

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 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



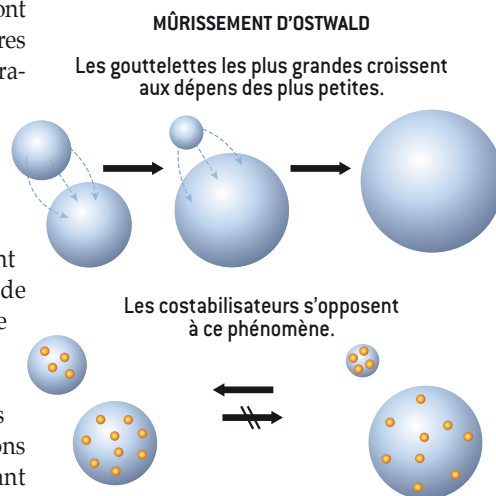
Daniel KLINGER, physico-chimiste, travaille à l'Université de Santa Barbara en Californie.



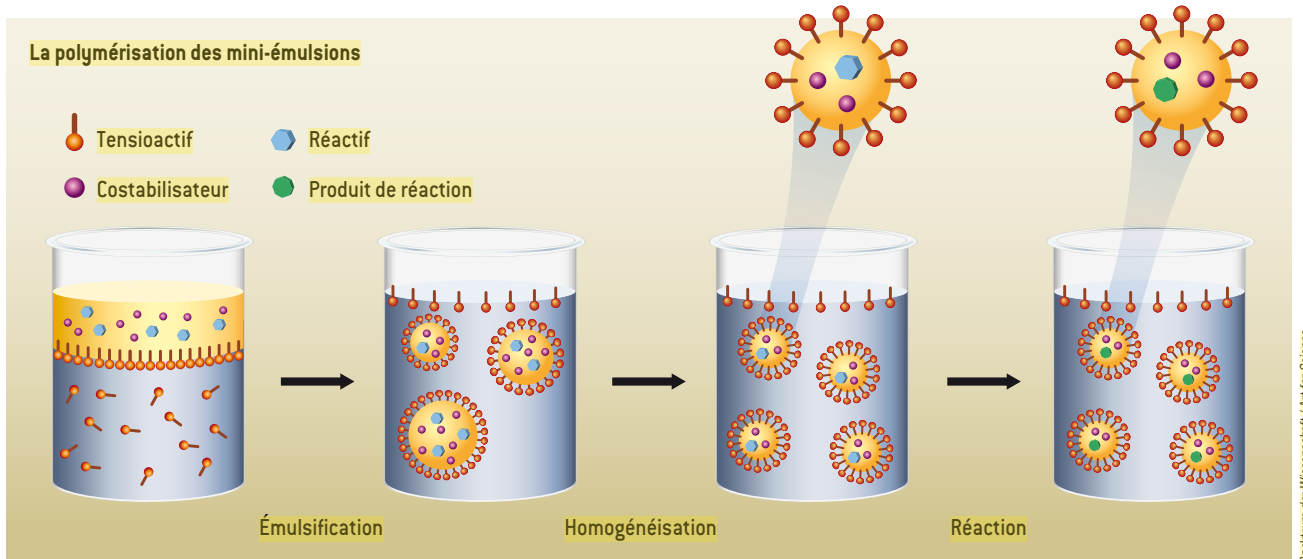
Nicolas VOGEL, physico-chimiste, effectue ses recherches à l'Université Harvard.



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.



4. LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES UNIFORMES est possible avec des mini-émulsions. On mélange un tensioactif, un réactif et un costabilisateur. On obtient une émulsion. Après homogénéisation, on ajoute un réactif qui peut, par exemple, être polymérisé à la fin : de minuscules sphères de plastique se forment.

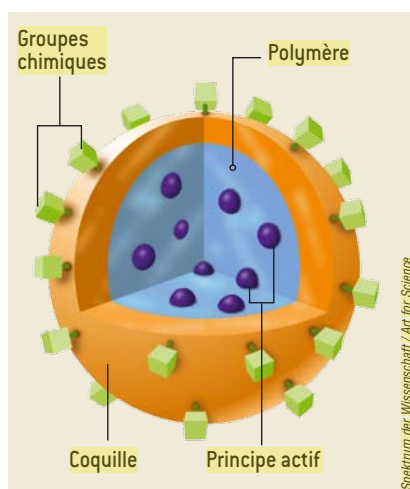
s'en servir comme encre électronique sur des écrans de liseuses, puisque l'application d'un champ électrique permet de faire venir en surface soit la face blanche, soit la face noire, et d'obtenir ainsi le contraste recherché.

Une nanocapsule correspond à un noyau solide ou liquide entouré d'une coquille de polymère plastique. Les mini-émulsions suivies d'une polymérisation rendent leur préparation simple. La substance à entourer est mélangée avant la préparation de la mini-émulsion. Si elle est plus hydrophobe que le matériau destiné à la coquille, on travaillera à partir d'une émulsion d'huile dans l'eau, de sorte que les gouttelettes d'huile contiendront à la fois le monomère et la substance à encapsuler.

Des pigments protégés par des nanocapsules

Pendant la polymérisation qui suit, les monomères s'assemblent en un plastique réparti à l'interface de la gouttelette et de son solvant aqueux. La coquille se forme donc spontanément. Dans l'industrie, on emploie largement ce procédé afin d'envelopper dans une enveloppe protectrice des particules de pigments (des particules de suie par exemple) et ainsi éviter qu'elles ne s'agrègent.

Quand la substance à encapsuler est hydrophile, on doit en revanche préparer une mini-émulsion d'eau dans l'huile.



5. LES NANOPARTICULES issues des mini-émulsions s'adaptent aux fonctions les plus diverses. Pour les y préparer, on choisira de stocker des substances dans la capsule ou de fixer des groupes chimiques ou un polymère particulier à sa surface... Il est possible de synthétiser les particules sous la forme de sphérules, de capsules ou de gel, et il pourra être souvent intéressant de les utiliser sous la forme de dispersions.

Plusieurs types de synthèses sont alors possibles. Dans le premier, deux monomères différents sont employés ; tandis que l'un est en solution dans les gouttelettes d'eau, l'autre est dissous dans le solvant huileux. Les deux monomères se rencontrent à l'interface eau-huile, où ils réagissent pour former le polymère formant la coquille.

Nommé nanoprecipitation, le deuxième procédé consiste à introduire un polymère soluble dans l'huile ; celle-ci est un mélange de deux liquides huileux, dont l'un, légèrement volatil, solubilise le polymère. Au cours de la vaporisation du liquide huileux légèrement volatil, le polymère se dépose (précipite) sur la couche extérieure des nanogouttes d'eau et forme ainsi la coquille.

C'est surtout en médecine que la possibilité d'encapsuler des principes actifs est utile. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) en fournit un premier exemple. Pour examiner spécifiquement un organe, on doit injecter au patient un produit de contraste formé de nanoparticules contenant un oxyde de fer magnétisable (Fe_3O_4). Si l'on utilisait cette substance à l'état naturel, elle se diluerait dans l'eau, donc dans le sang, ce qui pourrait provoquer un choc physiologique lié au fer. C'est pourquoi il est important d'entourer le produit de contraste d'une coquille, produite de la façon que nous avons décrite.