

Émulsions inverses hautement concentrées pour la fabrication de polymères ultraporeux fonctionnalisés

Anthony Mercier*/** *doctorant*, **Hervé Deleuze*** *maître de conférences*,
Olivier Mondain-Monval** *maître de conférences*

Summary : *High internal phase emulsions for the preparation of ultraporous functional polymers*

We present the formation and the properties of high internal phase emulsions which possess an internal phase volume ratio (ϕ) greater than 0.74. One of the applications of such emulsions is the polymerization of the continuous phase leading to highly porous interconnected monolithic materials. The applications and particularly the functionalization of these novel materials will be examined, taking advantage of the fully interconnected structure.

Mots clés : *Émulsion inverse hautement concentrée, polymère fonctionnalisé ultraporeux.*

Key-words : *High internal phase emulsion, ultraporous functional polymer.*

La polymérisation d'une émulsion inverse hautement concentrée constitue une alternative, pour la préparation de polymères macroporeux, aux méthodes déjà connues comme, par exemple, l'expansion d'un gaz dans un polymère visqueux ou encore la séparation de phase. L'avantage de cette nouvelle méthode est qu'elle conduit à un matériau plus régulier et dont la structure interconnectée macroporeuse ouvre le champ à de nombreuses applications.

Une émulsion est définie comme un système hétérogène dans lequel un liquide est dispersé, sous forme de petites gouttes, dans un autre liquide immiscible. En général, un des liquides est l'eau, ou une solution aqueuse, et l'autre est une phase organique insoluble dans l'eau, appelée huile. Ainsi, deux types d'émulsions sont possibles : eau dispersée dans l'huile (émulsion inverse) et huile dispersée dans l'eau (émulsion directe). La phase se présentant sous forme de gouttelettes est appelée *phase dispersée* ou encore *phase interne* ; la phase dispersante entourant les gouttelettes est appelée *phase continue* ou encore *phase externe*. La préparation d'une émulsion nécessite la création de surfaces interfaciales considérables entre les deux liquides, et donc l'apport d'une grande énergie. Cette énergie se présente sous la forme d'une forte agitation du système. Cependant, dès lors que l'on cesse d'exercer cette agitation, les deux liquides se séparent très rapidement pour former deux

phases superposées. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser un agent émulsifiant dont le rôle est d'abaisser la tension interfaciale entre les deux liquides. Il s'agit d'une molécule amphiphile, c'est-à-dire possédant une partie hydrophobe, soluble dans l'huile, et une partie hydrophile soluble dans l'eau. Les molécules d'agent émulsifiant se placent autour des gouttelettes, la partie hydrophobe orientée vers la phase organique et la partie hydrophile orientée vers la phase aqueuse. Le choix de la nature de l'agent émulsifiant se fait selon la règle de Bancroft : l'agent émulsifiant doit être plus soluble dans la phase continue que dans la phase interne. Les agents émulsifiants sont conventionnellement classés selon le système HLB (balance hydrophile-lipophile) introduit par Griffin en 1949 [1]. Un nombre allant de 0 à 20 est attribué à chaque agent émulsifiant : les plus hydrophobes ont un HLB de faible valeur et les plus hydrophiles ont un HLB élevé. Une application classique d'émulsions est la mayonnaise, dans laquelle une grande quantité d'huile végétale est dispersée dans une petite quantité de vinaigre, utilisant la lécithine du jaune d'œuf comme agent émulsifiant. De plus les émulsions sont largement utilisées en cosmétique, particulièrement dans les gels et les crèmes.

Notre étude s'intéresse exclusivement aux émulsions hautement concentrées à savoir la dispersion d'une grande

* Laboratoire de chimie organique et organométallique, UMR 5802, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.64.44. Fax : 05.56.84.69.94. E-mail : a.mercier@lcoo.u-bordeaux.fr

** Centre de Recherche Paul Pascal CNRS, avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac. Tél. : 05.56.84.56.69. Fax : 05.56.84.56.00. E-mail : mondain@crpp.u-bordeaux.fr

quantité de phase interne dans une petite quantité de phase externe. Une émulsion est considérée comme hautement concentrée lorsque le volume de la phase interne (ϕ) représente plus de 74 % du volume total. Ce chiffre correspond au volume maximal occupé par des gouttes d'eau sphériques uniformes et rangées de telle sorte qu'elles ne subissent pas de déformation. Au-delà de 74 %, les gouttes se déforment pour occuper le plus d'espace possible.

Formation d'une émulsion hautement concentrée

Le premier critère pour la formation d'une telle émulsion est bien sûr que les deux liquides en présence soient immiscibles. Néanmoins, les émulsions concentrées les plus stables sont celles produites avec les phases organiques les plus hydrophobes. La nature de l'agent émulsifiant employé pour stabiliser l'émulsion est décisive pour sa formation. Au-dessus d'un volume critique de phase interne, l'émulsion tend à s'inverser, c'est-à-dire à devenir une dispersion de la phase externe initiale dans la nouvelle phase externe. Cela peut être évité en choisissant un agent émulsifiant complètement insoluble dans l'eau. Par ailleurs, les émulsions hautement concentrées sont préparées en incorporant goutte-à-goutte la phase interne dans la phase externe contenant l'agent émulsifiant.

Propriétés des émulsions hautement concentrées

Géométrie et empilement des gouttes

Au-dessus du volume de phase interne critique de 74 %, les gouttes de la phase dispersée ne peuvent plus être des sphères uniformes non déformées. Soit elles deviennent non uniformes, c'est-à-dire polydisperses ; soit elles se déforment pour former des polyhédres. De nombreuses études (cf. travaux de Lissant et Princen) ont été réalisées pour mettre en évidence la relation entre le volume de la phase interne et la géométrie d'une émulsion hautement concentrée, en supposant que cette dernière est monodisperse [2-4]. Deux paramètres caractéristiques d'une émulsion doivent alors être pris en compte : l'épaisseur du film de la phase externe entre deux gouttes adjacentes (h) et l'angle de contact entre deux gouttes (θ). Lorsque θ devient non nul, ce qui équivaut à une déformation, les gouttes se déforment spontanément en polyhédres. Pour ϕ compris entre 74 % et 96,4 %, les gouttes deviennent des sphères tronquées ressemblant à des dodécaèdres rhomboédriques (figure 1a). Pour ϕ supérieur à 96,4 %, un réarrangement s'opère pour former un dodécaèdre pentagonal régulier (figure 1b).

La phase externe est contenue dans les films d'épaisseur h séparant deux côtés des gouttes polyhédriques et surtout entre les sommets arrondis de quatre polyhédres adjacents. Princen et ses collaborateurs ont montré que dans un système de gouttes non uniformes, donc polydisperses, l'augmentation de la surface des films en passant de la structure sphérique à polyhédrique est moins importante que dans le cas d'un système monodisperse de gouttes déformées. Un réseau de gouttes contenant un certain degré de polydispersité

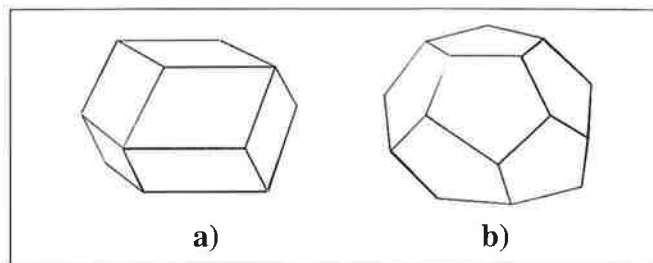


Figure 1 - Goutte de phase dispersée inscrite dans un polyèdre : (a) dodécaèdre rhomboédrique ; (b) dodécaèdre pentagonal régulier.

est donc favorable. Des études de microscopie électronique, après cryogénie d'émulsions hautement concentrées, ont montré à la fois un degré de polydispersité et une déformation des gouttes. Un système monodisperse est plus rarement observé.

Rhéologie

Un des intérêts majeurs d'une émulsion hautement concentrée réside dans ses propriétés rhéologiques. Sa viscosité est élevée par rapport aux viscosités relatives des deux phases liquides non émulsifiées. Elle est caractérisée par une contrainte caractéristique τ_0 correspondant à la contrainte de cisaillement nécessaire pour induire un écoulement. En-dessous de cette contrainte, une émulsion hautement concentrée se comporte comme un solide élastique ; au-dessus de cette contrainte, elle se comporte comme un liquide dont la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. En d'autres termes, une émulsion hautement concentrée se comporte comme un fluide non newtonien.

Considérons un modèle bidimensionnel de cellules hexagonales, cylindriques et monodisperses pour simplifier le mécanisme de cisaillement des gouttes (figure 2). Lorsque le système est soumis à une contrainte de cisaillement, les cellules sont sollicitées et des déformations apparaissent. Elles se déforment d'autant plus que la contrainte est grande. Lorsque la contrainte est égale à τ_0 , deux intersections se confondent et quatre films de phase externe se rejoignent en un unique point. Cette configuration étant instable, un réarrangement apparaît pour donner un nouveau réseau hexagonal où chaque cellule s'est translaturée d'une position dans le sens du cisaillement, par rapport à ses plus proches cellules

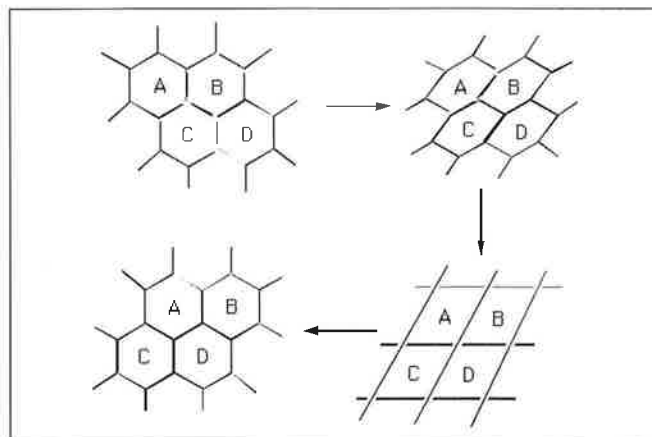


Figure 2 - Déformation de cellules hexagonales monodisperses sous l'influence d'une contrainte de cisaillement.

inférieures. Ce processus se répète sans cesse, tant que la contrainte a lieu, conduisant macroscopiquement à un écoulement du système.

Stabilité des émulsions inverses hautement concentrées

Considérons à présent uniquement le cas des émulsions inverses, dispersions d'eau dans une huile.

De nombreux facteurs influencent grandement la stabilité des émulsions inverses hautement concentrées : la nature de l'agent émulsifiant, sa concentration, la nature de la phase externe, la température et la présence de sels dans la phase aqueuse.

L'agent émulsifiant

Pour former des émulsions inverses hautement concentrées, un agent émulsifiant doit engendrer :

- 1) une diminution de la tension interfaciale entre les phases aqueuses et organiques ;
- 2) la formation d'un film interfacial rigide entre les gouttes de phase dispersée ;
- 3) une rapide adsorption à l'interface eau/huile.

Le facteur le plus important est la création d'un film rigide à l'interface. Ceci se produit lorsqu'une interaction, d'origine électrostatique ou liaison hydrogène, existe entre des molécules d'agent émulsifiant adjacentes. Néanmoins, une trop grande interaction, engendrée par une trop grande concentration en agent émulsifiant, empêche la formation de l'émulsion.

Par ailleurs, il a été montré que plus la phase externe est hydrophobe et plus l'agent émulsifiant doit être hydrophile, et vice versa.

La phase externe

La polarité de l'huile a beaucoup d'importance. Il a en effet été montré que l'émulsion est d'autant plus stable que la différence de polarité est grande entre les deux phases. Ainsi, plus la tension interfaciale entre l'huile et l'eau est grande, en absence d'agent émulsifiant, plus l'émulsion est stable.

La viscosité de la phase externe joue aussi un rôle. L'augmentation de cette viscosité entraîne une diminution du volume maximal de phase interne. Cela est dû au fait qu'une forte viscosité empêche un mélange efficace du système eau/huile/agent émulsifiant et diminue la quantité de phase dispersée incorporable dans l'émulsion.

La température

L'augmentation de la température diminue la stabilité de l'émulsion à cause de phénomènes de coalescence des gouttes d'eau. Cette coalescence, qui est la rupture des films d'huile entre les gouttes, augmente en effet avec l'augmentation de l'énergie thermique. On constate donc des tailles moyennes de gouttes plus élevées à températures plus élevées.

Addition de sels dans la phase aqueuse

Les émulsions inverses hautement concentrées sont en général stabilisées par addition de sels. Ces sels de type NaCl favorisent la déshydratation des groupes « éthoxy » hydrophiles des molécules d'agent émulsifiant qui s'ordonnent plus facilement à l'interface eau/huile. Les interactions entre ces molécules à l'interface sont ainsi renforcées.

Cette stabilisation des émulsions inverses par l'addition de sels peut également s'expliquer par une diminution de la solubilité de la phase aqueuse dans la phase organique, ce qui inhibe le processus de mûrissement d'Ostwald (grossissement des plus grosses gouttes dû à un rapport surface/volume faible).

Préparation de polymères ultraporeux

Peut-être une des applications les plus importantes des émulsions inverses hautement concentrées est leur utilisation pour la fabrication de matériaux polymères à haute porosité, présentant des propriétés intéressantes [5-7].

Polymérisation de la phase externe

Considérons une émulsion inverse hautement concentrée dont la phase externe contient un ou plusieurs monomère(s). Si la polymérisation est amorcée, un matériau de haute porosité est alors produit. Des polymères de ce type sont connus sous le nom de PolyHIPE® (high internal phase emulsion), marque déposée par Unilever en 1982 et faisant l'objet d'un brevet [8].

La nature des monomères est largement imposée par la physico-chimie de l'émulsion. Les monomères doivent être suffisamment hydrophobes pour permettre la formation d'une émulsion inverse hautement concentrée stable.

Méthode générale de préparation

Considérons une huile constituée de monomère, si on introduit de l'eau et un agent émulsifiant adéquate sous agitation, une émulsion inverse diluée est produite avec de petites gouttes d'eau dispersées au sein de la phase organique (figure 3). Cette émulsion a, à ce niveau d'incorporation de l'eau, la consistance du lait. Si on introduit une plus grande quantité d'eau, une émulsion inverse concentrée est formée et la consistance du mélange devient plus visqueuse. En ajoutant toujours plus d'eau, une limite est atteinte pour laquelle les gouttes d'eau sont si proches les unes des autres qu'elles adoptent une structure compacte, mais sans déformation ; au-delà de cette limite, se situant aux alentours de 74 % dans le cas d'un système monodisperse, les gouttes se déforment pour permettre l'incorporation d'un grand volume de phase aqueuse. La structure de l'émulsion s'apparente alors à des bulles de savon, avec de fines épaisseurs de phase externe entourant et séparant les gouttes. Si la polymérisation est amorcée par chauffage, grâce à la présence dans une des phases d'un amorceur, des trous se forment dans les fines épaisseurs de phase externe dus à la densité plus élevée du polymère par rapport à celle du

monomère. Une structure poreuse interconnectée est alors obtenue.

L'eau est facilement retirée de la matrice polymère pour former un matériau à haute porosité avec des tailles de pores allant de 5 à 25 μm (figure 3).

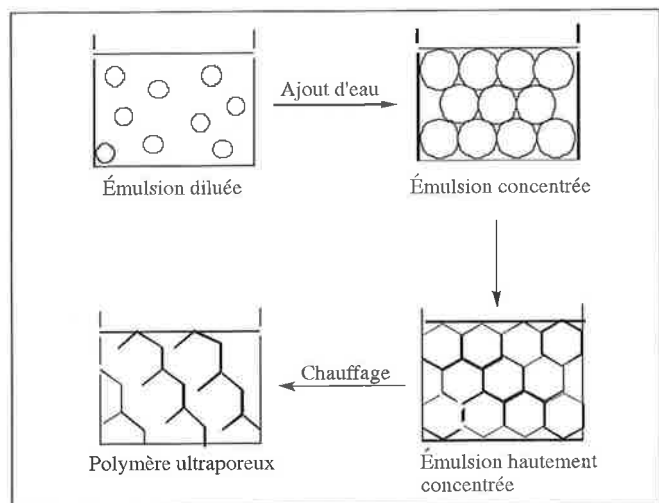


Figure 3 - Préparation d'un polymère ultraporeux à partir d'une émulsion inverse.

Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés chimiques de ces matériaux sont, pour l'essentiel, identiques à celles de leurs analogues non poreux, préparés par les voies classiques de la polymérisation.

Par contre, les propriétés physiques sont considérablement changées. Les propriétés les plus remarquables sont les suivantes :

- Densité macroscopique très faible : de 0,02 g/cm^3 à 0,25 g/cm^3 selon la valeur de ϕ imposée.
- Volume de vide correspondant au volume des pores supérieur à 74 % (par exemple 90 % de volume de pore pour 10 % de polymère pour $\phi = 0,90$).
- Macroporosité avec des tailles de pores allant de 5 à 25 μm .
- Structure complètement interconnectée et uniforme avec toutes les cellules connectées à ses voisines. Cette structure est clairement mise en évidence par microscopie à balayage électronique (figure 4). On constate le nombre important de petites fenêtres de taille 1 à 5 μm , entre les pores adjacents.
- Possibilité de percolation de liquide sans qu'il soit nécessaire d'appliquer de fortes pressions. L'écoulement à travers le polymère obéit à l'équation de Hagen-Poiseuille reliant la pression exercée à la vitesse d'écoulement (figure 5) :

$$\Delta P = \frac{8\eta L}{\phi r^2} V$$

(ΔP : pression exercée sur le liquide ; η : viscosité de la phase mobile ; L : longueur du monolithe ; ϕ : porosité ; r : rayon moyen d'une connexion entre deux pores adjacents).

- Grande accessibilité des sites internes rendant possible une modification chimique à l'intérieur du polymère.

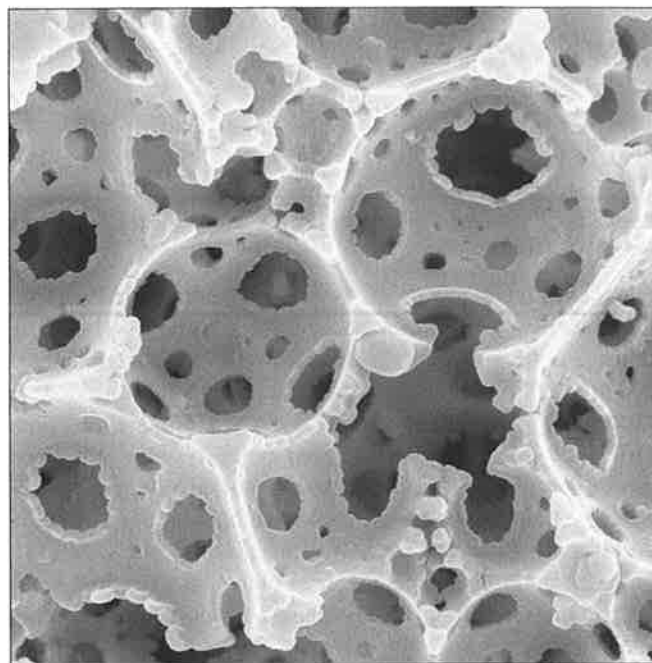


Figure 4 - Image de microscopie à balayage électronique du poly(styrène/divinylbenzène 80:20) préparé par émulsion inverse hautement concentrée $\phi = 0,95$.

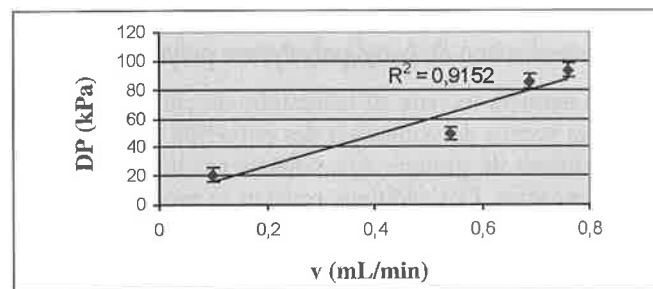


Figure 5 - Influence de la pression sur la vitesse d'écoulement d'un liquide à travers un monolithe ultraporeux. Phase mobile : tétrahydrofurane. Polymère : monolithe de poly(divinylbenzène-co-éthylvinylbenzène) PolyHIPE®, $\phi = 0,95$; longueur : 430 mm ; section : 8 mm.

Récentes acquisitions dans le domaine

Préparation du (vinyl)polystyrène polyHIPE®

Le système le plus étudié jusqu'à présent est celui du styrène/divinylbenzène, y compris dans le brevet de Barby et Haq pour Unilever en 1982 [8].

Cependant, nous avons montré au laboratoire que la polymérisation de l'agent réticulant, le divinylbenzène, n'est que partielle et que l'on peut tirer profit des groupements vinyls résiduels, n'ayant pas réticulés, pour une fonctionnalisation a posteriori [9]. C'est pourquoi nous avons eu l'idée de fabriquer un polyHIPE® composé uniquement de divinylbenzène commercial (80 % divinylbenzène/20 % éthylvinylbenzène) (figure 6).

Cette matrice polymère est appelée (vinyl)polystyrène et notée Ps-CH=CH₂.

Elle est fabriquée à partir d'une émulsion inverse hautement concentrée d'eau salée (3 % en poids de NaCl) dans le mélange divinylbenzène commercial/agent émulsifiant. Les chercheurs d'Unilever ont montré que, pour obtenir une

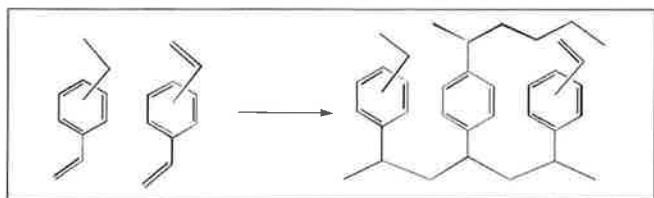


Figure 6 - Polymérisation en émulsion du divinylbenzène commercial (méta:para 2:1).

émulsion inverse stable du système styrène/divinylbenzène, il est nécessaire d'utiliser un agent émulsifiant de bas HLB (entre 2 et 6), comme prévu par la loi de Bancroft. Celui qui a fourni les meilleurs résultats est le sorbitan monooléate (Span 80®) dont le numéro HLB est 4,3. Nous avons donc utilisé cet agent émulsifiant pour notre système. La phase aqueuse contient l'amorceur persulfate de potassium $K_2S_2O_8$. La polymérisation s'effectue par chauffage à 60 °C pendant 10 heures. Un monolithe macroporeux, réticulé grâce au divinylbenzène, est ainsi obtenu et extrait au soxhlet par l'acétone pendant 48 heures. Le polymère est séché sous vide.

Le taux de groupements vinyliques a été quantifié par une méthode de dosage par spectroscopie infrarouge et se situe entre 3,0 et 4,0 mmol/g.

Fonctionnalisation du (vinyl)polystyrène polyHIPE®

Nos derniers travaux au laboratoire de chimie organique nous ont permis de synthétiser des polyHIPE® fonctionnels, par additions de groupes fonctionnels sur les doubles liaisons pendantes. Ces additions peuvent se produire avec des réactifs électrophiles, avec des boranes pour donner des alkylboranes (pouvant être fonctionnalisés par la suite), avec des thiols ou encore d'autres radicaux libres. Selon le type d'addition, la fonctionnalisation se produit en α ou en β du noyau benzénique : en α pour une addition Markovnikov, en β pour une addition anti-Markovnikov. Les fonctions supportées sur polymère du type $Ps-CHX-CH_3$, résultant d'additions électrophiles Markovnikov, sont indésirables car elles sont trop proches du squelette polymère Ps : les liaisons C-X sont relativement fragiles étant donné la stabilisation par résonance des charges partielles créées lors d'éventuelles ruptures, comme le montre la figure 7.

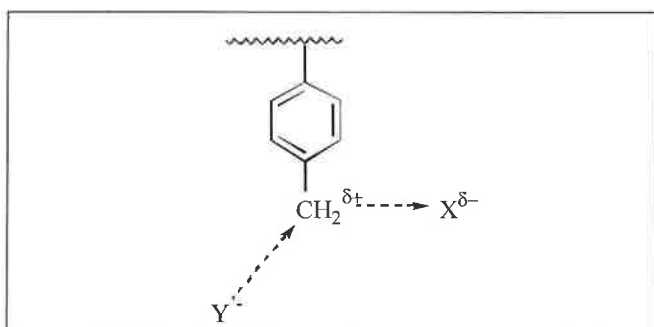


Figure 7 - Stabilisation par résonance des charges partielles dans le cas de fonctions séparées du groupement aryl par un espaceur méthylène.

Par contre, les additions anti-Markovnikov, qui représentent la plupart des additions radicalaires, créent un espaceur diméthylène entre la fonction X et le groupement phényle,

augmentant ainsi la stabilité et la réactivité des fonctions supportées du fait d'une plus grande mobilité et accessibilité [10] (figure 8).

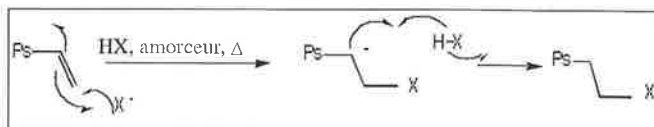


Figure 8 - Addition radicalaire anti-Markovnikov sur le (vinyl)polystyrène.

L'addition radicalaire de thiols $HS-X$ ou de dithiols $HS-R-SH$ conduit exclusivement à l'isomère « anti-Markovnikov », dû à la formation en premier lieu du radical intermédiaire le plus stable [11]. Nous avons ainsi obtenu un large panel de fonctions supportées : acide, amine, alcool, ester, halogène, reliées à un hétéroatome S et séparées du squelette polymère par un long bras espaceur.

Les diverses fonctionnalisations (bromation, hydroboration, addition radicalaire de thiols) ont été réalisées selon deux méthodes :

- Méthode dite « en batch » qui consiste à faire gonfler, dans un réacteur contenant un bon solvant du polymère, des petits dés de polyHIPE® et ajouter les réactifs nécessaires à la fonctionnalisation. Les réactifs pénètrent dans le polymère par diffusion.

- Méthode par écoulement à travers la structure poreuse. En effet, la structure interconnectée et la taille relativement élevée des pores, comparée à celle des pores de billes de polymères préparées par suspension, permet un écoulement à travers le monolithe sans qu'il soit nécessaire d'appliquer de fortes pressions. Nous avons ainsi pu réaliser au laboratoire des réactions en continu sur polyHIPE® utilisé en lit fixe sur colonne (figure 9).

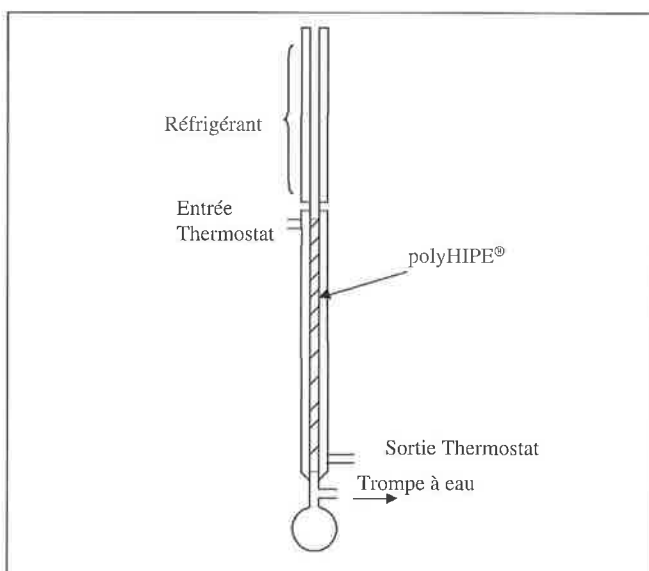


Figure 9 - Montage d'utilisation en continu du polyHIPE® sur lit fixe.

Les résultats des fonctionnalisations sont rassemblés sur la figure 10. Les chiffres indiqués correspondent au taux de fonctionnalisation exprimé en millimole par gramme de groupement fonctionnel, dans le cas de la méthode « en batch » (caractère normal) et dans le cas de la méthode par écoulement (caractère italique).

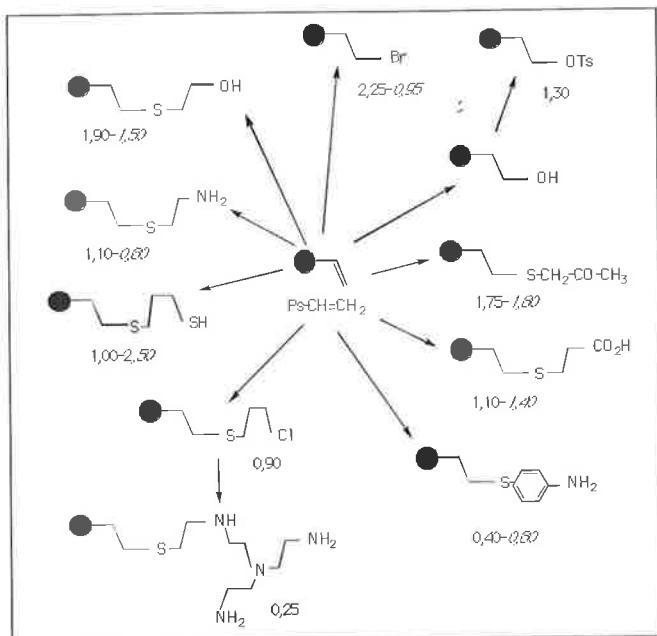


Figure 10 - (Vinyl)polystyrène polyHIPE® fonctionnels synthétisés par la méthode « en batch » (taux de fonctionnalisation en mmol/g, caractère normal) et la méthode par écoulement continu (caractère italique).

Cyclisation radicalaire catalysée par le chlorure d'étain supporté sur polyHIPE®

De nombreuses réactions de cyclisation radicalaire ont été étudiées en présence du catalyseur hydrure de tributyl étain en solution (Bu_3SnH) [12]. Bien que très efficace, cette molécule génératrice de radicaux est connue pour sa haute toxicité, ce qui limite fortement son utilisation pour la synthèse de produits pharmaceutiques [13].

Une alternative à ce problème toxicologique est d'utiliser un hydrure d'étain supporté sur un polymère insoluble. Ainsi, après réaction, l'étain supporté est facilement séparé des produits résultants en solution par simple filtration.

Nous avons préparé au laboratoire un polyHIPE® portant des fonctions Sn-Cl pouvant être réduites a posteriori en fonctions Sn-H par NaBH_4 (figure 11).

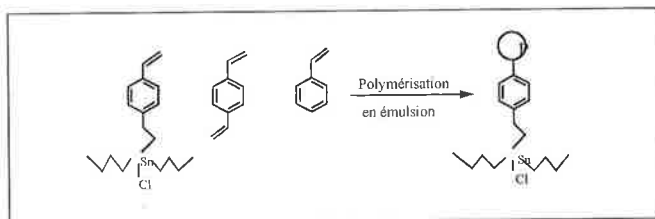


Figure 11 - Préparation d'un polyHIPE® avec des fonctions « chlorure d'étain » supportées.

Ce chlorure d'étain supporté sur polyHIPE® a été utilisé dans l'étude de la cyclisation radicalaire du 1-bromo-2(prop-2-ényloxy) benzène (I) (figure 12). Cette réaction, réalisée en présence de NaBH_4 dans l'éthylène glycol diméthyl-éther, conduit à un mélange d'un produit cyclique à 5 carbones (II) et d'un produit de réduction minoritaire (III), avec un taux de conversion de 60 % et un rapport II:III = 9:1.

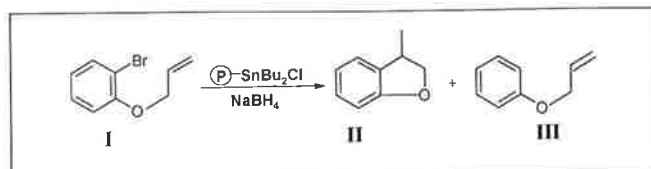


Figure 12 - Cyclisation radicalaire catalysée par le chlorure d'étain supporté sur polyHIPE® en présence de NaBH_4 .

Conclusion

La polymérisation d'émulsion inverse hautement concentrée permet de fabriquer des polymères ultraporeux. L'intérêt de ce type de matériau réside principalement dans sa facilité de préparation, à faible coût, et dans sa structure interconnectée macroporeuse. La taille élevée des pores permet une accessibilité plus grande des sites, par comparaison avec les billes mésoporeuses dont seuls les sites périphériques sont facilement accessibles. De plus, la possibilité de faire passer des solvants ou des mélanges réactionnels à travers le matériau par simple percolation ou faible différence de pression, ouvre le champ à de nombreuses applications sans dégrader la structure par abrasion mécanique.

Les polyHIPE® peuvent être facilement fonctionnalisés par voie radicalaire, ou éventuellement par copolymérisation de monomères fonctionnels, offrant ainsi un nouveau type de support pour la synthèse organique sur phase solide. Les espèces réactives immobilisées sur le réseau polymère peuvent être utilisées dans des réactions de purification (« scavenger »), où les produits de réaction peuvent être facilement séparés, isolés et purifiés, souvent par simple filtration et lavage du support.

Certaines espèces supportées, comme les hydrures d'étain, peuvent également faire l'objet de catalyseurs supportés réutilisables ou recyclables, réduisant le coût des réactions catalytiques et la pollution des produits.

De nombreuses applications de ces polyHIPE® fonctionnels sont actuellement envisagées dans notre laboratoire, et feront l'objet de futures publications.

Références

- [1] Griffin W.C., *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **1949**, 1, p. 311-326.
- [2] Lissant K.J., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1966**, 22, p. 462-468.
- [3] Lissant K.J., *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **1970**, 21, p. 141-154.
- [4] Princen H.M., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1979**, 71, p. 55-66.
- [5] Hainey P., Huxham I.M., Rowatt B., Sherrington D.C., *Macromolecules*, **1991**, 24, p. 117-121.
- [6] Cameron N.R., Sherrington D.C., Ando I., Kurosu H., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, p. 719-726.
- [7] Cameron N.R., Sherrington D.C., *Macromolecules*, **1997**, 30, p. 5860-5869.
- [8] Barby D., Haq Z., *Eur. Pat.* 0,060,138, **1982** (to Unilever).
- [9] Hubbard K.L., Finch J.A., G.D., *Reactive and Functional Polymers*, **1998**, 36, p. 1-16.
- [10] Sylvain C., Wagner A., Mioskowski C., *Tetrahedron Letters*, **1998**, 30, p. 9679-9680.
- [11] Romani F., Passaglia E., Aglietto M., Ruggeri G., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, p. 524-530.
- [12] Giese B., *Radical in Organic Synthesis Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, New York, **1986**.
- [13] de Mora S.J., *Tributyl tin : case of study of an environmental contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1996**.