

## CHAP 12-COURS Nouveaux matériaux

Mots clés :

- Nanotubes, nanoparticules. Matériaux nanostructurés.
- Matériaux composites
- Céramiques, verres.
- Matériaux biocompatibles, textiles innovants

**1. DES NANOTUBES DE CARBONE AUX NANOBAGUES**

Les nanotubes de carbone constituent une nouvelle variété de carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils peuvent être utilisés pour synthétiser des nano-objets biocompatibles, tels que les nanobagues, pouvant servir notamment à vectoriser (transporter) des médicaments dans le corps.

Que sont les nanotubes de carbone ? Comment permettent-ils d'obtenir des nanobagues ?

**1.1. Les fullerènes**

Les atomes de carbone peuvent se lier entre eux en formant des structures nanométriques, ce sont des fullerènes. On les rencontre principalement sous forme de « nanoballons » ou de nanotubes.

En 1996, H. KROTO, R. CURL et R. SMALLEY reçurent le prix Nobel de Chimie pour la découverte, en 1985, d'une molécule comportant 60 atomes de carbone. De forme polyédrique, son rayon est voisin de 0,6 nm. Cette molécule, nommée  $C_{60}$  ou « footballène », est synthétisée en grande quantité depuis 1990. D'autres fullerènes, ressemblant à des ballons de rugby, à des anneaux ou à des cônes ont été découverts et synthétisés depuis.



Le fullerène  $C_{60}$  a une structure qui ressemble à un ballon de football.

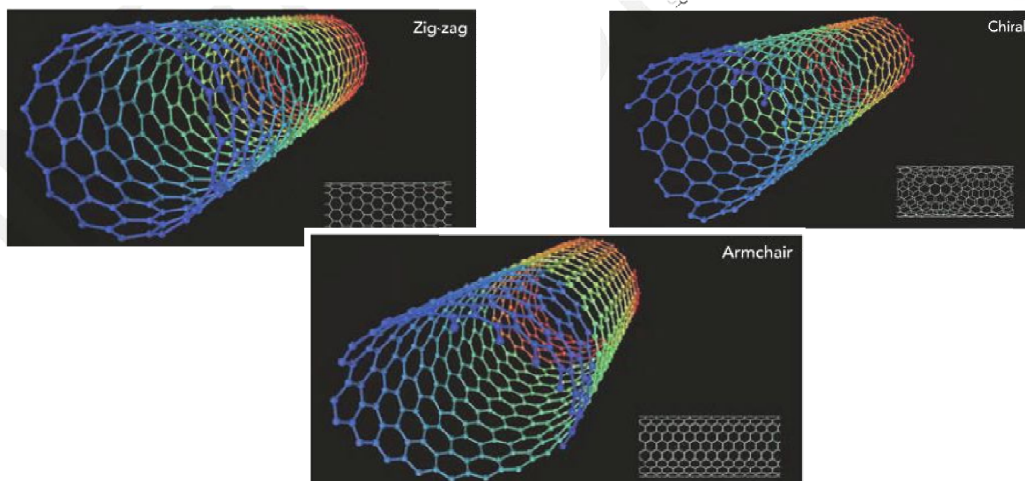
**1.2. Des nanotubes de carbone**

Un nanotube de carbone est un feuillet d'atomes de carbone assemblés selon un réseau d'hexagones et roulé sur lui-même. Il peut mesurer jusqu'à plusieurs millimètres de longueur.

**Différents types de nanotubes**

L'enroulement du feuillet d'atomes de carbone peut se faire de différentes manières. Selon la direction d'enroulement du plan du feuillet par rapport aux hexagones, on obtient différents types de nanotubes. Les propriétés mécaniques sont identiques quel que soit l'enroulement du feuillet. En revanche, les propriétés électroniques diffèrent selon le type de nanotubes :

- le type « fauteuil » (armchair) est un très bon conducteur électrique;
- les types « zig-zag » et « chiral » sont semi-conducteurs.

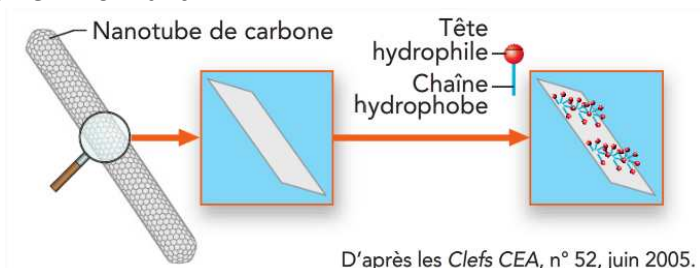


Différents types de nanotubes.

### 1.3. Les nanobagues

Les nanotubes de carbone existent sous la forme d'agrégats insolubles dans tous les solvants. Cependant, l'ajout de molécules tensioactives amphiphiles permet la formation de suspensions stables dans l'eau.

En effet, les chaînes carbonées des molécules tensioactives interagissent avec la surface de carbone des nanotubes, par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals. Les têtes polaires de ces molécules sont alors orientées vers le milieu aqueux environnant.



#### a) Formation des nanobagues

Autour des nanotubes de carbone, il se forme des nanobagues constituées de molécules tensioactives orientées perpendiculairement à l'axe du tube. La distance séparant deux anneaux adjacents est de l'ordre de 3 nm. Les anneaux peuvent être rigidifiés par polymérisation.

Pour cela, les molécules tensio-actives utilisées comportent des groupements photo-réactifs capables de se lier entre eux, lorsqu'ils sont irradiés par une lumière ultraviolette. Chaque molécule tensioactive peut alors polymériser avec deux autres molécules voisines pour former un réseau, qui confère de la rigidité à l'arrangement supramoléculaire.

#### b) Récupération des nanobagues

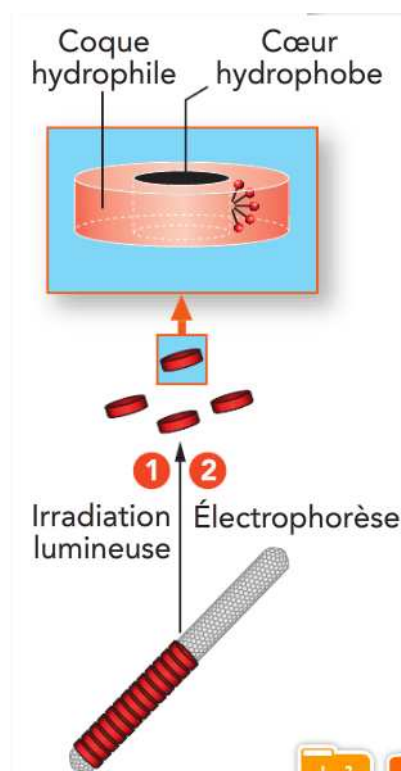
La réticulation des molécules tensio-actives offre donc aux bagues une certaine cohésion qui leur permet d'exister en tant qu'objets individuels, une fois isolées de leur support carboné.

La séparation des nanobagues de la surface du nanotube se fait par électrophorèse.

Cette opération consiste à placer les nanotubes bagués dans un champ électrique.

Les têtes polaires des molécules tensioactives étant chargées, les anneaux vont glisser le long des nanotubes de carbone, conduisant ainsi à la libération des nanobagues au cœur hydrophobe et à la coque externe hydrophile.

Ces nanobagues sont biocompatibles. Elles peuvent alors servir de vecteur pour transporter des principes actifs qui seront ensuite libérés progressivement au voisinage de cellules cibles.

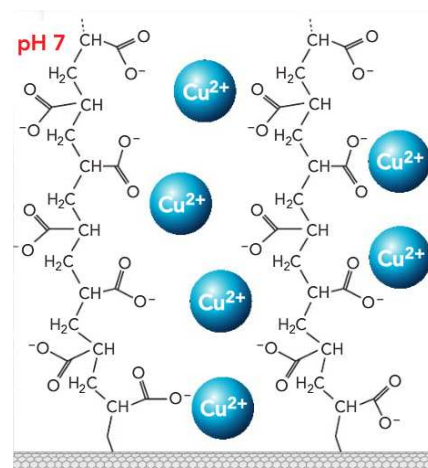


### 1.4. Utilisation des nanotubes de carbone : La dépollution

Pour dépolluer les eaux contenant des métaux lourds, tels que le mercure ou le plomb, des filtres utilisant des nanotubes de carbone ont été mis au point. Comment fonctionnent ces filtres?

#### a) Principe

- Les filtres destinés à la filtration des métaux lourds sont des feutres de carbone dont la surface est recouverte de nanotubes de carbone. Leur surface spécifique est très élevée (6000 cm<sup>2</sup>/g). Les filtres peuvent être obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de nanotubes de

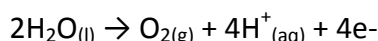


carbone sur des fibres de carbone préalablement revêtues d'une couche de céramique.

- Des molécules d'acide polyacrylique (PAA) sont ensuite greffées sur la surface des nanotubes formant ainsi des films dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres.
- Lors de la filtration, l'eau polluée traverse d'abord les nanotubes de carbone, puis le filtre de PAA. Les cations métalliques sont alors retenus par les charges négatives portées par le polymère. L'eau ayant traversé le filtre est ainsi dépolluée. »

### b) Rinçage du filtre

Lorsque le film est saturé par les polluants, il est nécessaire de le régénérer en évacuant les cations métalliques. Pour cela, le filtre est soumis à une tension électrique suffisante pour déclencher l'électrolyse de l'eau. À la surface des nanotubes de carbone, il se produit la réaction de demi-équation suivante :



Les protons formés se substituent aux cations métalliques qui sont ainsi libérés.

## 2. LA SUPER-HYDROPHOBIE

Les feuilles d'un grand nombre de végétaux ont une surface nanostructure super-hydrophobe. Cette propriété leur permet de sécher immédiatement après avoir été mouillées et assure aussi leur nettoyage. Comment imiter la nature pour rendre des surfaces super-hydrophobes ?

### 2.1. Des végétaux super-hydrophobes

Les feuilles de la fougère aquatique *Salvinia Molesta* restent toujours sèches. Lorsqu'elles sont plongées dans l'eau, une fine couche d'air les recouvre, car, comme sur un coussin d'air, l'eau reste au-dessus de la surface de chaque feuille. Cette propriété est due à la présence de petits capillaires en forme de fouets de cuisine à la surface des feuilles (b), dont l'une des extrémités est hydrophobe, l'autre hydrophile. Ainsi, les gouttes d'eau restent posées sur le haut des capillaires emprisonnant l'air.

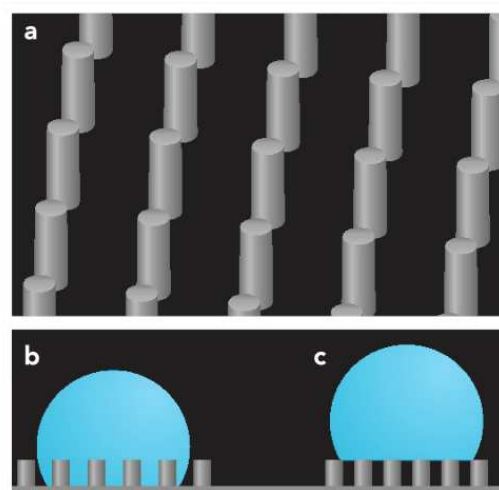


### 2.2. Procédé de fabrication

Par micro-lithographie, il est possible de graver une surface de façon à la recouvrir de plots micrométriques dont la hauteur et la distance entre les plots valent ici 10 µm (a).

Selon la répartition des plots, deux cas sont possibles :

- La goutte d'eau épouse la forme de la surface (b);
- la goutte repose uniquement sur les sommets des plots (c). Ce dernier cas correspond au phénomène de super-hydrophobie.
- Des travaux de recherche menés au Collège de France ont montré que la super-hydrophobie apparaît quand la surface des sommets des plots représente environ 10 % de la surface totale apparente.



### 3. LE CHITOSAN

Les industries textiles sont à la recherche de nouvelles fibres possédant des propriétés spécifiques. Comment l'ajout d'un polymère d'origine naturelle peut-il modifier les propriétés d'un textile ?

#### 3.1. La chitine

La chitine est un polysaccharide naturel composant principal de la carapace des crustacés (crabes, homards, crevettes, etc.) et de la coquille interne des calmars, dont elle constitue jusqu'à 40 % en masse. On la trouve aussi chez les insectes comme les libellules, les sauterelles et les coléoptères, et dans les membranes cellulaires des champignons. Ainsi, la chitine est le deuxième polymère de la biomasse après la cellulose.

#### 3.2. Le chitosan

La chitine peut être désacétylée (retrait du groupe acétyle :  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ) pour obtenir le chitosan, appelé également chitosane :

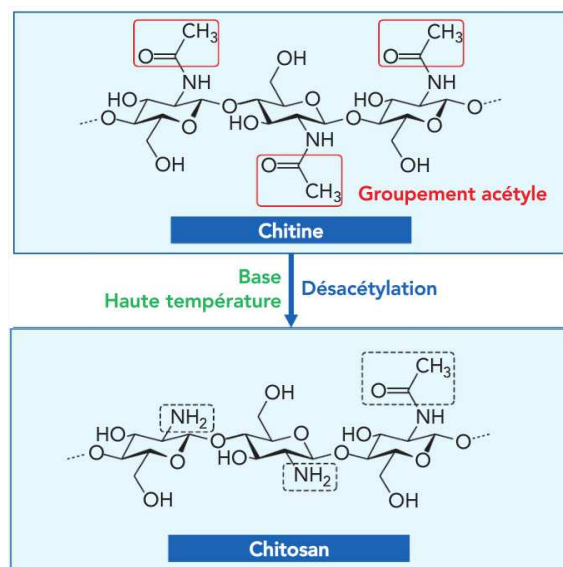
- par voie chimique, à haute température et en utilisant une base concentrée (soude, par exemple);

- par voie enzymatique avec la chitine-désacétylase.

- La frontière entre chitosan et chitine correspond à un degré de désacétylation (DD) de 60-70 % : en deçà, le composé est nommé chitine, au-delà, chitosan.

- Le chitosan est soluble en milieu acide (à  $\text{pH} < 6,5$ ).

- La chitine et le chitosan sont biocompatibles, biodégradables et non toxiques.



\* Retrait du groupe « acétyle »  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ .

#### 3.3. Quelques utilisations du chitosan

##### a) Une fibre textile contenant du chitosan

La fibre Crabyon® est produite par la société japonaise Omikenshi Company. C'est une fibre réalisée à partir de chitine et de cellulose. Un procédé permet d'obtenir une viscose contenant un certain pourcentage de poudre de chitine. Cette viscose de chitine est mélangée à une viscose cellulosique puis extrudée. La fibre ainsi créée est la fibre Crabyon®. »

##### b) Autres utilisations

- En alimentation et cosmétique, le chitosan est utilisé en agent de conservation (antibactérien et antifongique).

- Dans le domaine biomédical et des biotechnologies, les propriétés antibactériennes et antifongiques du chitosan sont utilisées dans le traitement des brûlures et des lésions épidermiques. Il sert de matrice pour la régénération des os et substituts de cartilages, etc.

### 4. DES PRINCIPES ACTIFS ENCAPSULES

Les consommateurs apprécient les textiles ou les papiers présentant des propriétés particulières, délivrant, par exemple, un cosmétique ou un parfum dès qu'ils sont en contact avec la peau.

Ces propriétés peuvent être obtenues en fixant des microcapsules aux fibres textiles ou papetières.

Que sont les microcapsules et comment libèrent-elles le principe actif qu'elles contiennent ?

#### 4.1. Les microcapsules

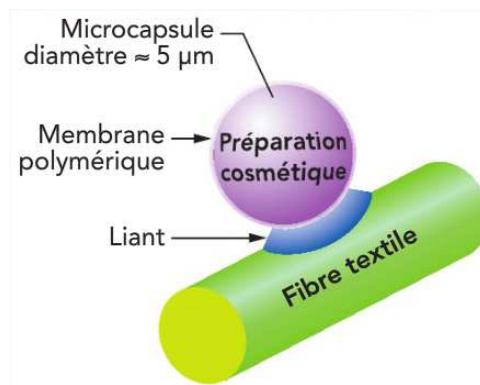
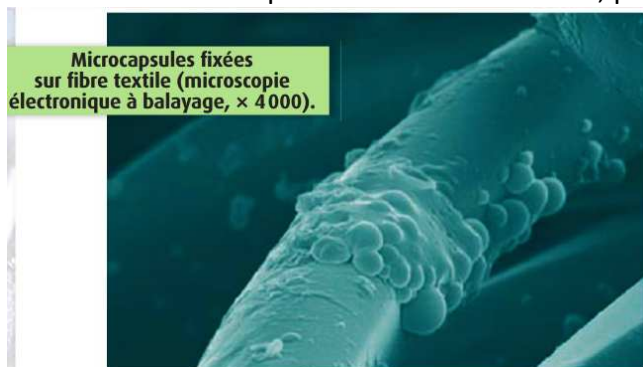
La micro-encapsulation consiste à enfermer un principe actif dans des réservoirs de forme sphérique et de diamètre compris entre 1 micromètre et 1 millimètre. Les microcapsules sont ensuite fixées aux fibres textiles grâce à un liant.

On distingue deux types de microcapsules.

**a) Les microcapsules de protection** sont des réservoirs hermétiquement clos, isolant leurs contenus du milieu extérieur.

**b) Les microcapsules à relargage** contrôlé sont des réservoirs dont les contenus sont libérés lors de la rupture de leur enveloppe. Cette libération, appelée relargage, a lieu au moment de l'éclatement des microcapsules sous l'effet d'une action mécanique (frottement, cisaillement, écrasement), de la chaleur (du corps ou de l'air ambiant), ou bien à la suite de la dégradation de l'enveloppe sous l'effet d'une réaction chimique (variation de pH, action des enzymes), de radiations (rayons ultraviolets de la lumière du jour), etc.

Des microcapsules peuvent être déposées ou fixées sur des fibres textiles ou papetières. On peut ainsi fabriquer des collants hydratants, des mouchoirs parfumés, des articles d'hygiène dont les microcapsules s'ouvrent à la suite d'une variation du pH ou du taux d'humidité, par exemple.



#### 4.2 Un procédé de fabrication

- La polycondensation interfaciale est un procédé de fabrication in situ de la membrane des microcapsules. Dans le cas d'un principe actif lipophile, une émulsion est réalisée en mélangeant deux solutions :

- une solution aqueuse contenant un monomère 1 hydrophile et un tensioactif;
- une solution organique contenant le principe actif et un monomère 2 hydrophobe.

Les monomères 1 et 2 sont des espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles pour former un polymère. Les deux solutions sont mélangées, puis l'ensemble est émulsionné.

La réaction de polymérisation se produit à l'interface entre la solution aqueuse et la solution organique.

La taille des microcapsules obtenues, généralement comprises entre 0,5 et 100  $\mu\text{m}$ , dépend de la taille des microgouttelettes de l'émulsion, elle-même liée aux conditions d'agitation du mélange.

Il est ainsi possible d'encapsuler des composés odorants, des huiles essentielles, des huiles végétales ou minérales, des vitamines, des insecticides, des bactéricides, etc.

### 5. DES PROTHESES BIOCOMPATIBLES

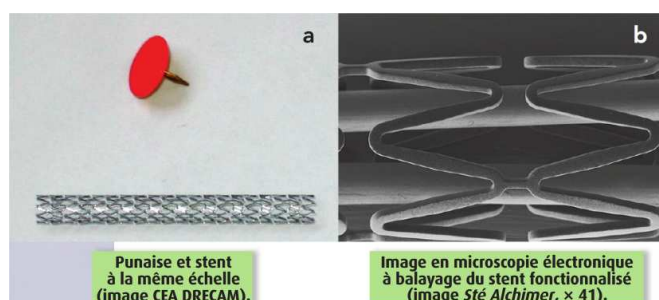
L'augmentation de la durée de la vie humaine et l'amélioration des techniques médicales conduisent à une utilisation de plus en plus fréquente de prothèses et d'implants.

Comment rendre biocompatibles les prothèses et les implants pour éviter leur rejet ?

#### 5.1. Des matériaux pour améliorer la biocompatibilité

##### a) stent actif

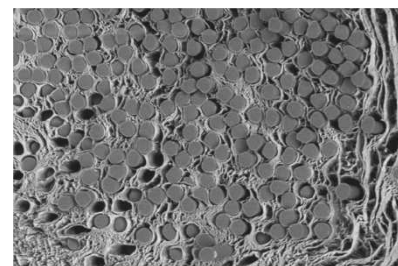
Un stent actif est un implant cardiovasculaire en acier inoxydable (a) recouvert d'une couche de polymère d'épaisseur 50 nm. Celle-ci isole la structure métallique du milieu organique (b) et améliore la biocompatibilité du stent en libérant lentement un médicament anti-rejet.



Le polymère utilisé pour recouvrir le stent est de l'acide polylactique, PLA, biocompatible et biodégradable. La dégradation progressive du revêtement de PLA permet la recolonisation du stent par les cellules de la paroi des vaisseaux sanguins.

### b) Ligaments artificiels

Pour améliorer l'acceptation par le corps des ligaments artificiels, il est nécessaire de greffer des polymères bio-actifs sur ces ligaments. Ces polymères possèdent des motifs chimiques que l'on retrouve dans l'environnement des cellules.



Ligaments artificiels, dits bioactifs, vus au microscope optique ( $\times 200$ ).

## 5.2. Des matériaux pour aider un organe à se régénérer

Bien que notre organisme tende à rejeter les matières qui lui sont étrangères, des prothèses telles que des couronnes dentaires en céramique ou des têtes de fémur en titane sont bien tolérées, car elles interagissent très peu chimiquement avec notre corps.

Cependant, les prothèses ne s'appliquent qu'au remplacement des dents ou des os.

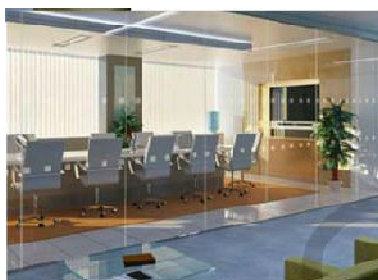
Conduire l'organisme à régénérer ses propres tissus est un tout autre défi.

En travaillant sur des biomatériaux tels que des céramiques de phosphate de calcium et des hydrogels, il est possible de concevoir des substituts des tissus osseux : d'une composition chimique très proche de celle des os, ils sont acceptés par l'organisme et servent de charpente pour l'adhésion et la prolifération des cellules ostéoblastes qui produisent le tissu osseux.

De plus, ils sont dégradés progressivement par un autre type de cellules, les ostéoclastes, pour être remplacés par un tissu osseux neuf. L'intégration au vivant de matériaux actifs, nécessite l'alliance de disciplines scientifiques très différentes comme la chimie des matériaux, la biologie cellulaire et la médecine régénérative.

## 6. LES VITRAGES « OBTURATEURS »

Ils passent de l'état diffusant à l'état transparent grâce à l'inclusion d'un film actif. Comment est obtenu le film actif et comment agit-il ?



Dans les vitrages « obturateurs », le passage du vitrage diffusant au vitrage transparent se fait avec un simple interrupteur.

### 6.1. Structure du vitrage

Au repos, lorsqu'aucune tension électrique n'est appliquée, le vitrage est diffusant.

Il devient transparent lorsqu'une tension électrique est appliquée.

Il n'y a pas d'effet « mémoire » et le temps de réponse est très court (inférieur à 0,1 s). Ces vitrages sont constitués de deux feuilles de verre dont les faces en regard sont recouvertes d'un dépôt conducteur électrique à base d'oxyde d'étain et d'indium, et séparées par un film actif. L'épaisseur totale du vitrage est de l'ordre de 3 millimètres.

Le film actif est obtenu à partir d'un mélange de molécules polymérisables, de cristaux liquides et d'un petit nombre de billes de silice de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

Les billes de silice servent « d'espaceurs » en maintenant constante l'épaisseur du film au cours de la polymérisation tout en étant pratiquement invisibles. Après polymérisation, le film actif formé renferme de fines gouttelettes de cristaux liquides dont le diamètre est de l'ordre de quelques micromètres.

## 6.2. Le rôle des cristaux liquides

Les molécules de cristaux liquides sont choisies de sorte que l'indice de réfraction des gouttelettes soit égal à l'indice de réfraction du polymère.

À l'intérieur d'une gouttelette, les molécules de cristaux liquides sont toutes alignées selon une même direction, appelée axe optique. Mais les axes optiques des gouttes sont tous différents. Lorsqu'aucune tension n'est appliquée, le film actif n'est pas homogène, la lumière est donc diffusée comme le fait un brouillard.

Le vitrage est opaque. Sous l'effet d'un champ électrique, les axes optiques des gouttelettes s'alignent. Le film actif devient donc homogène pour la lumière incidente et la lumière n'est pas diffusée. Le vitrage devient transparent

