

# Les polymères en milieu dispersé

## Une recherche toujours aussi active aux retombées industrielles nombreuses et innovantes

Christian Pichot

**Résumé** L'élaboration de particules de polymère en milieu dispersé, notamment celles de taille colloïdale (depuis la dizaine de nanomètres jusqu'au micron) a connu au cours des dernières années des avancées spectaculaires, tant au niveau académique qu'au plan de leur développement industriel. Cet article a pour principal objectif de souligner quelques thématiques importantes dans ce domaine en examinant plus particulièrement les points suivants : polymérisation en émulsion (contrôle des procédés et suivi en ligne), nouveaux procédés de polymérisation en milieu hétérogène, synthèse de nouvelles particules contenant une ou plusieurs phases polymères de nature organique ou inorganique, nouveaux systèmes stabilisants et additifs. Cet état des lieux des connaissances explique l'intérêt permanent que suscite ce domaine vis-à-vis d'une recherche très active et pluridisciplinaire offrant une très grande diversité de matériaux utilisés dans des applications innovantes de plus en plus nombreuses, spécialement dans des secteurs de haute technologie.

**Mots-clés** Particules de latex, polymérisation en émulsion, nouveaux procédés, applications innovantes.

**Abstract** **Polymers in dispersed media: a very active research with numerous and innovating industrial applications**

The elaboration of polymers in dispersed media, especially in the colloidal size range (from about 10 nm to one micron), has experienced during the last years tremendous progresses at both the academic and industrial development levels. This paper points out the major contributions of the research in this domain, particularly with the following aspects: emulsion polymerization (process control and on-line analysis), new polymerization processes in heterogeneous media, synthesis of new types of particles (containing one or several polymer phases of organic or inorganic nature), new stabilizing and additive systems. This state of the art of the knowledges explains the permanent interest that this domain creates toward a very active and interdisciplinary research offering a broad diversity of materials which can be used in more and more numerous and innovating applications, especially in high technology fields.

**Keywords** **Latex particles, emulsion polymerization, new processes, innovating applications.**

Les polymères en milieu dispersé, en particulier ceux sous forme de dispersions colloïdales appelées **latex**, connaissent toujours un attrait considérable tant au niveau de la recherche très active et innovante qu'au plan des applications très diversifiées qui concernent de plus en plus des domaines de haute technologie. Plusieurs raisons expliquent cet intérêt pour ces matériaux à l'état dispersé. En premier lieu, la polyvalence et la flexibilité des procédés de polymérisation en milieu hétérogène permettent, avec des coûts de production raisonnables, d'offrir une gamme très vaste de produits, différant par leur composition, la taille, la morphologie et la fonctionnalité des particules. Ils sont ainsi facilement adaptables à des applications nombreuses et très variées dans lesquelles on peut valoriser avantageusement la présentation du polymère sous une forme finement divisée ou sous une forme sèche aisément redispersable. En second lieu, les exigences de plus en plus sévères des réglementations en matière de réduction des émissions de composés organiques volatils (COV) imposent le remplacement progressif des systèmes en phase solvant par des produits en phase aqueuse.

Cet article a pour ambition de dresser un état des lieux non exhaustif d'un domaine qui a connu des avancées

significatives au cours des trente dernières années, tant au niveau théorique que sur un plan industriel. Il suffit pour s'en convaincre de noter la multiplication des manifestations scientifiques et techniques consacrées à ce domaine, que ce soit au niveau international : colloques spécialisés des derniers congrès IUPAC, sessions « Polymer colloids » aux « Gordon research conferences » depuis 1977, écoles OTAN depuis 1976, sessions ACS, ou national : réunions annuelles du Club Émulsion depuis plus de 20 ans, sessions dans le cadre de divers colloques de la SFC, congrès Polymères et Copolymères en milieu dispersé tous les cinq ans depuis 1984 à Lyon, cours spécialisés sur les latex, etc. En France, au cours de la même période, de nombreuses équipes de recherche académique et industrielle de très bon niveau se sont mises en place autour de cette thématique et l'on doit souligner la qualité et l'originalité de leurs travaux. Quelques articles de synthèse et ouvrages récents fournissent un aperçu assez complet et prospectif des évolutions du domaine sur un plan historique et scientifique ainsi que des défis majeurs [1-4]. Comme schématiquement illustré sur la *figure 1*, de nombreux procédés de polymérisation en milieu hétérogène permettent l'obtention de dispersions colloïdales de polymères dans une gamme de taille allant de quelques

dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de microns si l'on inclut la polymérisation en suspension. Toutefois, ce sont les procédés « émulsion » au sens large qui permettent d'ajuster le plus finement les propriétés colloïdales et macromoléculaires de ces dispersions, en offrant notamment la possibilité de produire des colloïdes isodisperses en taille, la raison principale étant que ces particules croissent selon un mécanisme en deux étapes : nucléation et croissance.

Cet article tentera de dégager les principales tendances actuelles dans l'élaboration de ces latex synthétiques, en évoquant plus particulièrement les thèmes suivants :

- la polymérisation en émulsion : contrôle des procédés, suivi en ligne ;
- les développements de nouveaux procédés : microémulsion, miniémulsion, autres méthodes ;
- la synthèse de nouvelles particules à partir d'une ou plusieurs phases polymères ou associant matière organique et inorganique ;
- les nouveaux systèmes stabilisants et autres additifs.

## Polymérisation en émulsion : suivi en ligne et contrôle des procédés

La polymérisation en émulsion reste le procédé de synthèse le plus largement utilisé industriellement avec le procédé suspension. Malgré son ancienneté, la polymérisation en émulsion, contrairement aux procédés masse, solution et suspension, soulève des problèmes scientifiques complexes en raison de la division parfois très fine de la phase monomère et des phénomènes cinétiques et thermodynamiques qui gouvernent la formation, la croissance et la morphologie des particules. Toutefois, ce procédé a maintenant atteint un grand degré de sophistication tant au niveau expérimental que théorique. Si les mécanismes de polymérisation sont bien élucidés pour les principaux monomères ainsi que pour leurs mélanges, il subsiste encore de nombreux aspects qui méritent des études plus approfondies, tels que ceux liés par exemple à la capture et à la désorption des radicaux par et depuis les particules, en fonction du rôle de divers paramètres de la formulation (taux de solide, nature et concentration de l'amorceur, propriétés physico-chimiques du ou des

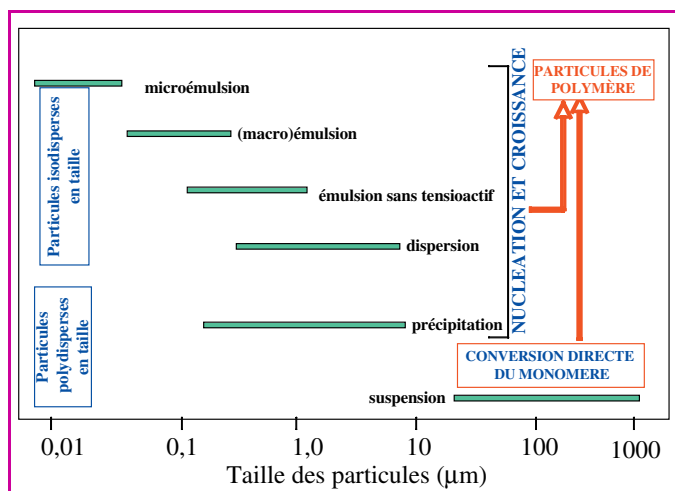


Figure 1 - Domaine de taille de particules obtenues par les principaux procédés de polymérisation en milieu hétérogène.

monomères). Des progrès considérables ont été accomplis dans le **contrôle des procédés** s'appuyant sur des modèles mathématiques de plus en plus fiables qui permettent de prévoir, tout particulièrement en co- et terpolymérisation, les caractéristiques et diverses propriétés du latex en cours de réaction (taille des particules, évolution de la conversion globale et instantanée de la composition du mélange monomère, masses molaires (et leurs distributions), taux de gel, transition vitreuse du polymère formé, etc.) en fonction des variables de la formulation initiale et du type de réacteur [5].

Le **suivi en ligne** des réactions de polymérisation est devenu un outil indispensable permettant désormais l'analyse précise et rapide de paramètres expérimentaux tels que la conversion, la composition du mélange monomère, mais aussi la tension superficielle (mesure de l'émulsifiant libre), la consommation en agent de transfert ou en monomère spécifique, ainsi que la taille des particules et la distribution granulométrique. De nombreux laboratoires disposent maintenant de réacteurs calorimétriques autour desquels sont installés divers capteurs, les informations fournies permettant d'affiner les stratégies de contrôle des réactions [6]. Cet ensemble constitue une aide efficace pour améliorer la reproductibilité des polymérisations, et en final la qualité et les performances des latex produits. Il est par ailleurs certain que les préoccupations actuelles et futures en matière d'environnement continuent à susciter des études systématiques avec des retombées industrielles évidentes ; on peut citer par exemple la production de latex à très haut taux de solides, des latex sans odeur (exemptés d'espèces réactives volatiles ou de produits issus de réactions secondaires).

## Développements de nouveaux procédés : miniémulsion, microémulsion, autres méthodes

Parmi les difficultés du procédé émulsion, on peut citer le contrôle fin de la taille des particules et la production de dispersions de très faible taille de particules. Avant d'aller plus loin dans la description de nouveaux procédés, il nous paraît utile de rappeler les principaux mécanismes de formation des particules, étape prépondérante dans le contrôle de la granulométrie (taille et dispersité en taille) du latex final.

La *figure 2* illustre de manière très schématique et simplifiée ces mécanismes dans le cas d'un amorçage radicalaire démarrant dans la phase continue (aqueuse ou organique dans le cas des émulsions inverses). Trois mécanismes sont généralement admis suivant que la phase aqueuse contienne ou non des espèces susceptibles de capter les oligoradicaux formés : micelles, gouttelettes de monomère, particules de polymères ou inorganiques. En leur absence, les oligoradicaux se propagent jusqu'à une taille critique où ils précipiteront pour former des nuclei très instables : c'est la **nucléation homogène**. En présence d'une teneur en émulsifiant suffisante pour former des micelles, on parlera de **nucléation micellaire**. Il est évident que cette étape de formation est extrêmement critique, et deux procédés de polymérisation ont été introduits en vue de mieux contrôler le nombre de particules et par conséquent leur taille : il s'agit de la **polymérisation en miniémulsion** d'une part, et en **microémulsion** d'autre part (que ce soit en phase dispersée aqueuse ou organique).

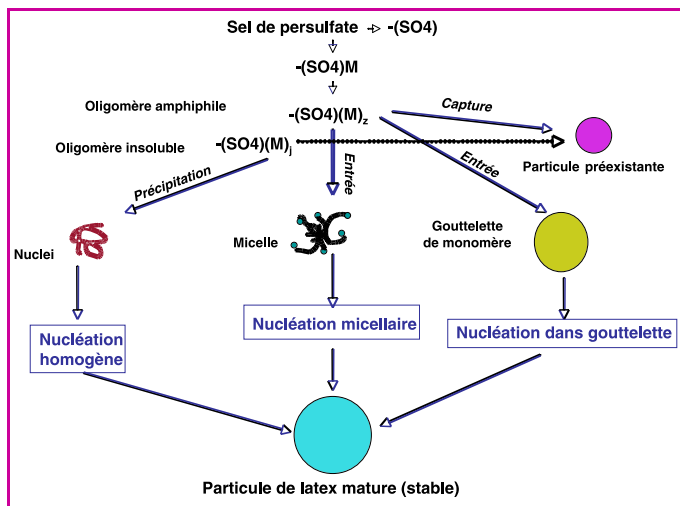


Figure 2 - Description schématique des principaux phénomènes intervenant dans la formation des particules dans une polymérisation en milieu hétérogène en présence d'un sel de persulfate comme amorceur. M : monomère ; z : degré critique de polymérisation pour qu'un oligomère soit capté par une micelle, une gouttelette, une particule préexistante ; j : correspond au degré de polymérisation pour que l'oligomère devienne insoluble en phase aqueuse.

Dans le premier cas, le principe consiste à réaliser la polymérisation directement dans des gouttelettes de monomère de dimension subcolloïdale obtenues grâce à l'emploi d'une formulation adaptée. Il s'agit d'utiliser généralement un additif hydrophobe (par exemple, l'hexadécane) permettant d'éviter le mûrissement d'Ostwald (qui conduit à une réduction de l'aire totale des interfaces par transfert au travers de la phase continue des molécules des plus petites gouttelettes vers les plus grosses) associé à une agitation énergique de la dispersion (ultrasons, homogénéiseurs à fort gradient de cisaillement) [7]. Depuis les travaux fondateurs d'Ugelstad et El-Aasser, le procédé a été largement étudié d'un point de vue fondamental pour mieux comprendre la stabilité des miniémulsions et identifier des aspects mécanistiques spécifiques par comparaison au procédé émulsion. On le verra également ci-après, la mise en œuvre de miniémulsions en phase aqueuse ou inverse s'avère judicieuse pour la réalisation de nanoparticules de polymère qu'il serait difficile de produire de manière classique [8] : polymérisation et copolymérisation de monomères hydrophobes (par exemple le méthacrylate de lauryle, le vinylnaphthalène), polymérisation radicalaire contrôlée, polymérisation de monomères hydrosolubles. Il a également été montré que des polymérisations non radicalaires peuvent être effectuées selon un procédé miniémulsion : réactions de polycondensation, polymérisations catalysées par les métaux de transition, polymérisations ioniques. Bien que n'ayant pas encore connu de développements industriels significatifs (en raison principalement de l'homogénéisation préalable du mélange monomère nécessitant une énergie de cisaillement importante, difficile à réaliser pour de gros volumes), l'utilisation du procédé miniémulsion se révèle dès à présent intéressante pour la synthèse de matériaux de haute valeur ajoutée destinés à des applications telles que la pharmacie et la cosmétique.

En ce qui concerne la **polymérisation en microémulsion**, son développement remonte aux années 1980 et les mécanismes en sont maintenant établis du moins dans le cas des microémulsions globulaires, la nucléation

s'effectuant dans les micelles gonflées de monomère. C'est un procédé qui commence à donner lieu à quelques développements industriels, en particulier pour l'élaboration d'agents épaississants utilisables notamment dans la formulation des peintures. Des progrès significatifs ont été obtenus pour surmonter les principaux problèmes que l'on rencontre avec ce procédé : la réduction des quantités de tensioactifs, l'augmentation des extraits secs et l'élaboration de nanoparticules fonctionnalisées. La réalisation de polymérisations dans d'autres phases microémulsions (phases bicontinues, lamellaires, etc. comme illustré figure 3) conduit à des nanomatériaux reflétant la structure initiale, mais des études fondamentales sont encore indispensables pour mieux connaître les mécanismes et évaluer les propriétés physico-chimiques des nanolatex qui en sont issus [9-10].

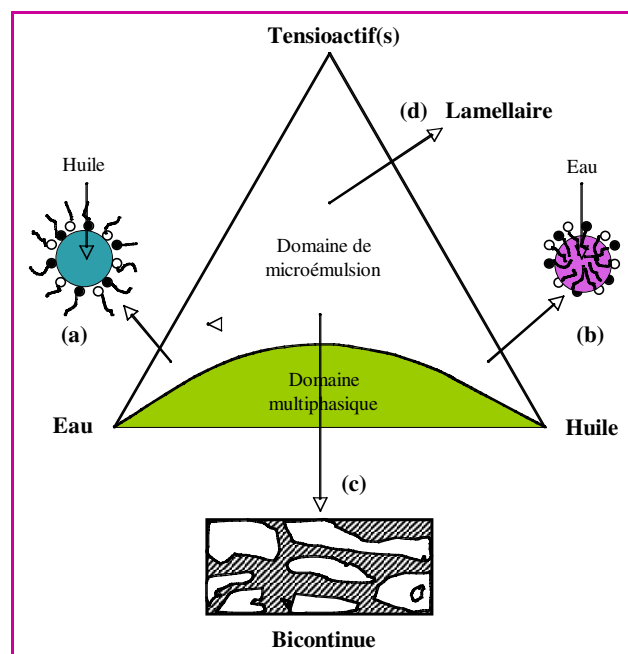


Figure 3 - Diagramme de phase eau-huile-tensioactif(s) (d'après [4], chap. 8).

(a) : gouttelettes huile dans eau ; (b) : gouttelettes eau dans huile ; (c) : phase bicontinue ; (d) : phase lamellaire.

Il convient aussi de mentionner brièvement la **polymérisation en dispersion**, caractérisée au départ par un milieu homogène organique (monomère + solvant) et qui, en présence d'un stabilisant de nature stérique, évolue par précipitation du polymère vers un latex de particules isométriques et généralement dans un domaine de taille micronique ou supérieure. Bien que développé depuis plus de 40 ans, la connaissance des mécanismes et la modélisation de ce procédé n'ont fait l'objet d'études systématiques qu'assez récemment. L'intérêt de cette technique est qu'elle peut s'appliquer non seulement à la polymérisation radicalaire, mais également comme on le verra plus loin à d'autres systèmes d'amorçage. Face aux impératifs de réduction des COV, c'est un procédé qui n'a pas donné lieu à un développement industriel important mais qui peut cependant conduire à des matériaux dispersés utiles dans des applications spécifiques tels que étalons de calibration d'appareil de mesures, toners pour la reprographie, supports et vecteurs pour le domaine biomédical.

La **polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)**, qui connaît un développement spectaculaire depuis son

## Glossaire

Les mots suivis d'un \* dans le texte sont définis ci-dessous.

**ATRP** : « atom mediated transfer radical polymerization » (polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome).

**MADIX** : « macromolecular design via the interchange of xanthates ».

**NMP** : « nitroxyde mediated polymerization » (polymérisation contrôlée par les nitroxydes).

**PEO** : « polyethylene oxide » (poly(oxyde d'éthylène)).

**PPO** : « polypropylene oxide » (poly(oxyde de propylène)).

**PRC** : polymérisation radicalaire contrôlée.

**RAFT** : « reversible addition-fragmentation transfer » (transfert réversible par addition fragmentation).

**ROMP** : « ring opening metathesis polymerization (polymérisation par métathèse avec ouverture de cycle).

apparition et son application en milieu hétérogène, notamment en phase aqueuse, remonte à une dizaine d'années [11]. A l'évidence, la combinaison des avantages de la polymérisation vivante et ceux des milieux dispersés semblait attrayante et les diverses méthodes PRC (ATRP\*, NMP\*, MADIX\*/RAFT\*) ont été envisagées avec toutefois des succès inégaux. En effet, des problèmes nombreux et complexes se sont rapidement posés à divers niveaux : aspects cinétiques de polymérisation, mécanismes de nucléation et croissance des particules, stabilité colloïdale des latex produits, contrôle des masses molaires. Ils sont loin d'avoir été résolus pour certains. L'une des premières conséquences de ces difficultés est d'avoir motivé la synthèse de nouvelles molécules (nitroxydes, dithioesters, xanthates) dont la physico-chimie est mieux adaptée aux milieux dispersés aqueux (diffusion favorisée en phase aqueuse, présence de charges ioniques pour stabiliser les particules, etc.). Compte tenu des caractéristiques du procédé évoquées précédemment, la polymérisation en miniémulsion a été privilégiée car elle permet de s'affranchir des problèmes de nucléation des particules et de produire des latex stables et « vivants ». Toutefois, les travaux se poursuivent activement pour optimiser des conditions applicables à la polymérisation en émulsion plus compatibles avec les préoccupations industrielles. A noter, une étude récente encourageante montrant l'utilisation de techniques de PRC par transfert dégénératif (échange d'iode en présence d'un agent de transfert de type  $C_6F_{13}I$ ) ou réversible (selon un processus RAFT\*) dans la polymérisation en dispersion du styrène dans un milieu eau-éthanol [12]. D'ores et déjà, la PRC en milieu aqueux dispersé permet la synthèse de polymères architecturés (à blocs, greffés, en étoile) et de type amphiphile. Il est remarquable de noter que des latex fonctionnels peuvent être préparés à l'aide des techniques PRC, en particulier ceux à chevelure contrôlée suivant une approche « grafting from » ou « grafting onto ». Malgré les avancées tout à fait significatives obtenues depuis la publication des premières études, la PRC en milieu dispersé aqueux devrait continuer à s'enrichir des travaux de nombreuses équipes de recherche engagées sur le sujet, notamment en France, afin de résoudre les problèmes en suspens évoqués ci-dessus, notamment ceux liés aux mécanismes [13].

Depuis une dizaine d'années, de nombreuses réactions chimiques sont réalisées en **milieu supercritique**, en particulier la synthèse de polymères. Le dioxyde de carbone est souvent utilisé comme fluide en raison de ses propriétés (faible coût, ininflammabilité, recyclage aisé) qui en font un

solvant alternatif pertinent pour le développement durable. Beaucoup d'études fondamentales se sont consacrées à ce sujet ces dernières années, parmi lesquelles il convient de mentionner les travaux fondateurs de J.M. De Simone et de son équipe. Il a notamment été montré la possibilité de réaliser des latex en milieu  $CO_2$  liquide ou supercritique par polymérisation radicalaire, en utilisant principalement des procédés dispersion et émulsion [14-15]. La contrainte de travailler dans de tels milieux nécessite l'emploi de tensioactifs appropriés comportant une partie  $CO_2$ -phile et une partie  $CO_2$ -phobe. Il n'existe pas de tels tensioactifs commerciaux et la synthèse s'est principalement orientée vers des tensioactifs fluorés ou siliciés apportant une stabilisation stérique. C'est un domaine qui intéresse de nombreux groupes industriels en vue de la synthèse de matériaux à forte valeur ajoutée.

D'autres procédés de polymérisation en émulsion s'appuyant sur des mécanismes différents de ceux de la polymérisation radicalaire méritent aussi d'être mentionnés. On peut citer en premier lieu les travaux récents décrivant la **polymérisation catalytique d'oléfines**, en particulier de l'éthylène, en phase dispersée aqueuse à l'aide de complexes organométalliques de métaux de transition (nickel, rhodium, palladium). Les chercheurs impliqués dans ces études soulignent que les latex obtenus, préférentiellement selon un procédé miniémulsion afin accroître la stabilité colloïdale des particules, présentent une microstructure (cristallinité notamment) assez proche de celles des polymères préparés en milieu organique. Un inconvénient majeur de ces polymérisations catalytiques en émulsion réside en la perte d'activité des catalyseurs employés en présence d'eau. Toutefois, des études récentes concernant l'élaboration de nouvelles générations de catalyseurs de plus grande activité ouvrent des perspectives optimistes tant pour un développement industriel du procédé que pour la copolymérisation d'oléfines avec des comonomères polaires (acrylates, acétate et chlorure de vinyle, etc.) ou fluorés [16].

Dans ce domaine, il faut aussi souligner les études consacrées à la **polymérisation par métathèse de cyclo-oléfines (ROMP\*) en milieu dispersé aqueux**. La mise au point de complexes métallo-carbéniques hydrosolubles à base de ruthénium et de grande réactivité par l'équipe de Grubbs a ouvert des perspectives intéressantes en tant qu'amorceurs pour la réalisation de polymérisations en milieu polaire, et notamment l'obtention des polymères sous forme de latex [17]. Plusieurs travaux récents décrivent la synthèse par miniémulsion de latex de polymères à base de polynorbornène et de polymères biodégradables [18].

Enfin, la **polymérisation ionique en émulsion aqueuse** de nombreux monomères de natures très diverses (cyclosiloxanes, monomères mono- ou polyépoxydés, paraméthoxystyrène, épisulfure de propylène, cyanoacrylates, etc.) suscite toujours un certain intérêt, du moins actuellement au niveau des études fondamentales. Des efforts importants ont été consacrés tant à la mise au point de formulations adaptées aux milieux polaires qu'à la connaissance des mécanismes de polymérisation. De plus, comme déjà signalé, l'utilisation du procédé miniémulsion a largement contribué aux succès de ces polymérisations ioniques en milieu dispersé [19].

Pour terminer cette revue des procédés relatifs aux polymères en milieu dispersé, il convient d'ajouter une voie qui s'est beaucoup développée ces dernières années et qui s'inspire au départ de tout un savoir-faire des pharmaciens et des cosméticiens. Il s'agit de l'élaboration de nano- et



microparticules à partir du polymère préformé et principalement basée sur deux approches : la première regroupe diverses techniques d'**émulsification** conduisant à des dispersions très fines bien contrôlées, la seconde s'appuie sur la **physico-chimie des polymères** et de leurs solutions. De très grands progrès ont été obtenus dans les deux cas pour accéder à des dispersions de particules très fines, mais souvent de faible extrait sec, tant pour des polymères synthétiques (polyesters) que naturels (polysaccharides) à usages principalement pharmaceutiques [20]. On peut également citer la possibilité de préparer des colloïdes polymères biodégradables obtenus par **autoassemblage** de polymères amphiphiles ou de polyélectrolytes de signes opposés [21].

## Synthèse de nouvelles particules : nanoparticules, structurées, réticulées, microgels, chevelues, stimulables, composites, hybrides

Le développement de nouveaux procédés de polymérisation ainsi que l'amélioration des connaissances des mécanismes de polymérisation de nombreux monomères, y compris des monomères dits fonctionnels, ont permis l'élaboration de particules de latex de composition et de morphologie extrêmement variées. La *figure 4* illustre de manière non exhaustive quelques exemples de particules de latex présentant des structures relativement simples (obtenues à partir d'une seule phase polymère) ou beaucoup plus complexes (correspondant à l'association de deux ou plusieurs phases polymères, ou d'un polymère et d'une phase inorganique). Grâce à l'utilisation et la combinaison de nombreux protocoles de polymérisation en émulsion, de multiples morphologies ont été identifiées. On peut les obtenir avec une plus ou moins grande stabilité en jouant sur la variation de nombreux paramètres expérimentaux tels que : la solubilité des monomères dans l'eau, la nature de l'amorceur et de

l'émulsifiant, l'introduction d'un agent de transfert ou de réticulation, l'utilisation de méthodes d'addition du ou des monomères (batch, semi-continue, gradient de composition, etc.). Parallèlement, des avancées considérables ont été enregistrées pour prévoir et modéliser certaines de ces structures, et cela en dépit de la grande complexité des phénomènes impliqués de natures thermodynamique et cinétique intervenant simultanément. Des résultats probants ont été ainsi obtenus par diverses équipes, notamment celle de Sundberg [22-23], en particulier sur l'évolution cinétique des morphologies de particules constituées de deux ou même trois phases polymères. Les prévisions peuvent aujourd'hui être confrontées à l'expérience grâce à la mise en œuvre d'un arsenal extrêmement complet de techniques de caractérisation, en particulier la microscopie électronique à transmission associée à une méthode de marquage spécifique de l'une des phases polymères. Il est évident que ces structures de particules ont un rôle important sur les propriétés d'application des latex correspondant, qu'il s'agisse des propriétés mécaniques des films dérivés (effet de renfort et/ou d'amortissement), de leurs propriétés optiques (pouvoir opacifiant) ou adhésives, etc.

La **fonctionnalisation des particules de latex** est souvent la clé de leurs performances dans la plupart des applications [24] : elle permet par exemple de contrôler les interactions avec un support, des charges (pigments et fibres) ou des molécules biologiques. Le bon positionnement des groupes fonctionnels sur la surface et l'optimisation des taux sont des points particulièrement critiques, surtout si l'on tient compte des coûts élevés des monomères fonctionnels par rapport aux monomères de base. Tout cela explique les efforts importants consacrés ces vingt dernières années au contrôle le plus fin possible de la fonctionnalisation superficielle, par exemple pour l'obtention de « latex réactifs » ou réticulables dont le rôle est décisif pour l'amélioration des propriétés de revêtements à base de polymère (cohésion, résistance au solvant). A signaler notamment l'intérêt soulevé par les particules dites « chevelues », pour lesquelles de nombreux protocoles de synthèse ont été proposés. Il s'avère que les techniques de « grafting from » et de « grafting onto » sont les plus appropriées pour le contrôle de la densité de greffage de chaînes de longueur, microstructure et extrémités bien définies. Le couplage de ces techniques à la PRC semble *a priori* bien adapté, même s'il n'existe pas actuellement dans la littérature de nombreux exemples pleinement convaincants sur ce point.

Dans le domaine des **polymères stimulables**, l'élaboration de nano- et microparticules dont les propriétés colloïdales changent de manière plus ou moins brutale sous l'influence de paramètres externes (pH, température, force ionique, lumière, etc.) a aussi connu un développement considérable, ceci en vue d'utilisation dans de multiples applications : membranes à porosité contrôlable, microvannes, activation cellulaire, réactifs de diagnostic, capture et concentration de molécules biologiques, etc. On rencontre un nombre sans cesse croissant d'articles portant sur l'évaluation des propriétés physico-chimiques et colloïdales de ces dispersions, en particulier sur celles à base de dérivés du polyacrylamide (le poly N-isopropylamide notamment) [25].

Il convient de rappeler l'intérêt croissant des **nanoparticules** (c'est-à-dire dans un domaine de taille allant de 10 à 100 nm) dont le cahier des charges de plus en plus contraignant impose un contrôle très fin des techniques de polymérisation appropriées. Des résultats remarquables ont été

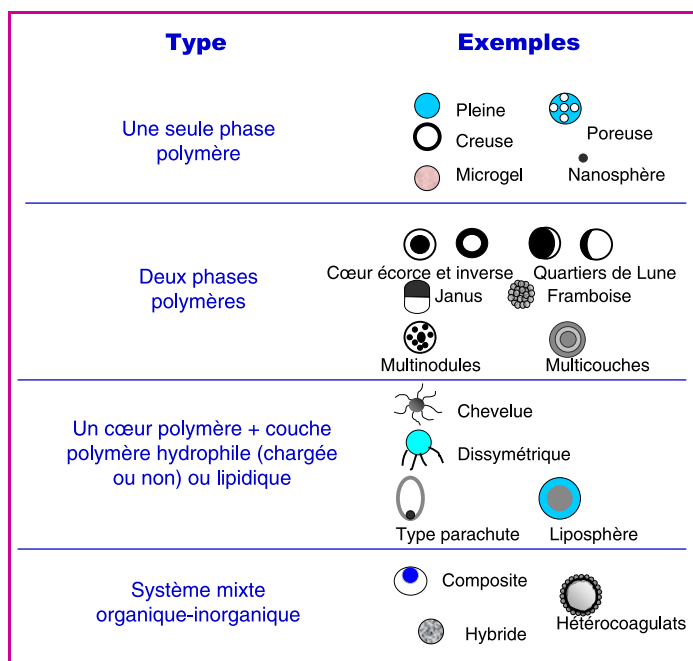


Figure 4 - Quelques exemples montrant la diversité des morphologies et structures de particules de latex (d'après [3], chap. 10).

obtenus pour la production de nanolatex fonctionnels, tant sur un plan académique qu'industriel, et apportant des propriétés innovantes par rapport aux latex conventionnels. Il importe de souligner les besoins croissants en très petites particules bien calibrées et fonctionnelles dans les **nanotechnologies**, en particulier dans les nanobiotechnologies (tests de diagnostic, vectorisation de principe actif, imagerie médicale, etc.).

Enfin, un autre domaine de la chimie colloïdale semble s'ouvrir aujourd'hui : c'est celui des **dispersions colloïdales** qui associent au sein d'une même particule des **composés organiques et inorganiques** (métaux, oxydes métalliques, silicates, carbonate de calcium etc.). En contrôlant bien les paramètres physico-chimiques et combinant les diverses techniques récentes de synthèse macromoléculaire et de « chimie douce », il est maintenant possible de réaliser des systèmes composites hybrides de tailles, morphologies et structures extrêmement variées. Les dispersions obtenues présentent des propriétés (électriques, conductrices, magnétiques, optiques) spécifiques qui n'ont pas encore été pleinement explorées.

Ces systèmes hybrides ouvrent des perspectives d'application touchant la synthèse chimique (catalyse, synthèse en milieu confiné), les matériaux (pigments, charges renforçantes, supports de catalyseurs, etc.) et le domaine biomédical (supports pour le diagnostic médical, vecteurs de principes actifs). On peut s'attendre à des développements spectaculaires ces prochaines années si l'on considère la richesse et la précision des protocoles de synthèse qui permettent de contrôler la morphologie de ces particules composites à l'échelle du micromètre avec des colloïdes inorganiques de taille contrôlée au nanomètre [26-27]. Ici également, l'utilisation de la PRC, avec un amorçage sur particules minérales, s'avère tout à fait adaptée et pleine de promesses.

A titre d'exemple, la *figure 5* illustre l'utilisation de particules magnétiques constituées généralement d'une dispersion de ferrofluides dans une matrice polymère. Il s'agit d'une méthode de **diagnostic biomédical** appelée test ELISA (« enzyme-linked immunosorbent assay ») dont le principe consiste à capturer et détecter un antigène ou un anticorps. L'emploi des particules magnétiques, dont la séparation sous l'effet d'un champ magnétique est très rapide, permet de raccourcir de manière importante les étapes de lavage et donc de réduire les temps de manipulation.

## Nouveaux systèmes stabilisants et additifs divers

La stabilisation colloïdale efficace des émulsions de polymère produites reste un souci majeur des formulateurs.

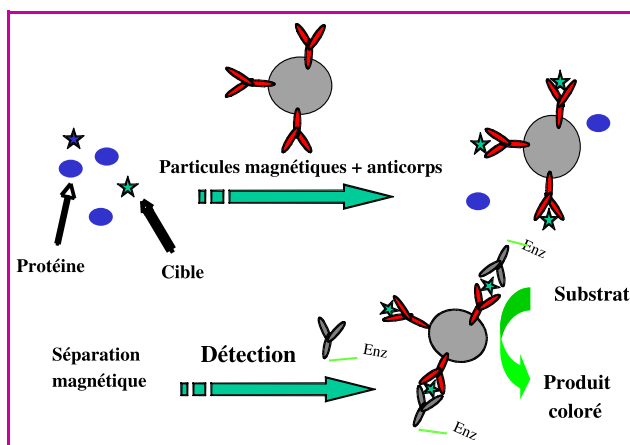


Figure 5 - Principe du test ELISA (diagnostic sérologique).

Dans cette optique, la synthèse de nouveaux systèmes stabilisants demeure un sujet d'intérêt, la recherche étant plus particulièrement orientée vers les amphiphiles de nature macromoléculaire dont l'utilisation à la place de tensioactifs de faibles masses molaires laisse espérer de s'affranchir de certains effets néfastes de ces derniers : diminution des propriétés en milieu humide des films formés à partir des latex, modification des interactions avec les molécules biologiques, éventuelle toxicité. Deux types de macromolécules ont apporté des solutions tout à fait pertinentes : d'une part les **polymères tensioactifs** ou **tensioactifs macromoléculaires**, et d'autre part, les **tensioactifs réactifs** (parmi lesquels il faut surtout considérer les **tensioactifs polymérisables** ou **surfmères**). Quelques exemples de ces molécules sont donnés dans le *tableau I*.

Si l'élaboration de copolymères à blocs ou greffés de nature amphiphile remonte à de nombreuses années, leur intérêt reste d'actualité et à cet effet, un effort important a été consacré pour mieux connaître en premier lieu leurs propriétés physico-chimiques afin de comprendre leur mode d'action en polymérisation en émulsion ou en dispersion [28]. De plus, comme déjà signalé, la PRC se révèle une méthode appropriée pour l'élaboration de copolymères amphiphiles bien définis en structure et masses molaires, notamment de copolymères présentant un bloc polyélectrolyte (polyacrylate de sodium par exemple) assurant une stabilisation électrostatique efficace des latex élaborés en leur présence [29]. D'autres voies de synthèse ont été également explorées : polymérisation en miniémulsion de mélanges de monomères de polarités très différentes, polymérisation en émulsion en présence d'un amorceur portant une chaîne polymère (PEO\*) hydrophile,

Tableau I - Exemples de tensioactifs macromoléculaires, polymérisables et d'épaississants associatifs.

PO, EO : oxyde de propylène ou d'éthylène ; R : groupement hydrophobe ; DI : di-isocyanate (d'après [4], chap. 19, 28 et 29).

Exemple	Molécule	Formule
Tensioactif macromoléculaire	Copolymère dibloc	$(PO)_n-(EO)_m$ , PS-PEO, PMMA-PEO
	Copolymère tribloc	$(PO)_n-(EO)_m-(PO)_p$
Tensioactif polymérisable (surfmère)	Méthacryloyl, undécanoyl sulfate de sodium	$CH_2=CH(CH_3COOC_{11}H_{22}SO_4)-Na^+$
	Copolymère à bloc macromonomère	$(EO)_n-(PO)_m-O-(C=O)-CH=CH_2$
Épaississant associatif	Terpolymère acrylique	$(-CH_2-C(CO_2H)-R)_x-(B)_y-(C-(E-F)_z$
	Polyuréthane oxyéthyléné hydrophobisé	$RDI-(PEO-DI)_n-R$

polymérisation de méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de polymères naturels aminés (chitosane) ou de dextrans avec le  $Ce^{4+}$  comme activateur.

Au cours de la dernière décennie, la recherche est aussi restée très créative pour la synthèse des **tensioactifs polymérisables**, l'expérience initiale acquise quant à leur utilisation en polymérisation en émulsion, parfois décevante, ayant permis une meilleure optimisation au niveau de leur structure moléculaire, réactivité en polymérisation radicalaire, masse molaire du bloc stabilisant [30]. Une palette de molécules d'une très grande variété est maintenant commercialisée par diverses petites sociétés. De nombreuses études d'envergure, notamment dans le cadre de réseaux européens rassemblant plusieurs équipes académiques et industrielles expertes, y ont été consacrées. Elles portent sur la synthèse de familles de nouvelles molécules (en faisant varier la nature de la fonction polymérisable (allylique, vinylique, maléique, méthacrylique), la nature et la longueur de la partie hydrophile, souvent de type PEO\*), sur leur utilisation en polymérisation en émulsion de mélanges styrène-acrylates, ainsi que sur l'évaluation des propriétés des films issus de ces latex. Il est clair que la fixation covalente de la partie hydrophile de ces systèmes amphiphiles à la surface des particules améliore de manière substantielle les performances des films obtenus par rapport à l'utilisation des tensioactifs moléculaires (qui sont seulement physisorbés) ou de monomères fonctionnels (qui peuvent générer parfois des espèces hydrophiles indésirables). Il faut donc s'attendre à un accroissement significatif de l'utilisation de ces tensioactifs réactifs dans les formulations industrielles.

Il convient de mentionner aussi les **épaississants associatifs**, molécules qui peuvent être préparées par exemple en fonctionnalisant des polymères hydrosolubles (de type polyacide acrylique) par des groupements hydrophobes. Un très grand nombre de structures peuvent être ainsi obtenues avec parfois des architectures complexes, et les mécanismes associatifs de ces molécules ont donné lieu à des études systématiques. Comme déjà signalé, ces produits permettent de mieux maîtriser les profils rhéologiques lorsqu'ils sont introduits dans des formulations à base de latex pour les peintures, mais ils connaissent aussi des développements dans les adhésifs, la cosmétique, l'impression jet d'encre, etc. Il s'avère que les techniques de PRC peuvent être très utiles pour la synthèse d'épaississants de structure bien définie.

## Conclusions

L'extrême variété et la grande souplesse des procédés de polymérisation en milieu hétérogène, ainsi que les progrès spectaculaires enregistrés dans le domaine de la physico-chimie des colloïdes, permettent aujourd'hui d'élaborer de nombreux matériaux polymères sous forme dispersée, avec un contrôle de plus en plus fin de la taille (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres), de la composition, de la forme et de la morphologie des particules. Il est certain que diverses thématiques évoquées ici susciteront encore de nombreuses études tant académiques qu'industrielles : c'est le cas par exemple de la PRC en milieu dispersé, de la polymérisation catalytique des oléfines, de la polymérisation ionique en milieu aqueux, ou de la micro/nanoencapsulation de particules inorganiques ou de molécules organiques actives et fragiles dans des polymères stimulables.

A côté des applications traditionnelles des latex comme liants (peinture, couchage du papier, textile, génie civil, etc.) ou comme pigments plastiques qui continueront à bénéficier de l'apport de la recherche académique, la demande reste très forte en nano- et microparticules d'une plus grande complexité. A titre d'exemple, le *tableau II* montre l'extrême diversité de ces domaines d'applications de spécialités impliquant pour les particules un cahier des charges de plus en plus exigeant, que ce soit au niveau de la nature du polymère ou de la fonctionnalité interne ou interfaciale (cas des applications en thérapie). Par ailleurs, certaines de ces dispersions constituées de particules de structure originale (chevelues, dissymétriques, multicouches, microgels, liposphères, colloïdosomes – arrangement de particules colloïdales sur des gouttelettes d'émulsion –, etc.) sont recherchées, soit comme modèles pour des études fondamentales de physique et de physico-chimie des colloïdes, soit pour constituer de nouveaux outils intéressants les nanotechnologies (microscopie à force atomique, pinces optiques, micromanipulateurs).

L'utilisation de **systèmes organisés de particules** soit en surface soit en volume est illustrée dans les figures qui suivent.

Dans le premier cas, il s'agit d'une structure bidimensionnelle de particules de latex hydrophiles et thermosensibles dont la chimie des groupes de surface a été contrôlée afin d'interagir à la fois avec le substrat (silice) et des biomolécules (*figure 6*). La structure hexagonale non compacte obtenue conduit à une augmentation de surface spécifique qui pourrait permettre d'accroître la sensibilité des tests ELISA ou ELOSA (« enzyme-linked oligo sorbent assay », *figure 7*) dans le diagnostic biomédical. Cette propriété a été déjà vérifiée sur des supports plans modifiés par le couplage chimique ou l'adsorption de conjugués oligonucléotides (fragments monobrinés d'acide nucléique) (ODN) – particules de polystyrène (ou de poly (N-isopropylacrylamide) aminés. Il a effectivement été clairement montré que l'utilisation de tels systèmes permettrait l'augmentation de la sensibilité de la détection du génome du virus de l'hépatite B par rapport à l'approche plus simple consistant à n'utiliser que des oligonucléotides fixés en surface [31].

Par ailleurs, les dimensions interparticulaires de ces structures 2D, assez proches des longueurs d'ondes UV-visible, suggèrent des applications dans le domaine des **capteurs optiques**.

L'autre exemple concerne l'autoassemblage en volume de particules magnétiques qui ont la propriété de s'organiser dans un microcanal en un réseau de colonnes distantes de plusieurs microns quand elles sont soumises à un champ magnétique perpendiculaire au canal. Cette propriété décrite dans la *figure 8* a été utilisée pour la séparation d'ADN dans des temps beaucoup plus rapides (quelques minutes) qu'avec les méthodes traditionnelles (plusieurs heures) [32].

On peut également souligner les larges potentialités offertes par les **colloïdes composites ou hybrides organo-minéraux** que la combinaison des nombreux procédés de synthèse permet d'élaborer (voir à ce sujet les récentes contributions publiées dans les actes du colloque « Preparation of polymers in dispersed and unconventional media » du dernier congrès IUPAC de juillet 2004) [33]. La possibilité de concevoir ces systèmes dispersés multifonctionnels et structurés à différentes échelles devrait ouvrir la voie à des matériaux offrant des propriétés

Tableau II - Quelques exemples d'utilisation de latex synthétiques dans des applications de spécialités (adapté et complété à partir de [3], chap. 10).

Domaine d'application	Exemple	Nature des particules (exemple)
Calibration	Étalonnage de microscopes électroniques et autres méthodes de mesures de taille Identification et comptage de lymphocytes, bactéries, virus	Particules de polystyrène isométriques
Micromanipulation de particules	Par effet électrique, diélectrique, magnétique	Particules de latex chargées Particules hybrides ou composites organique/inorganique
Enregistrement magnétique	Stockage d'information	Particules de latex chargées
Optoélectronique, lithographie	Autoassemblage de nanoparticules sur surfaces ou en volume	Particules submicroniques de polystyrène chargées
Purification et séparation	Échange ionique, extraction phase solide	Particules de latex chargées
Catalyse	Oxydation et hydrolyse de petites molécules Complexation de métaux	Particules anioniques ou cationiques de copolymères styrène-chlorométhylstyrène
Cosmétique	Shampoings, produits capillaires, vernis à ongles, produits de démaquillage	Particules filmogènes à base acrylique
Diagnostic	Immunoessais (ELISA) Imagerie RMN Laboratoire sur puces, biocapteurs Diagnostic clinique	Particules magnétiques idem Particules conductrices Particules de polystyrène
Biologie	Extraction purification et séparation : ADN, ARN, protéines, virus, bactéries Immobilisation d'enzymes	Particules hydrophiles Particules magnétiques Particules hydrophiles chargées
Thérapie	Embolisation, hémoperfusion Extracorporelle (dialyse rénale) Pathologies oculaires Vectorisation de principe actif (agents antitumoraux et anti-infectieux, etc.) Immunothérapie, vaccination Chimiothérapie Thérapie génique	Particules de polystyrène Particules poreuses (gabarit) Particules de polycaprolactone Particules de polyester  Particules de polyester Particules de polyester Particules à base de polycyanocrylates

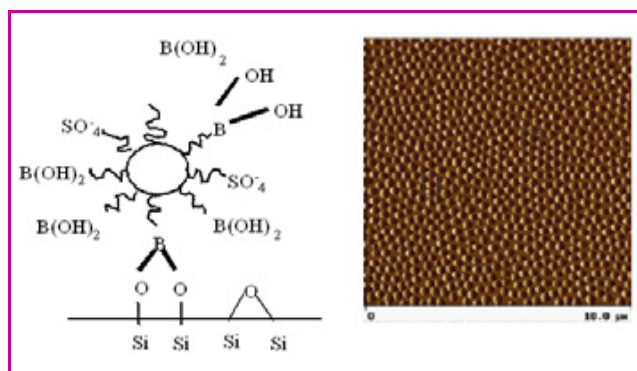


Figure 6 - Particules de poly(N-éthylméthacrylamide) fonctionnalisées chimisorbées de manière hexagonale non compacte sur support de silice (image AFM) ([4], chap. 42).

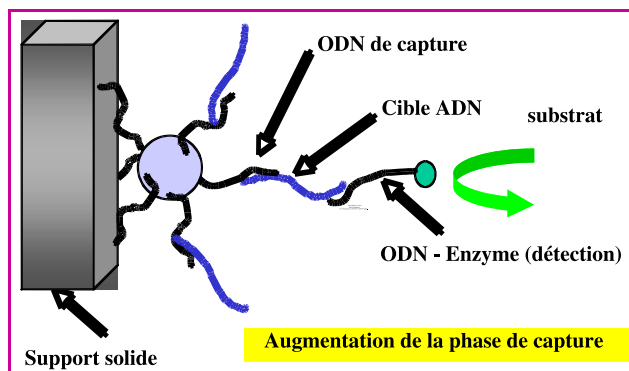


Figure 7 - Schéma de principe du test ELOSA utilisé dans le diagnostic génique (ou moléculaire).

innovantes dont l'évaluation et la modélisation devraient aussi constituer des thématiques de recherche d'intérêt.

Ce dernier exemple montre clairement, s'il en est encore besoin, que des avancées significatives dans le domaine de

ces matériaux dispersés peuvent être attendues au travers de programmes de recherche interdisciplinaires associant étroitement physiciens, chimistes, biologistes, pharmaciens, etc.



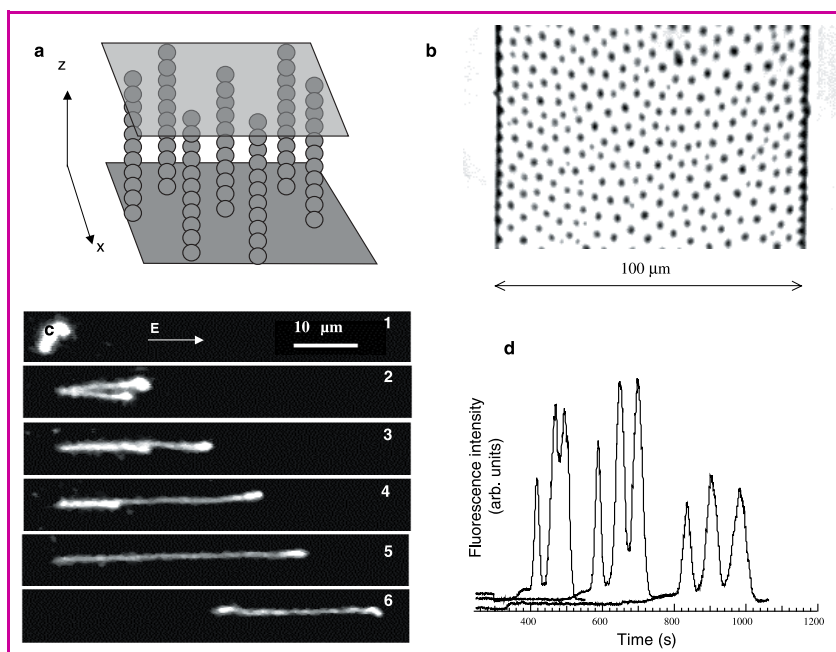


Figure 8 - Séparation d'ADN en réseaux de latex magnétiques autoassemblés en système microfluidique.

a : principe de formation des colonnes de latex magnétiques ; b : réseaux de particules (vue de dessus) ; c : désengagement au cours du temps d'une molécule d'ADN de phage T4, 166 kbp, (kilo paires de bases) d'une colonne magnétique sous l'action d'un champ électrique ; d : exemples d'électrophorogrammes de séparation d'ADN de 15, 33,5 et 48 kbp obtenus à différents champs électriques (10, 7 et 2,8 V/cm, de droite à gauche) (d'après [4], chap. 44).

## Références

- [1] Antonietti M., Tauer K., 90 years of polymer latexes and heterophase polymerization: more vital than ever, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, p. 207.
- [2] Daniel J.C., A long history with many challenges to meet in the future - Free-radical emulsion polymerization and aqueous polymer dispersions, *Colloidal polymers, synthesis and characterization*, A. Elaissari (ed), *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New-York, **2003**, *115*, p. 1.
- [3] *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*, A.M. van Herk (ed), Blackwell Publishing, Oxford, **2005**.
- [4] *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [5] Sáenz de Buruaga I.S., Arotçarena M., Armitage P.D., Gugliotta L.M., Leiza J.R., Asua J.M., On-line calorimetric control of emulsion polymerization reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, *51(11)*, p. 2781.
- [6] McKenna T., Sh'eibat Othman N., Suivi et commande de réacteurs de polymérisation en émulsion, *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [7] Tang P.L., Sudol E.D., Adams M.E., Silebi C.A., El-Aasser M.S., Miniemulsion polymerization, E.S. Daniels, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser (eds), *Polymer latexes: preparation, characterization and applications*, ACS Sym. Ser., Washington DC, **1992**, *492*, p. 72.
- [8] Landfester K., Barrère M., Polymérisation en émulsion, *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [9] Candau F., Polymerization in microemulsions, P. Kumar, K.L. Mittal (eds), *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, New-York, **1999**, p. 679.
- [10] Larpent C., Microemulsion polymerization, a way to synthesize well-defined highly functionalized nanoparticles, *Colloidal polymers, synthesis and characterization*, A. Elaissari (ed), *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2003**, *115*, p. 145.
- [11] Qiu J., Charleux B., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, p. 2083.
- [12] Charleux B., Monteiro M., Controlled radical polymerization in emulsion polymerization in chemistry and technology of emulsion polymerization, A.M. van Herk (ed), Blackwell Publishing, Oxford, **2005**.
- [13] Song J.S., Winnik M.A., Monodisperse, micron-size reactive oligomer particles by two-stage living dispersion polymerization, *Macromolecules*, **2006**, sous presse.
- [14] De Simone J.M., Maury E.E., Combes J.R., Heterogeneous polymerizations in supercritical carbon dioxide continuous phases, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1993**, *68*, p. 41.
- [15] Lacroix-Desmazes P., Polymérisation en milieu fluide supercritique, *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [16] Soula R., Novat C., Tomov A., Spitz R., Claverie J., Drujon X., Malinge J., Saudemont T., Catalytic polymerization of ethylene in emulsion, *Macromolecules*, **2001**, *34*, p. 2022.
- [17] Lynn D.M., Mohr B., Grubbs R.H., Water-soluble ruthenium alkylidenes: synthesis, characterization, and application to olefin metathesis in protic solvents, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 6601.
- [18] Heroguez V., Chemtob A., Gnanou Y., Polymérisation par métathèse de cyclo-oléfines en milieu dispersé, *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [19] Ganachaud F., Polymérisation ionique en dispersion aqueuse, *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*, J.-C. Daniel, C. Pichot (coord.), Éditions Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **2006**.
- [20] Vauthier C., Fattal E., Labarre D., From polymer chemistry and physico-chemistry to nanoparticulate drug carrier design and applications, Yaszemski M.J., Trantolo D.J., Lewandrowski K.U., Hasirci V., Altobelli D.E., Wise D.L., *Biomaterial Handbook - Advanced Applications of Basic Sciences and Bioengineering*, Marcel Dekker, New York, **2004**, p. 563.
- [21] Dautzenberg H., Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems: methodical aspects and general tendencies, *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*, R. Tsetska (ed), *Surfactants Science Series*, Marcel Dekker, **2001**, *99*, p. 743.
- [22] Sundberg D.S., Durant Y.G., Thermodynamic and kinetic aspects for particle morphology control, J.M. Asua (ed), *Recent Advances in Polymeric Dispersions*, NATO Advanced Study Institute, Kluwer Academic Publishers, **1997**, p. 177.
- [23] Stubbs J.M., Sundberg D.C., A round robin study for the characterization of latex particle morphology multiple analytical techniques to probe specific structural features, *Polymer*, **2005**, *46*, p. 1125.
- [24] Pichot C., Surface-functionalized latexes for biotechnological applications, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, *9*, p. 213.
- [25] Kawaguchi H., Temperature hydrogels microspheres, *Microspheres, Microcapsules, Vol. 1: Preparation and Chemical Applications*, R. Arshady (ed), Citus Books, **1999**, p. 237.
- [26] Bourgeat-Lami E., Organic/inorganic nanocomposite colloids, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H.S. Nalwa (ed), American Scientific Publishers, New York, **2003**, *8*, p. 305.
- [27] Castelvetro V., De Vita C., Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions, *Adv. Colloid Interf.*, **2004**, *108-109*, p. 167.
- [28] Riess G., Micellisation of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, p. 1107.
- [29] Save M., Manguian M., Chassenieux C., Charleux B., Synthesis by RAFT of amphiphilic block and comilike cationic copolymers and their use in emulsion polymerization for electrosteric stabilization of latexes, *Macromolecules*, **2005**, *38*, p. 280.
- [30] Guyot A., Tauer K., Polymerizable and polymeric surfactants, *Reactions and Synthesis in Surfactants Systems*, J. Texter (ed), *Applied Surface Science Series*, Marcel Dekker, New-York, **2001**, *100, XXVIII*, p. 547.
- [31] Delair T., Meunier F., Elaissari A., Charles M.H., Pichot C., Amino-containing cationic latex-oligodeoxyribonucleotide conjugates: Application to diagnostic test sensitivity enhancement, *Colloid Surface A*, **1999**, *153*, p. 341.
- [32] Doyle P.S., Bibette J., Bancaud A., Viovy J.L., Self-assembled magnetic matrices for DNA separation chips, *Science*, **2002**, *295*, p. 2237.
- [33] Polymer chemistry, reactions and processes, *Macromolecular Symposia*, A. Deffieux, C. Pichot, F. Candau (eds), Wiley VCH, mai **2005**, *226*.



**Christian Pichot\***

est directeur de recherches CNRS retraité.

\* 4 rue des Cèdres Bleus, 69800 Saint-Priest.  
Courriel : christian.pichot@wanadoo.fr