



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 35466 B1** (51) Cl. internationale : **B01F 00/00**

(43) Date de publication :
02.10.2014

(21) N° Dépôt :
35429

(22) Date de Dépôt :
05.12.2012

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)

(72) Inventeur(s) :
Adil EDDAHBI ; Rahma ADHIRI ; Said OUASKIT ; K. ABDERRAFI ; Mohamed MOUSTADE ; MINA IDER

(74) Mandataire :
LEMACHA HASSAN

(54) Titre : **PROCEDE D'ELABORATION DE NANOPARTICULES ASSISTEE PAR MICRO-ONDES METALLIQUE DANS UNE EMULSION ACQUEUSE DE COPOLYMERES (LATEX)**

(57) Abrégé : L'objectif de cette invention est la synthèse de nanocomposites à base de sol gel sous forme d'une émulsion aqueuse de copolymères et de nanoparticules métalliques. Ces nanocomposites sont constitués d'une matrice de copolymères dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de 10 à 20 nm. Il s'agit essentiellement de particules d'Ag, Cu ou Au très stables. La taille de ces particules et leur structure électronique leur confère des propriétés optiques et thermique intéressantes d'un composite de revêtement sous forme de film d'épaisseur entre 200 à 300 nm. Cette synthèse a conduit à des nano particules métalliques non agglomérées et stable en suspension dans une solution colloïdale sont obtenues. Les résultats montrent que l'addition directe d'une suspension du latex (émulsion aqueuse de verstate de vinyle et d'acétate de vinyle) à une solution d'alcool (éthanol ou méthanol) et d'un précurseur de sel métallique et l'utilisation d'une irradiation micro-ondes a une grande incidence sur la vitesse de réaction et les propriétés des nanoparticules métalliques. Cette nouvelle méthode peu coûteuse et plus efficace pour la préparation de nanoparticules métalliques peut servir comme alternatif aux méthodes classiques. D'autre part elle permet de lancer un nouveau challenge de fonctionnalisation des latex (un des produits les plus largement utilisés dans l'industrie) en les dotant des propriétés optiques et thermiques de latex. A notre connaissance, c'est la première fois que la fabrication "insitu" de nanoparticules, dans une émulsion aqueuse de copolymères, a été

rapportée. En outre, notre méthodologie ouvre un large éventail de possibilités en termes de choix des métaux, des polymères et des conditions de croissance des particules.

02 OCT 2014

**PROCEDE D'ELABORATION DE NANOPARTICULES ASSISTEE PAR MICRO-ONDES
METALLIQUE DANS UNE EMULSION ACQUEUSE**

Résumé

L'objectif de cette invention est la synthèse de nanocomposites à base de sol gel sous forme d'une émulsion aqueuse de copolymères et de nanoparticules métalliques. Ces nanocomposites sont constitués d'une matrice de copolymères dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de 10 à 20 nm. Il s'agit essentiellement de particules d'Ag, Cu ou Au très stables. La taille de ces particules et leur structure électronique leur confère des propriétés optiques et thermique intéressantes d'un composite de revêtement sous forme de film d'épaisseur entre 200 à 300 nm.

Cette synthèse a conduit à des nano particules métalliques non agglomérées et stable en suspension dans une solution colloïdale sont obtenues. Les résultats montrent que l'addition directe d'une suspension du latex (émulsion aqueuse de verstate de vinyle et d'acétate de vinyle) à une solution d'alcool (éthanol ou méthanol) et d'un précurseur de sel métallique et l'utilisation d'une irradiation micro-ondes a une grande incidence sur la vitesse de réaction et les propriétés des nanoparticules métalliques. Cette nouvelle méthode peu coûteuse et plus efficace pour la préparation de nanoparticules métalliques peut servir comme alternatif aux méthodes classiques. D'autre part elle permet de lancer un nouveau challenge de fonctionnalisation des latex (un des produits les plus largement utilisés dans l'industrie) en les dotant des propriétés optiques et thermiques de latex.

A notre connaissance, c'est la première fois que la fabrication "insitu" de nanoparticules, dans une émulsion aqueuse de copolymères, a été rapportée. En outre, notre méthodologie ouvre un large éventail de possibilités en termes de choix des métaux, des polymères et des conditions de croissance des particules.

**PROCEDE D'ELABORATION DE NANOPARTICULES ASSISTEE PAR MICRO-ONDES
METALLIQUE DANS UNE EMULSION ACQUEUSE**

DESCRIPTIF :

Domaine d'invention:

L'élaboration de nanomatériaux à base de polymères et de nanoparticules métalliques (d'argent de cuivre et d'or) dans une matrice de polymères. L'originalité réside dans l'utilisation pour la première fois (à notre connaissance) d'une émulsion aqueuse de copolymères (Latex).

Nous avons atteint deux objectifs essentiels:

- Nouveau procédés peu coûteux et efficace pour l'élaboration de nanoparticules métalliques
- Valorisation d'un produit fréquemment utilisé en industrie en le dotant de propriétés optiques et thermiques nouvelles.

Etat d'Art:

Au delà de la simple miniaturisation recherchée dans le domaine de la microélectronique, micro fluidique, les nanoparticules sont au cœur de tous les procédés de mise au point de matériaux dotés de propriétés physiques, chimiques ou biologiques originales. La réalisation de nanoparticules offre de nouvelles perspectives et une multitude d'applications technologiques. stockage de l'information, optoélectronique catalyse chimique vectorisation des médicaments, bio détection....

Par ailleurs les émulsions aqueuses de copolymères à base de : acétate de vinyle et de versatate de vinyle sont utilisés dans beaucoup de domaines, renfort avec ciment en BTP, encre et peintures, encapsulation de nano objet et de molécules d'intérêt biologiques. L'utilisation d'émulsion aqueuse permet d'éviter l'utilisation de solvants pouvant avoir des retombées négatives sur l'environnement.

Description de l'invention:

En une synthèse typique, le latex (0,10 g) (équivalent volumique de (25 ml) de l'émulsion) a été dissous, sous agitation magnétique, dans une solution de nitrate d'argent-d'éthanol (2 mg, 25 ml). La synthèse de nanoparticules d'Ag a été réalisée lors d'une exposition à 300 MW pendant 50s. Dans ces conditions de réaction, la couleur apparente de l'échantillon résultant Ag-latex vire progressivement d'une couleur achromatique à l'origine à couleur jaunâtre à l'équilibre. Afin de conserver une stabilité Ag-latex dans structure colloïdale, l'échantillon a été refroidi à 20-25 ° C de la température juste après la réaction.

Le latex est utilisé comme agent réducteur permettant de réduire le sel métallique (précurseur) et l'obtention d'ions métalliques libres. la synthèse de nanoparticules métallique est basé sur le procédé polyol.

Notre nouvelle approche de synthèse est différente de manière significative de la traditionnelle. À la place du polymère simple, nous utilisons une émulsion aqueuse de copolymères (latex).

Les alcools sont considérés comme un solvant approprié pour par MW (micro onde), en raison de leur $\tan\delta$ élevé. La synthèse des nanoparticules d'argent a été confirmée par spectroscopie UV-Vis.

Comme on peut le voir sur la Fig. 1a. Résonance plasmon de surface de Ag est observée à une longueur d'onde d'environ 425 nm.

La formation de nanoparticules d'Ag après le traitement thermique dans la matrice de latex est également confirmée par l'analyse de la diffraction des rayons X (Fig. 1b). Tous les pics importants à 2θ ont des valeurs de l'ordre 38,38°, 44,56°, 64,82°, 77,77° correspondant aux plans cristallins (111), (200), (220), (311) caractéristiques de la structure cubique à faces centrées de l'argent.

Fig. 1c montrent des images TEM Ag nanoparticules dans une matrice de polymères. La distribution en taille des nanoparticules d'argent obtenue lors de l'irradiation MW montre que la forme est parfaitement sphérique en général avec un diamètre moyen de l'ordre de 7 nm.

Le mécanisme de réduction de Ag (I) dans ce système peut avoir lieu comme suit. Dans la première étape, le latex est dispersé dans une solution alcoolique de AgNO_3 . Après agitation, les groupes OH des molécules de copolymère en suspension, rentrent en contact avec l'Ag (I) en solution. Lors d'une exposition d'irradiation MW, une partie de ces groupes R-OH sont oxydés, ce qui réduit Ag (I) en Ag (0). Cette réduction devrait se produire sur la surface des particules du latex dans la suspension.

L'une des principales caractéristiques de notre méthode de synthèse proposée est que la réduction du métal a lieu très rapidement et peut être évolutive pour la production massive. Fig. 2 montre la variation de la formation des nanoparticules Ag en fonction du temps d'exposition MW. Nous observons que la phase principale de la réaction, 85%, se déroule dans le premier 30 s et il est pratiquement terminée au bout de 50 s.

Lors de la première tranche de 5 s, une phase d'induction lente a eu lieu. Nous supposons que pendant ce temps la nucléation des nanoparticules est activée. Au-dessus de 5 s d'irradiation MW, on observe une augmentation spectaculaire de l'absorbance due à la réduction autocatalytique de Ag (I) sur les noyaux Ag pré-existants. Après cette région de l'augmentation drastique, l'absorbance atteint une valeur de saturation constante, car la réaction est pratiquement terminée. On doit prendre en compte le fait que la réaction a lieu dans un réacteur fermé (HP500). En conséquence, la pression augmente lors de l'exposition MW, ce qui contribue évidemment à accélérer la cinétique de réaction.

Intérêt industriel

Les nanoparticules métalliques sont mises en suspension dans un sol contenant en émulsion aqueuse deux copolymères (versatate de vinyle et acétate de vinyle). Le mélange homogène obtenu a les propriétés d'un vernis et est déposé soit par "dip-coating", soit par "spin-coating". Le film liquide est ensuite polymérisé par une cuisson aux alentours de 100°C

Ce revêtement nanocomposite possède des propriétés remarquables :

- i) variation spectre d'absorption dans le domaine d'uv visible selon la taille et la concentration des nanoparticules métalliques.
- ii) souplesse assez élevée pour suivre, sans rupture, le polymère dans ses déformations
- iii) coefficient de frottement extrêmement bas, procurant un accroissement de la résistance à l'abrasion
- iv) procédé de fabrication respectueux de l'environnement réactifs
- v) Valorisation de latex (largement utilisé en industrie)en lui conférant de nouvelles propriétés optiques et thermiques.

Légendes des figures

Fig. 1. Caractérisation des nanoparticules d'Ag.

(a) Spectres d'absorption UV-Visible de l'émulsion aqueuse chargée de nanoparticules métalliques d'argent..

(b) diagramme de diffraction RX d'un agglomérat de nanoparticules d'argent après recuit et dépôt sur un substrat en verre,

(c) Images TEM d'un film nanocomposé : Ag-Latex et distribution en taille des nanoparticules correspondant à la même image TEM.

Fig. 2. Les spectres d'absorption des nanoparticules d'Ag pour différents temps d'irradiation (MW) micro onde entre 30 et 120 secondes.

Revendications

1. Procédé d'élaboration de nanoparticules métalliques (Ag, Cu et Au), comprenant les étapes de :
 - (a) préparation d'une émulsion aqueuse de latex comprenant le mélange de deux copolymères versatate et d'acetate de vinyl dans de l'eau ;
 - (b) dissolution de l'émulsion polymère aqueuse de latex dans un alcool (étanol ou méthanol) ;
 - (c) dissolution du sel métallique dans la solution de latex et alcool
 - (d) irradiation sous micro onde à la puissance requise des solutions diluées obtenues à partir de la solution mère.
2. Procédé selon la revendication 1, comprenant, en outre, entre les étapes (a) , (b) et (c) et dans lequel l'étape de dissolution du latex se fait selon un rapport en poids d'environ 2 à 3 sur 100.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape de dissolution du précurseur (sel métallique) se fait selon un rapport en poids d'environ 2 sur 100.
- 4.
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape de spin coating de l'émulsion polymère aqueuse de latex sur un substrat en verre pour former un film mince sur celui-ci comprend l'évaporation de l'eau hors de l'émulsion polymère aqueuse de latex pour déposer ainsi un film sur la surface du substrat.
6. Procédé d'élaboration de film mince de latex nanostructure selon les revendication 1 par des nanoparticules métalliques (Ag, Cu et Au), comprenant les étapes 1 et 2.
7. Procédé selon la revendication 1 ou 2 selon lequel la variation des propriétés thermiques et optiques est obtenue par variation de la concentration du précurseur ou/et du temps d'irradiation micro onde.
8. Procédé de production d'un nanomatériaux sous forme d'un film mince $< 1\mu\text{m}$ à base d'un copolymère constitué d'unités polymérisées d'acétate de vinyle et de versatate de vinyle, et de nanoparticules métallique (Ag, Cu et Au) incorporées dans le dit film **caractérisé par** une proportion de 45 à 55% du poids de copolymères et d'une proportion de de 55 à 45% du poids d'eau dans l'émulsion aqueuse initial.

9. Procédé selon la revendication 1 selon lequel le précurseur et le copolymères sont entièrement dissout dans l'éthanol ou le méthanol à température ambiante avant d'être irradié dans le micro-onde à puissance intermédiaire (300watt).

Chit

PROCEDE D'ELABORATION DE NANOPARTICULES ASSISTEE PAR MICRO-ONDES METALLIQUE DANS UNE EMULSION ACQUEUSE

Figures:

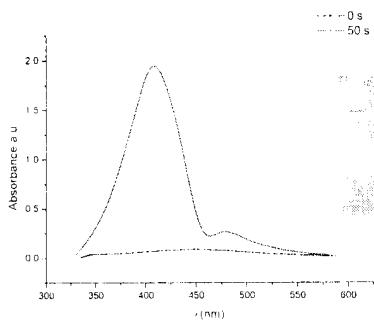


Fig. 1. a)

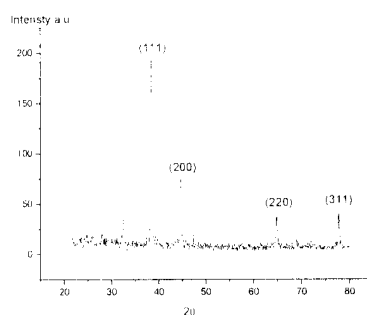


Fig. 1. b)

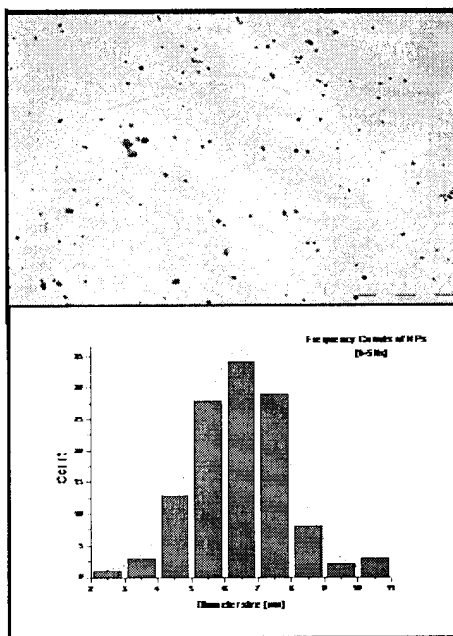


Fig. 1. c)

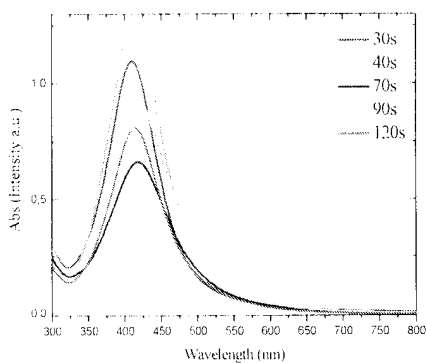


Fig. 2.