



Dispersabilité des particules, charges, pigments et latex pour des formulations innovantes

Les 8^e Journées de la formulation

Besançon, 17-19 octobre 2000

Alain Foissy*, professeur

Environ 200 personnes se sont réunies du 17 au 19 octobre 2000 à Besançon sur le thème de la dispersabilité de particules pour la formulation de spécialités chimiques. Les participants étaient à peu près également répartis entre industriels, chercheurs et étudiants DESS et doctorants. Pendant deux jours se sont succédées 24 conférences sur quatre aspects principaux de la dispersion :

- Les méthodes d'analyse,
- L'influence de la chimie de surface et les possibilités de la modifier,
- Les additifs modificateurs et leurs modes d'action,
- La mise en œuvre dans des domaines industriels exemplaires.

La dispersion d'un matériau dans un autre est une opération qui peut s'avérer complexe. Le succès tient surtout aux propriétés de l'interface, c'est-à-dire au résultat des interactions qui se produisent lorsqu'on met les différentes espèces en contact. Bien sûr, ces interactions dépendent elles-mêmes de la nature des produits mélangés, de l'état physico-chimique de la surface et des conditions de mélange. Parmi les étapes de l'élaboration d'un produit, l'opération de mélange-dispersion est la plus critique ; autrement dit, elle préoccupe la plupart des formulateurs. En réalité, ce n'est pas seulement la dispersion qui préoccupe, mais c'est tout autant sa stabilité temporelle, ainsi que la maîtrise des relations entre la texture du matériau obtenu et ses propriétés d'application. En effet, on peut quelquefois souhaiter agréger partiellement des particules pour favoriser leur rétention dans une matrice (exemple de la fabrication d'une feuille de papier), rechercher la dispersion parfaite et permanente d'un pigment dans une peinture, établir un squelette de molécules connectées dans le volume d'une sauce de salade pour éviter la sédimentation des épices ou encore assurer, pour un temps seulement, la maniabilité d'une pâte de ciment sans en empêcher le durcissement ultérieur. Au cœur d'une discipline qu'on appelle aujourd'hui la formula-

tion, ces exemples laissent imaginer que l'opération de dispersion dans la conception ou la fabrication d'un matériau est un sujet difficile qui demande de nombreuses connaissances issues de disciplines traditionnellement différentes. Il s'agissait donc d'un thème approprié pour cette 8^e édition des Journées de la formulation qui furent organisées à Besançon par le Laboratoire de chimie des matériaux et des interfaces (LCMI).

Dans le cadre confortable d'une soirée d'accueil, la conférence de **Philippe Walter** (Laboratoire des Musées de France) montra que les artistes de la préhistoire parvenaient déjà à mélanger intelligemment des matières minérales (pigments et poudres de remplissage) en ajoutant des liants organiques. Ces associations de matières leur permettaient de varier sciemment les nuances, de renforcer l'adhésion et la cohésion, mais sans savoir qu'ils assureraient aussi une durabilité extraordinaire. Il en fut de même pour la production des cosmétiques dans l'Égypte ancienne où les substances naturelles étaient mélangées à des composés savamment obtenus par une succession de procédés nécessitant plusieurs semaines de manipulation. Le plaisir culturel immense produit par cette conférence publique de P. Walter ne pouvait que susciter l'émerveillement et l'humilité des auditeurs avertis, et aussi le challenge de faire aussi bien maintenant à la mesure de tous les outils dont nous disposons.

Le souci principal du formulateur est évidemment d'établir des relations entre la texture du système dispersé et ses propriétés d'application. Quel état de dispersion conduit à tel comportement rhéologique, à tel pouvoir couvrant ou à telle brillance... ? La conférence d'**Henri Vandamme** (ESPCI) amena des éléments de réflexion sur cette question en distinguant trois processus de dispersion et en montrant que chacun d'entre eux conduit à un type de désordre et à des propriétés spécifiques associées. Dans le cas où cette relation est établie, il s'agit alors de produire la dispersion

* Laboratoire de chimie des matériaux et interfaces, UFR Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, 16, route de Gray, 25030 Besançon Cedex. E-mail : afoissy@utinam.univ-fcomte.fr



requis, de la stabiliser et de disposer de moyens pour la caractériser. Dans ce dernier domaine, l'attention se porta sur des techniques utilisables dans les systèmes réels d'application, généralement concentrés en particules, plutôt que sur les méthodes qui requièrent des dilutions à plusieurs ordres de grandeur. **H. Vivier** (ENSIC, Nancy) présenta une expérience et une réflexion sur le traitement d'image et sur les techniques actuelles de visualisation dans l'analyse de systèmes dispersés à différentes échelles. Il montra aussi comment passer des caractéristiques individuelles aux propriétés collectives des particules avec des outils statistiques modernes comme l'analyse en composantes principales ou l'analyse factorielle discriminante. C'est en associant la microscopie à force atomique et les méthodes d'analyse d'images que **T. Wang** (ENSC Mulhouse) a relié le niveau de dispersion d'une charge (silice ou noir de carbone) aux énergies relatives d'interaction particule/particule et particule/caoutchouc dans des élastomères polyphasiques. Au lieu d'une information morphologique, c'est une information dynamique qu'apporte la diffusion multiple de la lumière décrite par **François Lequeux** (ESPCI), en prenant comme exemple l'examen des phases de dormance, de blocage des grains, de précipitation et de microfracturation qui se succèdent pendant la prise du ciment. **Michel Terray** (Malvern Instruments) décrit les bases et les limites de la spectroscopie ultrasonore pour accéder à la distribution de taille dans une gamme très large de 10 nm à 1 mm. Il évoqua de nombreux exemples allant de la dispersion des pigments dans les peintures et dans les encres à la déstabilisation d'émulsions alimentaires.

En ce qui concerne la relation entre les propriétés chimiques de surface et l'aptitude à la dispersion,

les expériences originales de floculation/redispersion présentées par **Olivier Spalla** (CEA, Saclay) montrèrent que des dispersions d'alumine floculées par changement de pH ne retrouvent pas leur état dispersé par simple retour aux conditions initiales. Ce phénomène d'hystérésis est expliqué par la différence entre les barrières énergétiques à franchir en agrégeant et en séparant les particules. En modifiant modérément les états de surface par adsorption de petites molécules, on a pu ainsi établir leur capacité relative de protection contre l'agrégation irréversible. Les analyses révélèrent que la redispersion se produit spontanément si la surface conserve une couche hydratée d'épaisseur suffisante, environ 0,75 nm. C'est aussi la présence en surface de couches ioniques fortement hydratées qui permettent à **J.-P. Boisvert** (Université Trois Rivières, Québec) d'expliquer la stabilité de dispersions d'alumine ou d'hématite malgré la charge électrique effective très faible des particules. Dans le cas des pâtes de ciment et de plâtre, les interactions physiques entre surfaces de grains sont couplées à des réactions d'hydratation qui modifient en continu l'état de la surface et la nature des phases présentes. Malgré cette difficulté, en conjuguant les mesures directes par AFM des forces d'interaction entre cristaux de phases pures, des mesures rhéologiques et des analyses de granularité dans des suspensions diluées, **J.-C. Mutin** (LRRS, Dijon) démontra que les mêmes forces physiques attractives (forces de corrélation ionique) sont à l'origine de la coagulation des particules et de la rigidification du ciment. Il établit que les particules de ciment initiales ont perdu toute leur capacité de redispersion et que le ciment est déjà rigide lorsque moins de 10 % du taux final d'hydratation est atteint.

En vue d'améliorer la dispersabilité d'une charge dans un milieu donné, le principe et les méthodes





MANIFESTATIONS

de modification des propriétés de surface furent évoquées par **H. Balard** (ICSI, Mulhouse) et **J. Persello** (LCMI, Besançon). Ce dernier, à propos de la silice, décrit une méthodologie pour choisir la nature fonctionnelle et la technique de greffage des organosilanes en fonction du système à formuler (peinture, papier, mastic). Après ou avant traitement, les propriétés interactionnelles de surface peuvent être caractérisées sur les poudres et les fibres par adsorption de molécules sondes, ce qui est la base de la technique de chromatographie gazeuse inverse (IGC) dont **D. Williams** (SMS, Londres) donna les développements les plus récents. Plus simple et plus économique que le greffage, la modification des propriétés de surface par adsorption d'additifs organiques est l'outil le plus répandu pour assurer la stabilité des dispersions et des émulsions. Aujourd'hui, on dispose en effet d'une gamme impressionnante d'agents dispersants dont la structure chimique complexe et variée permet de fabriquer des suspensions fluides contenant jusqu'à 70 % en masse de particules minérales. **C. Jacquemet** (Coatex, Genay) décrit le mécanisme d'action de dérivés fonctionnalisés d'homopolymères et de copolymères acryliques efficaces pour la dispersion en milieu aqueux de minéraux hydrophiles (calcite) ou hydrophobes (talc). **Y. Le Perchec** (LMOPS, Vernaison) présenta une nouvelle classe de polymères, constitués de chaînes polyoxyéthylène et de groupements terminaux phosphoniques, actifs à pH et à concentration saline très élevés. La versatilité des adjuvants dispersants fut encore illustrée par l'infini potentiel des polymères blocs. Considérant l'exemple d'une émulsion non aqueuse de polyéthylène glycol dans le méthylcyclohexane, **G. Riess** (ENSC, Mulhouse) expliqua par une démarche expérimentale très didactique les principaux facteurs d'action des copolymères tensioactifs, comment les sélectionner et comment contrôler la taille des gouttelettes en ajustant la vitesse de cisaillement et la viscosité relative des deux phases.

De nombreuses présentations consacrées à la résolution de problèmes industriels spécifiques illustrèrent les exposés généraux, mais montrèrent aussi les difficultés de mise en œuvre. Dans le domaine agroalimentaire, **J.-L. Ilari** (ENITIAA, Nantes) et **J. Scher** (ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy) expliquèrent que la demande croissante de composés sous forme de poudres redispersables (en particulier les produits du lait) exige actuellement un travail important pour optimiser les technologies de mélange et de séchage, ainsi que pour comprendre les facteurs physiques et chimiques de la réhydratation. Dans un grand nombre d'applica-

tions industrielles (céramique, pharmacie, agroalimentaire), on souhaite cependant davantage contrôler la sédimentation des particules qu'éviter leur aggrégation. Dans le cas des suspensions concentrées pour l'agriculture, il s'agit par exemple de confectionner des suspensions qui résistent à la sédimentation... plusieurs années... tout en gardant des qualités d'écoulement et de dilution suffisantes. **M. Faers** (Aventis, Lyon) montra comment y parvenir en associant de manière appropriée un copolymère dispersant et un polysaccharide qui structure la solution. Dans le secteur biomédical, les progrès réalisés pendant ces 20 dernières années dans la synthèse de microparticules de polymères et dans la manipulation de biomolécules de grande pureté ont permis de magnifiques réalisations en matière de tests diagnostics, de séparation et de concentration d'entités biologiques. Mais les latex hydrophiles et stimulables sont toujours l'objet d'une grande attention car, selon **C. Pichot** (Unité mixte CNRS-Biomérieux, ENS Lyon), un contrôle approprié des propriétés de surface est en voie de conduire à une augmentation considérable de la sensibilité, de la spécificité et de la rapidité du diagnostic. D'autres réalisations spectaculaires ont été présentées où la formulation appropriée d'un sol stable isodisperse a permis la transition vers un film coloré transparent destiné au revêtement d'ampoules (**M. Boehmer**, Philips Research, Eindhoven) ou vers un matériau céramique directement moulé à la taille définitive.

Les 8^e Journées de la formulation, comme les précédentes à Lille (Formulation et modifications de surfaces, octobre 1999) et à Montpellier (La formulation des mousses, octobre 1998), ont montré le dynamisme d'un groupe thématique à la SFC qui parvient à réunir et satisfaire dans une ambiance cordiale les intérêts complémentaires des chercheurs, des industriels et des étudiants. Les principales communications de ce colloque sont réunies dans un ouvrage édité par EDP Sciences (*Formulation et modifications de surface* ; coordonnateurs : J.-M. Aubry et A. Carette, EDP Sciences, juin 2001).

La prochaine rencontre dans le domaine de la formulation sera le **colloque international Formula III** organisé à la Grande Motte (Hérault), du 13 au 16 octobre 2001. Les renseignements concernant le programme et les conditions d'inscription peuvent être obtenus sur le site Web : <http://www.congres-scientifiques.com/Formula3/> Pour plus de renseignements sur le programme complet des 8^e Journées formulation, s'adresser à : afoissy@utinam.univ-fcomte.fr