

## Morphologie et structure de nanoparticules composites et multicompartimentées observées par cryomicroscopie électronique

Jean-Luc Putaux<sup>a,\*</sup>, Norma Negrete-Herrera<sup>b</sup>, Mingtao Lin<sup>c</sup>, Fuxiang Chu<sup>c</sup>,  
Alain Guyot<sup>b</sup>, Elodie Bourgeat-Lami<sup>b</sup>, Félix De Haas<sup>d</sup>, Luc Choisnard<sup>e</sup>,  
Annabelle Gèze<sup>e</sup>, Yung-Sing Wong<sup>c</sup>, Denis Wouessidjewe<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, ICMG-CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9.

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation, CNRS/CPE, BP 2177, F-69616 Villeurbanne Cedex.

<sup>c</sup> Institute of Chemical Products of Forestry, Sinica Academy of Forestry, 210042 Nanjing, Chine.

<sup>d</sup> FEI Company, Achtseweg Noord 5, 5600 MA Eindhoven, Hollande.

<sup>e</sup> Université J. Fourier, UFR de Pharmacie, ICMG-DPM, UMR CNRS 5063, 5 Av. de Verdun, 38243 Meylan Cedex.

---

**Résumé** – Nous avons utilisé la cryomicroscopie électronique pour caractériser la morphologie et la structure de nanoparticules hybrides et/ou multicompartimentées dans des systèmes variés : latex composites constitués de billes de silice encapsulées par un polymère, nanosphères de polymères contenant un cœur de silicone ou bien recouvertes de plaquettes de Laponite, particules multilamellaires ou de type "parachute" formées par auto-association de cyclodextrines amphiphiles seules ou en présence de phospholipides.

---

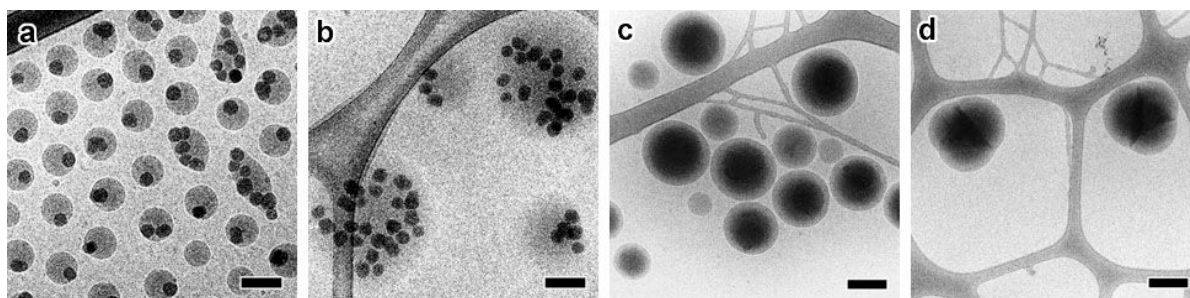
### 1. Introduction

Des nanoparticules de formes et de structures variées sont préparées sur la base de formulations hybrides qui marient phases organiques et inorganiques. D'autres systèmes, uniquement organiques, contiennent des phases ou des "compartiments" de différentes structures. Tous ces objets peuvent être utilisés en suspension colloïdale, par exemple à des fins biomédicales, comme vecteurs de principes actifs ou comme traceurs. Mais ils jouent aussi souvent le rôle de "brique élémentaire" dans la préparation de matériaux nanocomposites, afin d'obtenir, par exemple, des répartitions homogènes de charges non-percolantes. Une connaissance approfondie de la morphologie de ces objets est indispensable pour comprendre leurs propriétés et celles des matériaux mis en œuvre. Ces dernières années, la cryomicroscopie électronique en transmission (cryo-MET) [1] a connu un essor grandissant dans le domaine des colloïdes et des systèmes moléculaires organisés [2]. En complément des techniques de diffusion de rayonnements, la cryo-MET apporte des informations sur la variabilité de forme, la polydispersité, la localisation des phases dans des particules composites, la multicompartimentation. Dans cette communication, nous présenterons plusieurs travaux récents, les images ayant été enregistrées, dans la plupart des cas, sur plans-films, au moyen d'un microscope Philips CM200 'Cryo', fonctionnant à 80 kV.

### 2. Nanoparticules composites

Des latex polymères à base de poly(acrylate de butyle) ont été synthétisés en présence de billes de silice à la surface desquelles étaient greffés des groupements silanes, un agent de couplage favorisant la polymérisation. Les conditions de préparation ont été variées afin de contrôler le nombre moyen de billes de silice par particule ou encore la quantité de polymère à la surface de la silice (Figures 1a,b) [3]. La cryo-MET a par ailleurs permis de vérifier si, selon les cas, la structure cœur-écorce était réalisée.

D'autres nanoparticules hybrides ont été élaborées par polymérisation en émulsion. Elle sont constituées d'un cœur "huileux" de polydiméthylsiloxane (PDMS) enveloppé dans une écorce de poly(méthacrylate de méthyle-co-n-acrylate de butyle) (Figure 1c). Une morphologie plus complexe a été obtenue après qu'un réticulant ait été introduit dans le germe de PDMS, modifiant ainsi les propriétés interfaciales. L'écorce polyacrylate est alors formée de deux ou trois lobes encapsulant un cœur de PDMS très déformé (Figure 1d) [4].

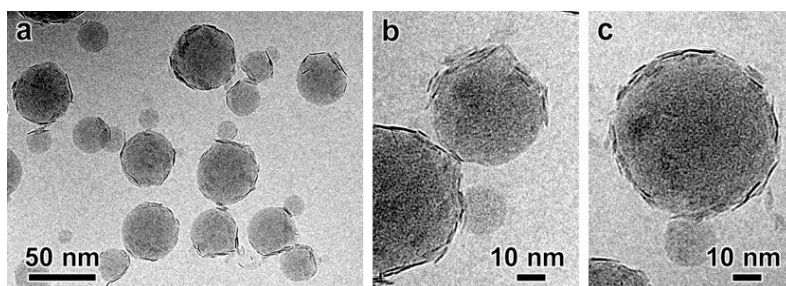


**Figure 1** – Nanoparticules composites observées par cryo-MET : a,b) Billes de silice encapsulées par du poly(acrylate de butyle) [3] ; c,d) particules hybrides PDMS / P(MAM-AB) [4]. Barres : 100 nm.

---

\* Auteur à contacter : putaux@cermav.cnrs.fr – Tél. : 04 76 03 76 04

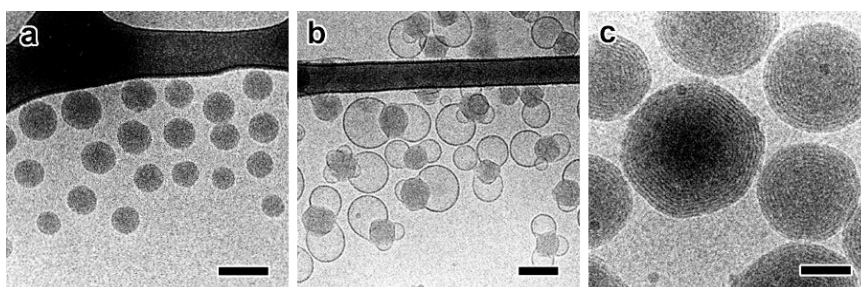
La surface de nanoplaquettes de Laponite, une argile synthétique, a été fonctionnalisée au moyen d'un amorceur de polymérisation cationique : le dihydro chlorure azo bis amidino propane (AIBA). La polymérisation en émulsion de styrène et d'acrylate de butyle a ensuite été réalisée en présence de l'argile [5]. Les nanoparticules formées ont été observées avec un microscope Tecnai G<sup>2</sup> Polara (FEI), fonctionnant à 300 kV et équipé d'un filtre en énergie GIF2002 Gatan utilisé en mode "zero loss". Les images, enregistrées au moyen d'une caméra CCD Gatan 795 ont permis de visualiser la couche de Laponite recouvrant les sphères de polymère (Figure 2).



**Figure 2** – Particules de poly(acrylate de butyle) recouvertes de nanoplaquettes de Laponite apparaissant comme des "filaments" sombres lorsqu'elles sont vues sur la tranche (images filtrées en mode "zero loss" avec une fenêtre de 20 eV).

### 3. Nanoparticules de cyclodextrines amphiphiles

Des  $\beta$ -cyclodextrines amphiphiles ( $\beta$ CDa) ont été préparées en greffant chimiquement des chaînes hexanoyles (C6) sur les groupements hydroxyles secondaires de l'heptasaccharide cyclique. Ces  $\beta$ CD-C6 se sont auto-assemblées pour former des nanoparticules colloïdales stables (Figure 3a) [6]. Lorsque la nanopréciipitation a été effectuée en présence de phospholipides, des morphologies de type "parachute" ont été observées : des particules facettées et semi-cristallines sont apparues partiellement recouvertes de vésicules de phospholipides (Figure 3b) [6]. D'autres  $\beta$ CDa ont été préparées en greffant des chaînes décanoyles (C10) par voie enzymatique. Les  $\beta$ CD-C10 ont alors formé des nanoparticules multilamellaires de type "oignon", leur cœur semi-cristallin étant entouré par une enveloppe constituée de plusieurs bicouches concentriques (Figure 3c) [7].



**Figure 3** – Nanoparticules de  $\beta$ -cyclodextrines amphiphiles : a)  $\beta$ CD-C6 alkylées par voie chimique (barre : 100 nm) ; b) particules de  $\beta$ CD-C6 formées en présence de phospholipides ; c) particules multilamellaires obtenues par auto-assemblage de  $\beta$ CD-C10 préparées par voie enzymatique (cryo-MET - barres : 50 nm).

### 4. Références

- [1] J.R. Harris. *Negative Staining and Cryoelectron Microscopy*, Bios Scientific Pub., Oxford (1997)
- [2] M. Goldraich et Y. Talmon. *Direct-imaging cryo-transmission electron microscopy in the study of colloids and polymer solutions*. Dans *Amphiphilic Block Copolymers: Self-assembly and Applications*, P. Alexandridis P. et B. Lindman, Elsevier, Amsterdam, (2000) 253-280
- [3] J.L. Putaux, S. Chalaye et E. Bourgeat-Lami. *Cryo-TEM study of composite latex particles filled with silica*. Proc. EUREM XII, Brno, Czech Republic, (2000) 325-326
- [4] M. Lin, F. Chu, A. Guyot, J.L. Putaux et E. Bourgeat-Lami. *Silicone-polyacrylate composite latex particles. Particle formation and film properties*. *Polymer* **46** (2005) 1331-1337
- [5] N. Negrete-Herrera, J.L. Putaux, L. David et E. Bourgeat-Lami. *Polymer/Laponite composite colloids through emulsion polymerization: influence of the clay modification level on particle morphology*, *Macromolecules* **39** (2006) 9177-9184
- [6] A. Gèze, L. Choisnard, B. Demé, I. Grillo, J.L. Putaux et D. Wouessidjewe. *Toward a better understanding of the structure of amphiphilic cyclodextrins  $\beta$ CDa/phospholipid-based nanoaggregates*. Proc. 12<sup>th</sup> Int. Cyclodextrin Symp., Cyclodextrins and Nanotechnologies, Montpellier, France, (2004) 673-676
- [7] L. Choisnard, A. Gèze, J.L. Putaux, Y.S. Wong et D. Wouessidjewe. *Novel nanoparticles of  $\beta$ -cyclodextrin esters obtained by self-assembly of bio-transesterified  $\beta$ -cyclodextrins*. *Biomacromolecules* **7** (2006), 515-520