

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.

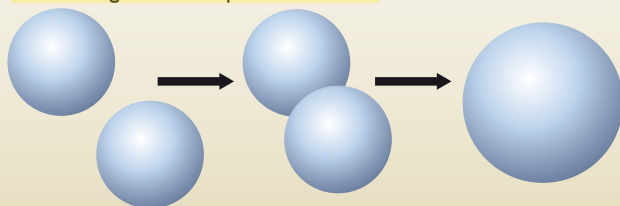
Les émulsions sont des dispersions

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

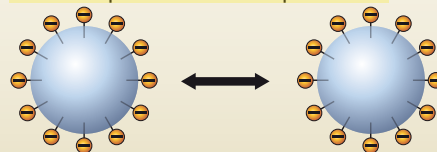
Fusion des gouttelettes qui se rencontrent



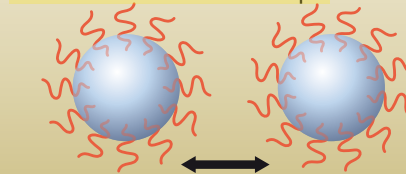
2. LES ÉMULSIONS SONT INSTABLES, car les gouttelettes constituant la phase dispersée tendent à fusionner [ci-dessus]. Toutefois, l'ajout d'un tensioactif – une molécule à deux extrémités, l'une hydrophile (lipophile) et l'autre hydrophobe (lipophile) – limite cette tendance, soit par répulsion électrostatique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



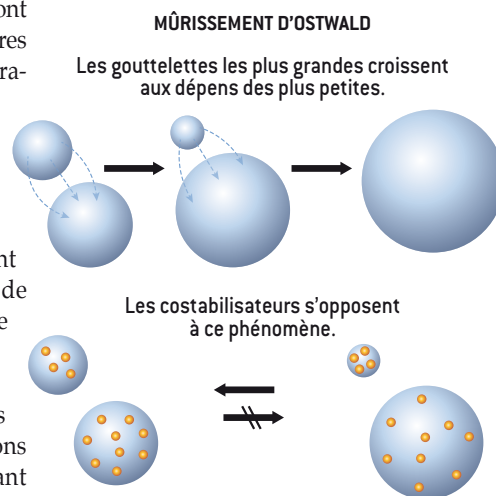
Daniel KLINGER, physico-chimiste, travaille à l'Université de Santa Barbara en Californie.



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.