sont différentes) ; on les obtient en enrobant des colloïdes par des polymères. Lors de la synthèse de ces particules, les gouttelettes contenues dans une mini-émulsion servent de minuscules réacteurs (voir la figure 4).

Des mini-émulsions pour de nombreux matériaux intéressants

Pour créer des nanoparticules de polymère, on prépare une mini-émulsion de la phase huileuse constituée de monomères dans de l'eau ; puis on déclenche une polymérisation, au cours de laquelle les monomères se lient pour former de longues chaînes moléculaires. Ces opérations aboutissent à de minuscules sphérules de plastique de taille uniforme. Ce procédé est applicable à presque tous les monomères et les techniques de polymérisation courantes conviennent à la fabrication, de sorte que les plastiques les plus divers peuvent être envisagés.

Les mini-émulsions permettent aussi d'obtenir des nanoparticules à partir de

polymères déjà synthétisés. Pour ce faire, on dissout les molécules lipophiles du polymère dans un liquide huileux légèrement volatil, puis on fait une émulsion dans l'eau. Il suffit alors de laisser le liquide huileux volatil s'évaporer pour obtenir une émulsion de polymères dans l'eau. Cette méthode offre la possibilité de produire des émulsions débarrassées des catalyseurs et autres agents nécessaires à la production du polymère, sans avoir à le caractériser précisément.

Des nanoparticules de plastique

Les dispersions aqueuses de nanoparticules de polymères ont de nombreuses applications industrielles. Elles se distinguent par le fait qu'elles ne contiennent pas de solvants organiques, substances souvent toxiques et coûteuses. Cela les rend moins polluantes, plus faciles d'emploi et bon marché. On s'en sert pour préparer des surfaces. Après y avoir étalé la dispersion, on la chauffe, ce qui permet de souder les nanoparticules et de former un film, dont les propriétés dépendent du polymère employé.

Parce qu'elles sont particulièrement résistantes, les résines de polymères, tels les polyuréthanes et les polyester, se sont par exemple imposées dans les peintures automobiles capables de résister aux éraflures. Pour leur part, les plastiques mous, tels les polybutadiènes ou les élastomères, à base de polyisoprène, conviennent pour produire des colles.

Les particules Janus sont des nanoparticules particulières, car elles sont constituées de deux moitiés dotées de propriétés différentes. On les nomme ainsi d'après Janus, le dieu romain à deux visages, gardien des passages, des croisements, des choix. On obtient des particules Janus en créant des émulsions d'un liquide huileux volatil contenant deux polymères non miscibles dans le même solvant. Leurs molécules se répartissent de façon régulière sur les gouttelettes, mais ne se mélangent pas, de sorte qu'après vaporisation du liquide huileux volatil, les particules sont recouvertes de deux types de polymères. Ainsi, les particules Janus présentent deux moitiés différentes, portant des charges électriques opposées. Si, en outre, les deux moitiés sont noires et blanches, on peut

LES AUTEURS



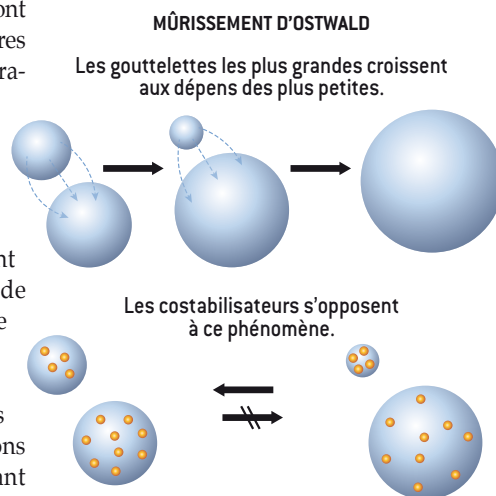
Daniel KLINGER, physico-chimiste, travaille à l'Université de Santa Barbara en Californie.



Nicolas VOGEL, physico-chimiste, effectue ses recherches à l'Université Harvard.



Katharina LANDFESTER dirige l'Institut Max Planck pour la recherche sur les polymères, à Mayence en Allemagne.



3. UNE ÉMULSION, même si elle a été stabilisée, finit pas se dissocier par « mûrissement d'Ostwald ». Ce processus désigne la très lente migration des molécules des gouttelettes les plus petites (pression interne plus grande) vers les gouttelettes les plus grosses (pression interne inférieure). Cette migration est due à la très faible solubilité du liquide des gouttelettes dans le solvant. Bien que les deux liquides soient dits non miscibles, le liquide des gouttelettes est très légèrement soluble dans le solvant.