



Le 28 mai 2013

De nouvelles molécules pour stabiliser des émulsions multiples (Laboratoire SIMM-ESPCI, collaboration CEA-LIONS)

Avec nos collègues du CEA-Iramis-LIONS, nous avons mis au point un émulsifiant suffisamment flexible pour stabiliser à lui seul une émulsion « multiple », dans laquelle deux liquides immiscibles, eau et huile, alternent en tant que contenus et contenants. En jouant sur l'environnement de l'émulsion – pH, température – il est possible de déstabiliser l'émulsion de manière à libérer une molécule encapsulée et bénéficier de ses propriétés.

La simplicité du concept, en termes de fabrication et de manipulation, fait l'objet d'une publication ce 28 mai dans la revue *Advanced Materials*, « *Multiple emulsions controlled by stimuli-responsive polymers* », L. Besnard, F. Marchal, J. F. Paredes, J. Daillant, N. Pantoustier, P. Perrin, P. Guenoun, *Advanced Materials* (2013) **25**, 2844-2848. Ce travail fait l'objet de communiqués de presse :

à l'ESPCI :

<http://www.scoop.it/t/la-revue-de-presse-de-l-espci-paristech>

à l'UPMC :

http://www.upmc.fr/fr/recherche/actualites_de_la_recherche/en_direct_des_laboratoire_s/actualite_pole_energie_matiere_univers/emulsifiant_stabilisateur.html

au CNRS :

<http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/3121.htm>

au CEA :

<http://www.cea.fr/le-cea/actualites/de-nouvelles-molecules-pour-stabiliser-des-emuls-110923>

Une émulsion, mélange de deux liquides *a priori* non miscibles, conserve sa stabilité dans le temps à l'aide d'une molécule spécifique tensioactive, l'émulsifiant. Un des liquides forme alors des gouttes isolées au sein de la matrice continue de l'autre liquide.

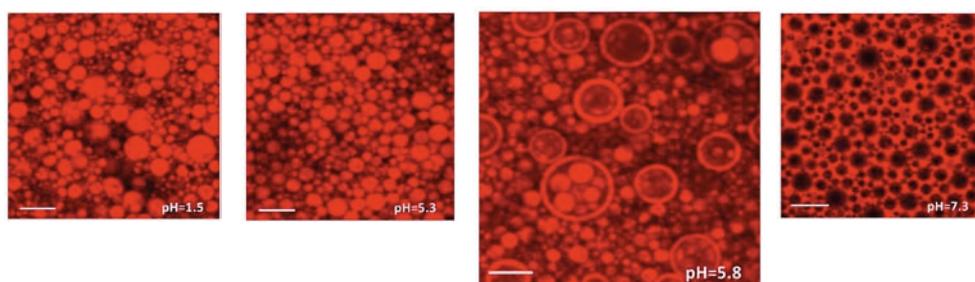
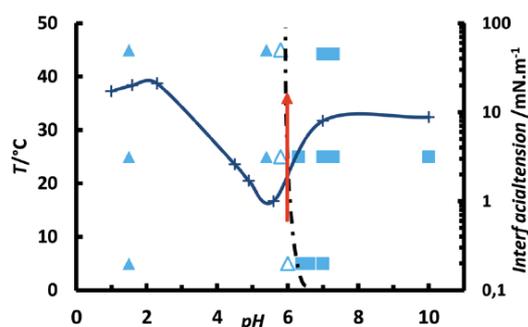
Il est plus compliqué de former une émulsion double, où l'on souhaite, par exemple, disperser de l'eau dans des gouttes d'huile elles-mêmes dispersées au sein d'une matrice d'eau, un peu comme un jeu de « poupées russes ». L'intérêt est de pouvoir transporter et protéger au cœur de telles émulsions des molécules fragiles (comme des vitamines dans une crème, sensibles à l'oxydation au contact de l'air) et de pouvoir les libérer de manière contrôlée. Il s'agit d'un enjeu important dans les domaines de la pharmacie, des cosmétiques ou de l'agro-alimentaire.

Les émulsions multiples requièrent usuellement au moins deux tensio-actifs différents pour concilier les interfaces formées par les gouttelettes d'eau dans l'huile, et

celles formées par les gouttelettes d'huile dans l'eau. Elles nécessitent aussi au moins deux étapes de préparation par agitation et sont le plus souvent très instables.

Le travail de recherche publié dans *Advanced Materials* montre que de nouveaux copolymères diblocs, utilisés comme tensioactif, permettent de former en une seule étape de telles émulsions multiples, stables sur plusieurs mois. Ces copolymères sont stimulables par le pH et la température, permettant ainsi de contrôler la libération de molécules encapsulées.

La méthode utilisée est étroitement liée à la composition et à l'architecture de l'émulsifiant, constitué de deux monomères. L'un d'eux est plutôt hydrophobe tandis que l'autre, plutôt hydrophile, présente la particularité d'être modulable selon la température ou le pH. En effet, mélangés à de l'huile et de l'eau, les copolymères sont assez tensio-actifs pour former des émulsions d'huile dans l'eau à bas pH et à basse température, tandis qu'à haut pH et à haute température, on obtient, par inversion de phase, des émulsions d'eau dans l'huile. Ainsi, en agissant sur le pH ou la température, il est possible d'obtenir une transition depuis une émulsion simple d'huile dans l'eau, à une autre d'eau dans l'huile. Au cours de la variation pH-température, on observe alors pour certaines valeurs (T, pH) la formation d'émulsions multiples, stabilisées durablement par ce seul copolymère (voir la 3^{ème} image ci-dessous). Corrélativement, on observe une forte réduction de la tension interfaciale eau-huile dans la zone de stabilité des émulsions multiples.



En haut, diagramme de phase pH-température : triangles pleins = émulsions huile dans eau, triangles vides = émulsions multiples, carrés = émulsions eau dans huile, avec une ligne de transition très raide entre ces deux dernières phases autour de pH 6. La courbe bleue correspond à la tension interfaciale eau-huile, avec un comportement singulier dans la zone de transition. En dessous: les différents types d'émulsions observés en fonction du pH à température ambiante. La 3^{ème} image correspond à la « zone de transition » au sein de laquelle l'émulsion multiple stable est formée.

Des études se poursuivent actuellement par la caractérisation en diffusion de neutrons et cryo-microscopie électronique, des nanostructures associées à chaque type d'émulsion. Un autre développement consistera à généraliser le procédé à d'autres polymères biocompatibles, visant des applications médicales ou agroalimentaires.