



HAL
open science

Encapsulation d'espèces lipophiles actives par émulsion double

Margot Stasse

► **To cite this version:**

Margot Stasse. Encapsulation d'espèces lipophiles actives par émulsion double. Autre. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0030 . tel-01780675

HAL Id: tel-01780675

<https://theses.hal.science/tel-01780675>

Submitted on 27 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

MARGOT STASSE

INGENIEUR E.N.S.C.B.P

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : POLYMERES

Encapsulation d'espèces lipophiles actives par polymérisation d'émulsions doubles

Soutenue le : 06 Mars 2018

Après avis de : Mme SAVE Maud Rapporteur
 M. PONCELET Denis Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. HEROGUEZ Valérie – Directeur de recherche, CNRS	Directrice de thèse
M. LACROIX-DESMAZES Patrick – Directeur de recherche, CNRS	Examineur
M. LECOMMANDOUX Sébastien – Professeur, INP Bordeaux	Président du jury
M. PERRIN Patrick – Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Examineur
M. PONCELET Denis – Professeur, ENITIAA Nantes	Rapporteur
Mme. SAVE Maud – Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Mme. SCHMITT Véronique – Directeur de recherche, CNRS	Directrice de thèse
Mme. RIBAUT Tiphaine – Ingénieur de recherche à Takasago E.P.L	Membre invité
Mme. ZAKRI Cécile – Professeur, Université de Bordeaux	Membre invité

« Tout vos rêves peuvent devenir réalité si vous avez le courage de les poursuivre. »

Walt Disney

Remerciements

Une thèse est avant tout un travail de recherche de 3 ans, mais aussi une aventure humaine que je n'aurais pu réaliser sans l'aide de nombreuses personnes... Ainsi, il est venu le temps de les remercier, je m'excuse d'avance si jamais quelques oublis ont été fait, ils ne l'ont pas été fait de manière fortuite.

Tout d'abord, je souhaite remercier les directeurs du CRPP et du LCPO qui se sont succédé et qui ont bien voulu m'accueillir dans leurs structures, en commençant par Philippe Richetti et Henri Cramail, pour m'avoir donnée l'opportunité d'intégrer ces deux laboratoires, et puis Cécile Zakri et Sébastien Lecommandoux qui leur ont pris leur suite à la tête des laboratoires. Merci Sébastien d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Maud Save et Denis Poncelet d'avoir accepté de remplir la charge de rapporteur de ce manuscrit, ainsi que Patrick Perrin et Patrick Lacroix-Desmazes pour leurs rôles d'examineurs.

Je souhaite, ensuite, remercier les représentants de Takasago E.P.L, Olivier Anthony et Tiphaine Ribaut, qui m'ont employé et fait confiance durant ces trois années pour développer un nouveau système de capsules qui j'espère leur sera utile... Merci à Sarah Lossignol ma correspondante des relations humaines qui a toujours été disponible pour répondre à toutes mes questions.

Je voudrais remercier mes deux encadrantes de thèse, Valérie Héroguez et Véronique Schmitt. Merci pour de m'avoir choisi pour cette thèse et merci de votre confiance durant ces trois ans (et même un peu plus). Cette thèse m'a beaucoup apportée professionnellement et personnellement, et je sais que c'est une grande partie grâce à vous. Merci pour toutes ces (plus ou moins longues) réunions qui se sont toujours passées dans la bonne humeur (et avec de la bonne nourriture). Merci de votre aide, de votre expertise scientifique durant ma thèse mais aussi pour ma recherche d'emploi...

Je souhaite maintenant remercier toutes les personnes qui sont indispensables au bon fonctionnement des laboratoires tant au niveau administratif comme Corinne Amengual, Caroline Legrand, Béatrice Dupin, Evangeline Loussini et Elisabeth Hortolland pour le CRPP et Corinne Goncalves, Claude Lepierres, Dominique Richard et Catherine Roulinat pour le LCPO. Mais beaucoup de personnes sont indispensable pour le fonctionnement technique comme Gégé le maître des analyses, Amélie Vax, Anne-Laure Wirotius, Bernadette, Loïc et Cédric pour le LCPO et Isabelle, Manu et Philippe pour l'atelier Méca, Ahmed sans qui le CRPP ne serait rien, et Eric sans qui toute l'équipe MaFiC ne serait rien pour le CRPP.

Durant ces trois années, j'ai eu le bonheur de partager le bureau de beaucoup de personnes que cela soit au LCPO ou au CRPP. Tout d'abord, je voudrais remercier les premiers qui m'ont aussi très vite intégrée à l'équipe de Valérie : Floraine, Hélène, Loïc et surtout Edgar (merci pour tous tes conseils). Bien sûr je remercie

Remerciements

aussi Mehdi et Arthur que j'ai rencontré plus tard mais qui font ou ont fait aussi parti de cette équipe, merci pour votre bonne humeur. Merci à ma grecque préférée grâce à qui j'ai amélioré mon anglais, Katarina (I will never forget you babe), merci Antoine pour tes blagues qui crois le ou non m'ont manqué dès que t'es parti et merci Manu le petit nouveau dans le bureau. Merci aux stagiaires qui ont partagé mon bureau mais surtout Chloé que j'ai accueilli avec plaisir.

Durant cette thèse, j'ai eu l'opportunité de rencontrer un très grand nombre de personnes dans mes deux laboratoires qui soient anciens ou nouveaux : Boris, Martin, Dounia, Christopher, Coralie, Michèle, Camille, JB, Antoine, Mitch, Léa, Pierre, Hélène M, Loulou, Sofiem, Quentin P, Quentin S, Etienne, Maeva, Mayte, Julien, Rafael, Kebo, Maxime, Hélène P, Artem, Romain, Alexis, Pierre, Marion, Jo, Alan, et tous les stagiaires que j'ai pu croiser... Merci à eux, pour leur bonne humeur durant les repas du midi au CRPP ou les différentes soirées. Merci à toutes les poulettes, poussinettes, poulets du CRPP, mais surtout ma comparse du début Aurélie pour avoir voulu étripper le coach avec moi. Merci Aurélie. Merci Benjamin, pour ta bonne humeur, ta disponibilité, tes aventures... Merci Elodie, ma compagne de Waze du matin. Merci ma Nadou, pour ta bonne humeur et ta disponibilité dans les bons et les mauvais moments. Bien sûr, il y en a d'autres qui se démarquent et qui sont devenus, aujourd'hui, indispensables à mon quotidien : Pauline et ton Loulou (merci pour nos repas à 4 et pour ton amitié qui m'est très chère aujourd'hui), Jérémy et Cabral (mes copains du NO qui lâchent toujours tout quand je passe), P.E (notre rencontre au 50 ans du labo est, j'en suis sûre, le début d'une grande amitié, merci pour tout...), Armand (Mon colabo chéri, te dire de ranger va me manquer et tu es devenu durant ces 3ans un vrai ami, merci), Manue (ma copine de pause et maman préférée, merci d'avoir été là), Marie-Charlotte (Merci de m'avoir réussi à voir ta vraie personnalité :p, de poser 1000 questions alors que je suis en train de te raconter une histoire, de t'être bonheur, de ta tête de mule aussi, merci pour tout) et Pauline (Oui j'ai mis ton vrai prénom car de l'eau à couler sous les ponts depuis que je t'ai connue petite stagiaire réservée et timide, ahah, et que depuis ce jour là notre amitié n'a fait que grandir, merci). Je voudrais maintenant remercier deux personnes que j'ai connu un peu avant et pendant ma thèse et qui aujourd'hui sont mes plus proches amies : Ma Laura, tu sais ce que je pense de toi et de notre amitié. Elle résistera à tout et je serais toujours là pour toutes tes aventures. Ma Melow, en plus d'être ton agenda, ta secrétaire, ta maman pendant ta thèse (ahah), grâce à nos soirées, nos conversations, notre colloc', tu es devenue pour moi une amie très chère et mon pied à terre à Paris (merci à ton chéri aussi). Merci aussi à Pow-Pow, d'avoir été là malgré, quelquefois, des fuseaux horaires complètement différents.

Je voudrais maintenant remercier les personnes qui sont ma motivation au quotidien, qui me permettent de me dépasser et de donner le meilleur de moi-même. Merci à

Remerciements

vous car tout ça n'aurait jamais pu se faire si je n'avais pas eu votre soutien : Maman, Fred, Papa, Frédérique, Corentin, BaptBapt (&Loulou), Lola, Perrine, Damien, Laureline, Zoé, Tristan et Annaëlle, Tatie bébé, et Mamoune et GP.

Merci à la famille de Jérémie et à ses amis.

Finalement, merci à Jérémie (et Kiara), depuis bientôt 7 ans tu partages ma vie, et sans ton soutien et toutes tes attentions au quotidien, je sais que rien de tout ça n'aurait été possible...

Tables des matières

Abréviations:.....	1
Introduction Générale:.....	3
Chapitre 1	11
I. L'encapsulation	14
<i>I.1. Les enjeux de l'encapsulation.....</i>	<i>14</i>
<i>I.2. Généralités sur les capsules.....</i>	<i>15</i>
<i>I.3. Différents types d'encapsulation</i>	<i>16</i>
<i>I.4. L'encapsulation de parfum.....</i>	<i>21</i>
II. Les émulsions	24
<i>II.1. Les émulsions simples</i>	<i>25</i>
II.1.1. Formulation des émulsions simples.....	25
II.1.2. Phénomènes d'instabilité présents dans les émulsions simples.....	26
<i>II.2. Les émulsions doubles/multiples.....</i>	<i>28</i>
II.2.1. Historique des émulsions doubles.....	29
II.2.2. Instabilité dans les émulsions doubles.....	34
III. Polymérisation en phase aqueuse	37
<i>III.1. Polymérisation radicalaire classique.....</i>	<i>37</i>
III.1.1. Généralités.....	37
III.1.2. Principe de la polymérisation radicalaire	38
<i>III.2. Monomères pour la polymérisation radicalaire en phase aqueuse.....</i>	<i>41</i>
<i>III.3. La copolymérisation radicalaire.....</i>	<i>46</i>
III.3.1. Généralités.....	46
III.2.1. Cas particulier de la réticulation	48
IV. Stratégie choisie – Innovation de notre système	51

V.	Références	52
Chapitre 2		63
I.	Définition du système.....	67
I.1.	<i>Huile externe H2</i>	<i>67</i>
I.2.	<i>Huile interne H1 : Mise au point de deux parfums modèles.....</i>	<i>67</i>
I.3.	<i>Tensioactifs</i>	<i>68</i>
I.4.	<i>Monomères utilisés</i>	<i>71</i>
I.5.	<i>Amorceurs de polymérisation.....</i>	<i>72</i>
II.	Formulation des émulsions.....	73
II.1.	<i>Formulation des émulsions simples.....</i>	<i>73</i>
II.2.	<i>Formulation des émulsions multiples</i>	<i>76</i>
III.	Caractérisation des émulsions.....	76
III.1.	<i>Microscopie optique.....</i>	<i>76</i>
III.2.	<i>Sens de l'émulsion</i>	<i>77</i>
III.3.	<i>Diffusion statique de la lumière.....</i>	<i>78</i>
III.4.	<i>Mesure de tensions interfaciales</i>	<i>80</i>
IV.	Protocole de polymérisation	81
IV.1.	<i>Synthèse du polymère.....</i>	<i>82</i>
IV.2.	<i>Purification du polymère obtenu.....</i>	<i>83</i>
IV.2.1.	Purification du polymère issu de la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion inverse	83
IV.2.2.	Purification du polymère issu de la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion multiple.....	83
V.	Caractérisation du polymère	84
V.1.	<i>Analyse par calorimétrie différentielle à balayage.....</i>	<i>84</i>
V.2.	<i>Analyse Thermogravimétrique.....</i>	<i>85</i>
VI.	Caractérisation des capsules	86
VI.1.	<i>Etude de la morphologie des capsules</i>	<i>86</i>

Tables des matières

<i>VI.2. Quantification du taux de parfum encapsulé.....</i>	<i>87</i>
VI.2.1. Mesure du parfum encapsulé total	87
VI.2.2. Mesure indirecte : Mesure du parfum non encapsulé.....	87
<i>VI.3. Résistance Mécanique des capsules</i>	<i>88</i>
VI.3.1. Résistance des capsules au vide.....	88
VI.3.2. Test de compression.....	88
<i>VI.4. Mesure de la fuite des capsules.....</i>	<i>89</i>
VII. Références	90

Chapitre 3: 91

I. Introduction	95
II. Formulation des émulsions simples.....	95
<i>II.1. Formulation de l'émulsion directe</i>	<i>95</i>
<i>II.2. Formulation de l'émulsion inverse.....</i>	<i>100</i>
III. Formulation et étude de l'émulsion inverse en présence des monomères	103
<i>III.1. Choix des monomères</i>	<i>104</i>
<i>III.2. Formulation de l'émulsion inverse avec les monomères.....</i>	<i>105</i>
III.2.1. Formulation avec l'amorceur ionique	105
III.2.2. Formulation avec le macroamorceur.....	112
<i>III.3. Etude interfaciale des émulsions inverses.....</i>	<i>114</i>
IV. Polymérisation de l'émulsion inverse.....	116
<i>IV.1. Polymérisation amorcée par le KPS.....</i>	<i>117</i>
IV.1.1. Polymérisation du méthacrylamide.....	117
IV.1.2. Polymérisation de la MVK.....	120
IV.1.3. Polymérisation des macromonomères d'OEGMAs.....	124
<i>IV.2. Polymérisation avec un macroamorceur.....</i>	<i>127</i>
V. Conclusion	131

VI. Références 132

Chapitre 4: 133

I. Introduction 137

II. Emulsion double : Formulation 137

II.1. Réalisation des diagrammes de faisabilité avec le parfum A..... 138

II.2. Réalisation des diagrammes de faisabilité avec le parfum B..... 146

III. Emulsion double : Importance des stabilisants et du procédé151

III.1. Etude des comportements interfaciaux 151

III.2. Etude de la formulation des émulsions doubles 155

IV. Formulation des émulsions doubles avec les monomères..... 156

IV.1. Systèmes formulés avec l'OEGMA₃₆₀..... 157

IV.2. Systèmes formulés avec le Méthacrylamide 159

V. Polymérisation des émulsions doubles sélectionnées 160

V.1. Système à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ 160

V.2. Système à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ 166

VI. Conclusion 168

VII. Références 170

Chapitre 5: 171

I. Introduction 175

II. Formulation des émulsions doubles avec les monomères et réticulants
175

II.1. Choix des agents réticulants 175

II.2. Formulation des émulsions doubles..... 176

II.2.1. Le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA..... 176

II.2.2. Le couple OEGMA₃₆₀/MbA 177

II.2.3. Le couple Méthacrylamide/TEGDA..... 178

Tables des matières

II.2.4. Le couple Méthacrylamide/MbA	178
III. Elaboration des capsules à base de Méthacrylamide	179
<i>III.1. Système Méthacrylamide/MbA.....</i>	<i>180</i>
III.1.1. Détermination du procédé de polymérisation.....	180
III.1.2. Variation du rapport $[M]/[A]$	184
<i>III.2. Système Méthacrylamide/TEGDA.....</i>	<i>185</i>
IV. Elaboration des capsules à base d'OEGMA360	187
IV.1. Système OEGMA360/TEGDA.....	188
IV.2. Système OEGMA360/MbA	191
V. Conclusion	195
VI. Références	196

Chapitre 6:197

I. Introduction	201
II. Etude de la nature des capsules	202
<i>II.1. Etude de la localisation du MIP.....</i>	<i>202</i>
<i>II.2. Détermination de la taille des capsules.....</i>	<i>206</i>
II.2.1. Capsules à base de Méthacrylamide.....	208
II.2.2. Capsules à base d'OEGMA360.....	209
<i>II.3. Morphologie des capsules.....</i>	<i>212</i>
<i>II.4. Etude préliminaire de la porosité des capsules obtenues</i>	<i>215</i>
III. Etude du taux d'encapsulation et de la libération du parfum	216
<i>III.1. Taux d'encapsulation</i>	<i>216</i>
III.1.1. Détermination du taux de parfum total de l'échantillon	216
III.1.2. Détermination du taux de parfum encapsulé dans les capsules	219
<i>III.2. Libération du parfum à l'état sec</i>	<i>224</i>
III.2.1. Libération du parfum à 20°C.....	224

Tables des matières

III.2.2. Libération du parfum à 40°C.....	229
IV. Etude des propriétés mécaniques des capsules.....	233
<i>IV.1. Impact du vide sur les capsules</i>	<i>233</i>
<i>IV.2. Impact de la pression mécanique sur les capsules.....</i>	<i>235</i>
V. Tests préliminaires dans les bases applicatives	237
VI. Conclusion.....	242
VII. Références	244
Conclusion général:.....	245
Annexes:.....	253
Résumés:.....	265

Abréviations

%TH_T : Pourcentage massique de Tergitol 15-S-12 présent dans la phase aqueuse interne exprimé par rapport à cette dernière.

%TH_{T20} : Pourcentage de Tween 20 présent dans la phase aqueuse interne

A : Amorceur

APS : Persulfate d'ammonium

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATRP : Polymérisation Radicalaire par Transfert d'atomes

CL : Réticulant

Cryo-MEB : Cryo microscopie électronique à balayage

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

EE : Espèce à encapsuler

GC : Chromatographie en phase gazeuse

H/E/H : Emulsion huile-dans-eau-dans-huile

HEMA : Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

HLB : Balance Hydrophile Lipophile

KPS : Persulfate de potassium

LBL: Layer-by-layer

LogP : Coefficient de partition en l'octanol et l'eau

M : Monomère

MbA : Méthylène-bis-Acrylamide

MEB : Microscope électronique à balayage

MIP : Myristate d'isopropyle

MMA : Méthacrylate de Méthyle

MO : Microscope optique

MVK : Méthyl vinyl cétone

NaCl : Chlorure de sodium

NIPAM : N-isopropylacrylamide

OEGMA : Méthacrylate de poly(éthylène glycol)

PEG : Poly(éthylène glycol)

PGPR : Polyricinoléate de polyglycerole

P_L : Pression de Laplace

Ppm : Partie par millions

Rpm : Tour par minute

T_{éb} : Température d'ébullition

TEGDA : Diacrylate de tetra(éthylène glycol)

T_g : Température de transition vitreuse

TH : Tensioactif hydrophile

TL : Tensioactif lipophile

UT : Ultra-Turrax

Φ_{aqueuse} : Phase aqueuse

Φ_g : Pourcentage massique de gouttelettes encapsulées dans la phase aqueuse

γ_{int} : Tension interfaciale



Introduction Générale



Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis plus de 10 ans, l'industrie du parfum subit des mutations importantes et doit faire face aux demandes des consommateurs à la recherche de sensations olfactives nouvelles et à leur persistance dans le temps qui procure une sensation de fraîcheur. Par ailleurs, l'avènement de la réglementation REACH incite les fabricants à développer de nouvelles bases de formulations exemptes de formaldéhyde, composé présentant des risques importants pour la santé des consommateurs et présent dans un grand nombre de produits cosmétiques.

La technologie la plus communément utilisée aujourd'hui est la microencapsulation de parfum dans une coque/matrice polymère. Parmi les différentes voies d'élaboration de ces capsules, celle qui nous intéresse particulièrement ici, est basée sur l'utilisation d'émulsions. L'intérêt s'est porté sur cette technique en particulier car elle permet un bon contrôle de la taille des capsules synthétisées. Les émulsions sont des mélanges métastables de deux liquides non miscibles macroscopiquement homogènes. Elles résultent de la dispersion sous la forme de gouttes de 0,1 à quelques dizaines de micromètres de l'un des liquides (appelé phase dispersée), ici le parfum, dans le second liquide (appelé phase continue). Ces émulsions sont notées phase dispersée-dans-phase continue. Pour former les capsules, les gouttes peuvent être assimilées à des réacteurs confinés. La coque polymère autour du parfum peut être formée de différentes façons. Parmi les plus connues la polymérisation radicalaire^[1] en milieu dispersé, la polymérisation interfaciale ou par séparation de phases^[2].

Ces capsules, une fois déposées sur le substrat ciblé, comme par exemple le linge, la peau ou les cheveux, constituent une réserve de parfum qui peut être libéré de façon provoquée lors de la rupture de la paroi polymère, par application d'une friction ou d'une pression sur le substrat^{[2],[3]}. Cette libération de parfum stimulée entraîne la perception d'un signal olfactif apprécié des consommateurs. La libération par diffusion est très peu usitée dans le domaine de la parfumerie.

C'est donc dans ce contexte d'évolution des capsules que s'inscrit mon travail de thèse qui a été réalisé à la demande et en collaboration avec l'entreprise TAKASAGO E.P.L. (Europe perfumery Laboratory).

En effet, les procédés de synthèse actuels ainsi que le produit fini (capsules) présentent un certain nombre de limitations. Les principales sont :

- La difficulté à polymériser dans un solvant réactif. Lors du procédé de synthèse des capsules, les monomères sont solubilisés dans les gouttelettes de parfum, or un nombre important de composés qui entrent dans la composition du parfum sont

Introduction Générale

susceptibles de réagir lors de la polymérisation des monomères menant, dans le meilleur des cas, à la formation de copolymères et pouvant aller jusqu'à inhiber la polymérisation. Ainsi, toutes les molécules de parfumerie ne peuvent pas être encapsulées par les systèmes actuels, ce qui est très contraignant pour les parfumeurs.

- Dans le cas des capsules stabilisées par des particules colloïdales, il peut être difficile de produire des émulsions stables avec certains parfums. En effet, certaines matières premières de parfumeries (alcools gras, aldéhydes, cétones...) sont susceptibles de modifier les propriétés d'adsorption de ces particules.

- Quand la stratégie d'encapsulation implique de commencer la polymérisation dans la phase huile contenant l'espèce à encapsuler, la présence de latex dans les capsules synthétisées est observée.

Le développement d'un nouveau système d'encapsulation pouvant s'affranchir de toute interaction entre les molécules de parfumerie et le procédé de polymérisation est l'objectif principal de ce projet. Cela, tout en possédant un moyen de libération de parfum innovant par rapport à ce qui est déjà proposé par TAKASAGO E.P.L. qui est la libération provoquée de parfum par rupture de la coque des capsules. Par ailleurs, afin de pouvoir être utilisées dans diverses applications, lessives, shampoings..., ces capsules doivent être stables à des pH entre 2 et 9, à des températures modulables entre 0 et 60°C et ne doivent en aucun cas contenir de composés CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique).

La stratégie que nous proposons consiste à développer un nouveau système d'encapsulation basé sur la polymérisation radicalaire de la phase interne aqueuse d'une émulsion double huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H). Cette émulsion double est le résultat de la dispersion d'une émulsion directe de parfum-dans-eau dans une phase continue huileuse qui sera, ici, une huile de parfumerie. L'avantage de la morphologie des émulsions doubles est de séparer, grâce à leur affinité chimique différente, le parfum (phase hydrophobe) de la phase polymérisable (phase hydrophile) afin de réduire autant que possible les interactions entre le parfum et la polymérisation. Pour que l'émulsion soit stable dans une large gamme de pH et de température, il a été décidé d'utiliser seulement des tensioactifs non ioniques induisant des répulsions stériques : un tensioactif hydrophile noté TH pour stabiliser l'émulsion huile-dans-eau et un tensioactif lipophile noté TL pour stabiliser l'émulsion inverse précédente dans l'huile de parfumerie (Figure 1). Dans la phase aqueuse sont présents les monomères et l'amorceur. Les molécules de parfumerie et le système de polymérisation étant présents dans 2 phases distinctes, ils ne pourront pas interagir

lors de la polymérisation. De plus, l'ajout d'un agent réticulant (CL) dans la phase aqueuse polymérisable devrait conduire, après polymérisation, à un réseau 3D qui doit permettre de contrôler la diffusion du parfum et ainsi apporter des propriétés diffusives aux capsules obtenues.

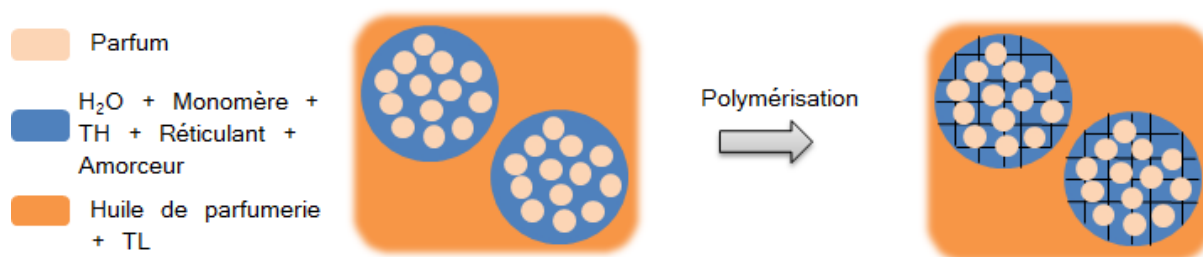


Figure 1 : Représentation graphique de la stratégie d'encapsulation envisagée dans ce travail de thèse.

Afin que le dépôt des capsules sur les supports sélectionnés soit facilité et que les capsules ne soient pas visibles à l'œil nu pour des raisons esthétiques, il a été demandé par Takasago qu'elles aient une taille d'environ une vingtaine de micromètres. Pour ce faire, il sera nécessaire d'obtenir des petites gouttelettes d'émulsions directes (parfum-dans-eau) d'environ 1 μm pour que celles-ci puissent être encapsulées par de plus grands globules d'émulsion inverse (eau-dans-huile) de la taille de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Afin d'obtenir un système pouvant encapsuler une grande variété de parfums, deux parfums modèles spécifiquement élaborés par TAKASAGO E.P.L. ont été utilisés pendant ce travail de thèse. L'un ne contenant pas de molécules pouvant interagir avec le procédé de polymérisation et l'autre, *a contrario*, ne contenant quasiment que des molécules pouvant interagir avec le procédé de polymérisation. Les molécules ont également été choisies pour leur usage courant dans les parfums de sorte que les parfums sont à la fois des modèles et sont représentatifs des parfums couramment utilisés.

Cette stratégie est très innovante mais est également complexe puisque plusieurs défis doivent être relevés pour parvenir à des capsules :

- Le recours à des émulsions doubles huile-dans-eau-dans-huile est très rare.
- Les émulsions doubles sont difficiles à formuler car elles requièrent l'utilisation de tensioactifs antagonistes qui peuvent conduire à des systèmes très peu stables.
- La polymérisation requiert l'emploi de monomères, d'amorceurs et d'agents de réticulation qui peuvent tous interagir avec le parfum mais également compromettre la fabrication ou la stabilité des émulsions doubles

Introduction Générale

- Les parfums sont des systèmes complexes et il semble *a priori* compliqué de trouver une solution suffisamment générale, compatible avec des parfums différents. Il nous faudra donc estimer la limite des capsules ou définir un ou des critères sur les parfums qui pourront être encapsulés par cette méthode.

Ce manuscrit va, à travers 6 chapitres, expliquer notre démarche progressive pour obtenir des capsules répondant au mieux au cahier des charges décrit.

Le Chapitre 1 présente les concepts généraux nécessaires pour la compréhension de ce manuscrit. Cela commence par des généralités sur l'encapsulation pour ensuite se focaliser sur l'encapsulation du parfum. Dans un deuxième temps, les émulsions ainsi que les phénomènes d'instabilités les caractérisant sont présentés. Enfin, une présentation succincte de la polymérisation et copolymérisation radicalaires en phase aqueuse fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Le Chapitre 2 expose de façon détaillée les réactifs utilisés lors de cette thèse, ainsi que les techniques expérimentales telles que les techniques d'émulsification, de caractérisation des émulsions obtenues, les protocoles de polymérisation utilisés ainsi que les techniques de caractérisation des polymères obtenus. Pour finir, quelques techniques d'analyses des caractéristiques et propriétés intrinsèques des capsules sont décrites telles que l'obtention de leur taux d'encapsulation ou encore de leur résistance mécanique.

Le Chapitre 3 correspond à l'étude des émulsions simples directes ou inverses dont nous avons eu besoin pour formuler l'émulsion double. Ainsi, dans un premier temps, le choix des tensioactifs permettant l'obtention des émulsions simples de la taille adéquate a été fait. Puis, afin de connaître le comportement des monomères choisis, les émulsions inverses sont polymérisées, ce qui permettra leur validation.

Le Chapitre 4 commence par une étude sur l'obtention d'émulsions doubles en fonction de leurs formulations. Une fois celles-ci obtenues, nous nous sommes intéressés à l'incorporation dans la phase aqueuse des monomères choisis au chapitre précédent. Puis la polymérisation de la phase aqueuse a été étudiée.

L'incorporation du CL dans le système d'émulsions doubles est décrite dans le Chapitre 5. Les émulsions doubles ont été polymérisées et les capsules obtenues étudiées. Quatre systèmes de capsules ont été sélectionnés pour une étude plus détaillée.

Introduction Générale

Enfin, dans le Chapitre 6, une étude comparative des différentes capsules obtenues est réalisée. Les morphologies, les efficacités en termes d'encapsulation et de diffusion, les propriétés mécaniques sont étudiées et comparées afin de pouvoir hiérarchiser les capsules et mettre en lumière les effets des différents monomères et du CL utilisés lors de la formulation.

Ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion qui met en exergue les résultats obtenus durant ce travail ainsi que les questions non résolues et les perspectives envisagées.

Références

- [1] E. Jahns et B. Dames, « 5596051 Microcapsules, the production and use thereof », Brevet US 5596051, janv-1997.
- [2] S. Bône, C. Vautrin, V. Barbesant, S. Truchon, I. Harrison, et C. Geffroy, « Microencapsulated fragrances in melamine formaldehyde resins », *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 65, n° 3, p. 177–181, 2011.
- [3] A. P. Esser-Kahn, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, et J. S. Moore, « Triggered Release from Polymer Capsules », *Macromolecules*, vol. 44, n° 14, p. 5539-5553, juill. 2011.



Chapitre 1 :
Etat de l'art



Chapitre 1 : Etat de l'art

Table des Matières

Chapitre 1 :	11
I. L'encapsulation	14
<i>I.1. Les enjeux de l'encapsulation.....</i>	<i>14</i>
<i>I.2. Généralités sur les capsules</i>	<i>15</i>
<i>I.3. Différents types d'encapsulation.....</i>	<i>16</i>
<i>I.4. L'encapsulation de parfum</i>	<i>21</i>
II. Les émulsions	24
<i>II.1. Les émulsions simples.....</i>	<i>25</i>
II.1.1. Formulation des émulsions simples.....	25
II.1.2. Phénomènes d'instabilité présents dans les émulsions simples	26
<i>II.2. Les émulsions doubles/multiples</i>	<i>28</i>
II.2.1. Historique des émulsions doubles	29
II.2.2. Instabilité dans les émulsions doubles	34
III. Polymérisation en phase aqueuse	37
<i>III.1. Polymérisation radicalaire classique.....</i>	<i>37</i>
III.1.1. Généralités	37
III.1.2. Principe de la polymérisation radicalaire	38
<i>III.2. Monomères pour la polymérisation radicalaire en phase aqueuse</i>	<i>41</i>
<i>III.3. La copolymérisation radicalaire</i>	<i>46</i>
III.3.1. Généralités	46
III.2.1. Cas particulier de la réticulation.....	48
IV. Stratégie choisie – Innovation de notre système	51
V. Références	52

Ce premier chapitre est écrit dans le but d'éclairer le lecteur sur les différents concepts développés tout au long de ce travail de thèse. Tout d'abord, seront exposés les grands principes de l'encapsulation puis nous nous intéresserons plus spécialement à l'encapsulation de parfum. Dans une deuxième partie, les concepts généraux des émulsions sont exposés. Les émulsions sont la clé de ce projet, elles sont indispensables à la réalisation de nos capsules et leur étude a représenté une partie importante de ce travail. Les émulsions sont des systèmes métastables dont la stabilité cinétique est très dépendante des molécules adsorbées aux interfaces et du milieu dans lequel elles sont dispersées. Afin de s'affranchir de cette métastabilité et de pouvoir varier les cinétiques de libération du parfum, nous avons choisi de polymériser les gouttes. De par l'aspect applicatif de notre projet, il a été décidé de se concentrer sur la polymérisation radicalaire en phase aqueuse. La troisième partie de ce chapitre est donc naturellement dédiée à la description des concepts de polymérisation radicalaire en phase aqueuse qui seront utiles dans la suite du manuscrit. Enfin, la dernière partie montrera en quoi notre système est innovant.

I. L'encapsulation

L'encapsulation est une science multidisciplinaire qui est en constante évolution. De nos jours, les capsules doivent être de plus en plus performantes et originales, que cela soit pour leur design mais aussi pour leur mode de libération. Dans cette partie, les enjeux de l'encapsulation, les différents modes d'encapsulation et tout particulièrement ceux dédiés à l'encapsulation de parfum ont été discutés et étudiés avec attention.

1.1. Les enjeux de l'encapsulation

Les capsules servent de petits réservoirs pour des matières actives (médicaments, parfums, arômes, colorants, pesticides, catalyseurs de réaction chimique, micro-organismes, cellules..) et sont utilisées couramment lorsque l'on souhaite^{[1],[2]} :

- Protéger l'espèce encapsulée et ainsi éviter sa détérioration.
- Masquer l'odeur, le goût de l'espèce encapsulée.
- Augmenter la durée de vie de l'espèce encapsulée.
- Contrôler la libération de l'espèce encapsulée et le lieu de celle-ci.
- Faciliter la manipulation ou le transport de l'espèce encapsulée.

Pour être performante, l'encapsulation doit répondre à quatre défis techniques. Tout d'abord, le processus de rétention de l'espèce encapsulée doit être suffisamment performant pour permettre l'utilisation des capsules dans un temps donné. Le deuxième

est la protection de l'espèce encapsulée vis-à-vis du milieu extérieur. Par ailleurs, afin de pouvoir libérer l'espèce encapsulée au bon moment et au bon endroit, les capsules doivent pouvoir s'accrocher à différents substrats. Ainsi, la déposition, le cas échéant, est un défi non négligeable à prendre en compte pour que les capsules aient l'effet escompté. Et finalement, la libération de l'espèce encapsulée au moment et à l'endroit voulus est essentielle quand on parle d'encapsulation.

1.2. Généralités sur les capsules

C'est en 1957 que les premières capsules sont apparues. Développées par la National Cash Registered Company, ces capsules devaient permettre l'élaboration de papier autocopiant sans carbone ou papier NCR (No Carbon Required)^[3]. Le principe repose sur l'encapsulation d'une huile contenant de l'encre incolore. Les capsules sont déposées sur le verso d'une feuille de papier alors que le recto des feuilles suivantes est recouvert d'un agent chimique révélateur. Ainsi, sous une pression mécanique, comme celle exercée par un stylo, les capsules se cassent ce qui permet la libération de l'encre qui se colore au contact de l'agent révélateur. Un document peut, donc, être dupliqué sans que l'utilisateur ne se salisse les mains ou sans que les autres documents soient salis, ce qui était jusque-là, impossible. Dans les années 60, des capsules thermosensibles ont commencé à voir le jour (encapsulation de cristaux liquides cholestériques par coacervation de la gélatine et de gomme d'acacia)^[4]. Ce n'est qu'au milieu des années 70 que les capsules sont apparues dans le milieu pharmaceutique^[5]. Ces capsules étaient des liposomes aussi appelées vésicules. De nos jours, les capsules sont utilisées dans beaucoup de domaines très différents comme : les industries pharmaceutiques^[6], chimiques, cosmétiques, agro-alimentaires^[7], phytosanitaires^[8], électroniques, de détergence^[9] ou encore le traitement des déchets ...^[10].

Il existe deux grandes classes de capsules décrites dans la littérature^[2]: les capsules cœur-écorce et les capsules matricielles. Parmi les capsules matricielles, on trouve les capsules polycœurs (Figure 1-1).

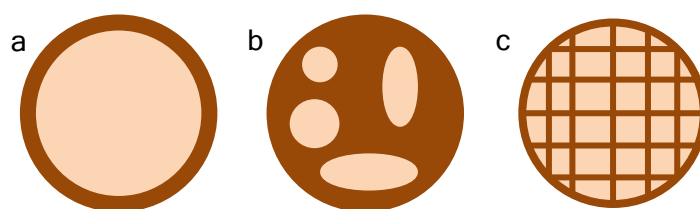


Figure 1-1 : Représentation schématique des différents types de capsules (a) capsule cœur-écorce (b) capsule polycœur (c) capsule matricielle.

Les capsules cœur-écorce possèdent un seul compartiment dans lequel peut être encapsulée l'espèce voulue. Les capsules polycores possèdent, elles, plusieurs compartiments de tailles différentes. Les capsules matricielles sont des capsules dans lesquelles l'espèce active est intégrée dans une matrice. Le type de capsules obtenues dépend surtout de la nature des composants utilisés pour les synthétiser ainsi que de la méthode de préparation.

Un des défis les plus importants est la libération de l'espèce encapsulée. Celle-ci doit avoir lieu à l'instant et à l'endroit voulus. Il existe trois voies de libération^{[1],[11]} : la rupture de la paroi ou de la matrice, leur dissolution ou la diffusion de l'espèce encapsulée à travers la paroi de la capsule ou de la matrice. La rupture peut se faire lors d'une augmentation de la pression intérieure de la capsule^[12], d'une contrainte mécanique telle qu'un frottement^[13] ou lors d'une désintégration de la paroi ou de la matrice^[14]. Pour avoir ce genre de libération, la paroi doit être cassante et suffisamment fine. La seconde voie de libération, peut avoir lieu lors d'une augmentation de la température (la paroi ou la matrice fond), par dissolution lors de l'ajout d'un nouveau solvant dans le milieu, par une hydrolyse enzymatique ou chimique^[15], etc... La troisième façon de libérer l'espèce encapsulée est sa diffusion à travers la paroi ou la matrice. Cela peut arriver si le matériau constituant les capsules est poreux ou perméable^[16].

Les capsules sont souvent définies par leur taux d'encapsulation. Celui-ci représente la quantité d'espèces encapsulées présentes à l'intérieur des capsules en comparaison avec la totalité introduite dans le système. Ce taux d'encapsulation peut être déterminé de façon indirecte en mesurant la quantité d'espèce à encapsuler présente dans la phase continue ou de manière directe en vidant les capsules formées et en mesurant la quantité d'espèce qui était à l'intérieur des capsules.

Dans notre étude, les capsules visées seront des capsules matricielles. De plus, dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons surtout aux microcapsules qui sont des capsules possédant une taille comprise entre 1 μm et 1 mm pouvant contenir entre 5 à 90%_m d'espèce encapsulée.

1.3. *Différents types d'encapsulation*

En général, afin de synthétiser des microcapsules, trois étapes sont nécessaires :

- Incorporation de l'espèce intéressante dans la future matrice ou dans ce qui constituera le cœur de la capsule par solubilisation/dispersion si l'espèce à encapsuler est liquide ou absorption/agglomération si elle est solide.

- Réalisation d'une dispersion liquide/liquide, liquide/air ou solide/air en fonction de la nature des capsules et du procédé d'encapsulation choisi.
- Obtention des microcapsules stables par un procédé chimique (polymérisations interfaciale ou en milieu dispersé), physico-chimique (coacervation, gélification...) ou physique (évaporation de solvant...).

Il existe, ainsi, un très grand nombre de méthodes utilisées dans la littérature^{[1],[2],[17]}, parmi lesquelles on trouve :

- **La technique Layer-by-Layer** (LBL ou couche par couche en français) basée sur les interactions électrostatiques d'un couple de polyélectrolytes (Figure 1-2). Une particule chargée est placée successivement dans des bains de polyélectrolytes (de charges opposées) pour former par complexation une coque polymère autour de celle-ci^[18]. Si la particule n'est pas la substance à encapsuler, elle est ensuite dissoute pour n'obtenir que la capsule. La particule, généralement solide, qui a servi de support est dite sacrificielle. Il faudra donc trouver ensuite, les moyens physico-chimiques pour perméabiliser la membrane afin d'y introduire l'espèce active puis l'imperméabiliser pour maintenir l'espèce à l'intérieur de la capsule^[19]. Ces capsules ont été initialement synthétisées grâce à des interactions électrostatiques mais aujourd'hui de plus en plus de capsules sont formulées grâce à la formation de liaisons hydrogènes dites « liaisons H »^{[20],[21]} et des gouttes liquides contenant déjà l'espèce à encapsuler peuvent être utilisées^[20].

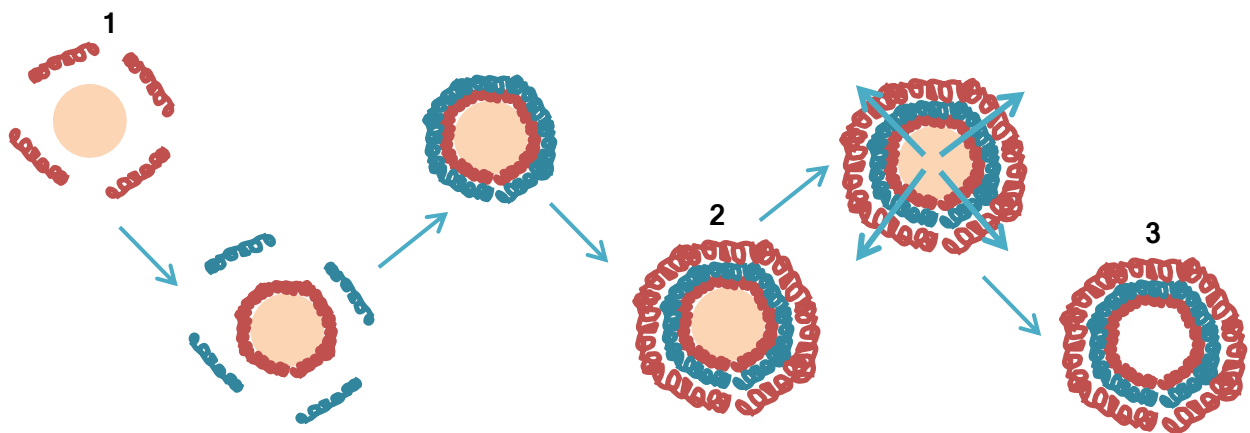


Figure 1-2 : Principe de la technique LBL. Etape 1 : dépôt d'une première couche sur la particule chargée. Etape 2 : obtention d'une multicouche après dépôts de plusieurs polyélectrolytes. Etape 3 : Dissolution de la particule chargée.

- Le procédé de **nébulisation/séchage** ou Spray-drying consiste à utiliser une émulsion de l'espèce devant être encapsulée dans une phase aqueuse contenant l'espèce formant la capsule. Cette émulsion est ensuite atomisée en la pompant dans

un disque rotatif chauffé à très haute température, ce qui provoque l'évaporation de l'eau et donc la solidification de la capsule^[22].

- L'**enrobage sur lit fluidisé** ou Spray-coating permet d'encapsuler des particules solides de manière continue. Les particules sont fluidisées par agitation pneumatique dans une chambre cylindrique et le matériau enrobant est pulvérisé sur la suspension. La paroi est solidifiée par abaissement de la température ou évaporation de solvant suivant la nature de l'enrobant utilisé^[23].

- Les microcapsules peuvent être formulées par une **expansion rapide d'un fluide supercritique**. Le fluide supercritique, maintenu à haute pression, contient l'espèce à encapsuler et le matériau devant former la paroi. Il est ensuite passé à travers une buse qui le ramène à pression atmosphérique. Le changement brutal de pression provoque la précipitation du matériau autour de l'espèce à encapsuler pour former la paroi de la capsule. Le plus souvent, le fluide supercritique utilisé est le dioxyde de carbone supercritique^{[24],[25]}.

- Le procédé du **disque tournant** permet d'obtenir des microcapsules en réalisant une suspension du matériau composant le cœur, dans un liquide contenant le matériau devant former la paroi. Cette suspension est versée sur le disque tournant dont la rotation va permettre l'enrobage du cœur par le matériau qui durcit formant ainsi la paroi^[26].

- La méthode d'**évaporation du solvant** permet également d'obtenir des microcapsules. Le plus souvent, une phase organique (contenant le solvant volatil, un polymère et l'espèce à encapsuler) est émulsionnée dans une phase continue (plus généralement de l'eau), non solvant du polymère, contenant du tensioactif. L'émulsion, une fois formée, est maintenue sous agitation pour permettre la diffusion du solvant volatil, contenu dans la phase dispersée, depuis la phase dispersée vers la phase continue. Le solvant volatil est alors éliminé par évaporation. Ce protocole provoque la précipitation du polymère et la formation de microsphères ou de microcapsules qui sont souvent très poreuses^[27].

- La **coacervation** ou **séparation de phase** est fondée sur la séparation de phase au sein d'une solution due à la désolvation d'un polymère. Deux phases sont créées : l'une riche en polymère et pauvre en solvant et l'autre pauvre en polymère et riche en solvant. Pour provoquer la désolvation du polymère, plusieurs facteurs peuvent être actionnés tels que : la température, le pH, l'addition d'électrolytes, etc... Dans le cas où l'espèce à encapsuler se trouve à l'état dispersé dans la solution, le coacervât peut complètement l'encapsuler. Un réticulant peut éventuellement être ajouté à la fin du procédé afin de rigidifier la paroi des capsules obtenues^[3].

- Les **colloïdosomes** de microcapsules sont obtenus grâce à une coagulation ou fusion de particules colloïdales formant ainsi la paroi des capsules. Une suspension aqueuse de particules de polymères est émulsifiée dans une phase organique. La vitesse d'agitation durant l'émulsification permet de contrôler la taille finale des capsules. L'émulsion obtenue est une émulsion dite de « Pickering » stabilisée par la présence de particules adsorbées à l'interface. La fusion des particules entre elles peut être réalisée par traitement thermique, addition de coagulant ou adsorption de polymères/polyélectrolytes^[28] (Figure 1-3).

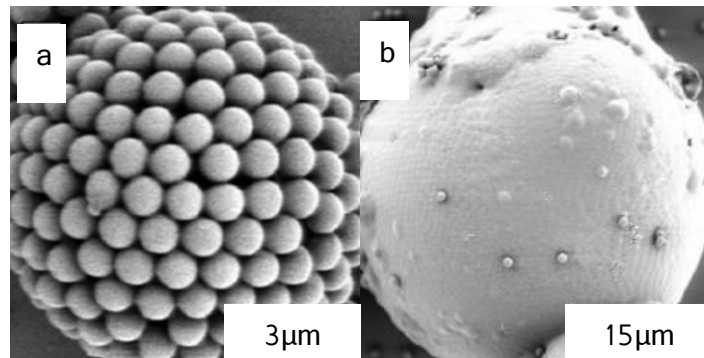


Figure 1-3 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un colloïdosome avant fusion des particules colloïdales (a) et après leur fusion (b). Adapté de [28].

- L'encapsulation par **polycondensation interfaciale** est un processus très fortement utilisé. Il peut permettre, non seulement, l'encapsulation d'espèces hydrophobes mais aussi d'espèces hydrophiles. Le procédé met en jeu un monomère hydrophile (A) et un monomère hydrophobe (B). Une émulsion d'une phase huileuse contenant le monomère B dans une phase aqueuse contenant le monomère A est réalisée (dans le cas d'encapsulation d'espèces hydrophobes) avec ou sans tensioactif. Les deux monomères se rencontrent à l'interface et réagissent entre eux pour former la « membrane primaire » (Figure 1-4). La coque autour de la goutte d'huile s'épaissit au fur et à mesure de la polymérisation^{[29],[30]}.

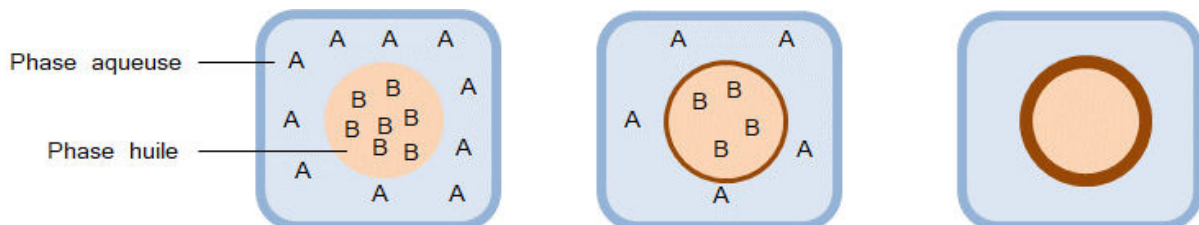


Figure 1-4 : Représentation schématique de la technique d'encapsulation par polycondensation interfaciale. Les deux monomères A et B sont, chacun, solubilisés dans une phase pour se rencontrer à l'interface et former la coque de la capsule.

- La **polymérisation en suspension aqueuse** peut être utilisée pour l'encapsulation d'espèces lipophiles mais aussi hydrophiles, bien que cela soit plus rare. La polymérisation peut être radicalaire^[31] ou ionique^[32]. La technique consiste à utiliser une émulsion directe huile-dans-eau dans laquelle les monomères, l'amorceur et l'espèce à encapsuler se trouvent dans la phase huile. La phase aqueuse, elle, contient le stabilisant de l'émulsion qu'il soit un tensioactif ou des particules dans le cas d'émulsions de Pickering. Grâce à un stimulus externe (température, UV etc...), la polymérisation est amorcée et a lieu dans la phase huile. Plus la taille des chaînes polymère augmente, plus celles-ci deviennent insolubles dans l'espèce encapsulée. Puisqu'elles sont aussi insolubles dans la phase aqueuse, le polymère précipite à l'interface et forme ainsi la coque des capsules comme le décrit schématiquement la Figure 1-5.

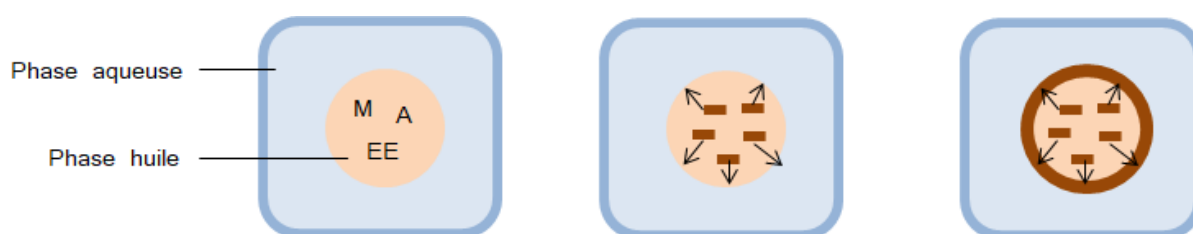


Figure 1-5 : Représentation schématique de la polymérisation en suspension pour l'encapsulation d'espèces lipophiles (M : Monomère ; A : Amorceur ; EE : Espèce à Encapsuler).

- Une des techniques d'encapsulation les plus communément utilisées est la **polymérisation en émulsion**. Cette technique est plus couramment utilisée pour l'encapsulation d'espèces lipophiles^[33]. Pour ce faire, un monomère lipophile est ajouté petit à petit dans une solution aqueuse de tensioactifs, en dessous de la CMC, et d'amorceurs conduisant à la formation de gouttelettes de monomères stabilisées par le tensioactif. Après amorçage de la polymérisation, les oligomères, insolubles en phase aqueuse, migrent dans les gouttelettes de monomères au sein desquelles a lieu la nucléation. L'espèce à encapsuler est ensuite ajoutée, elle n'est pas ou très peu soluble dans l'eau. Ainsi, elle va pénétrer dans les particules formées (Figure 1-6).

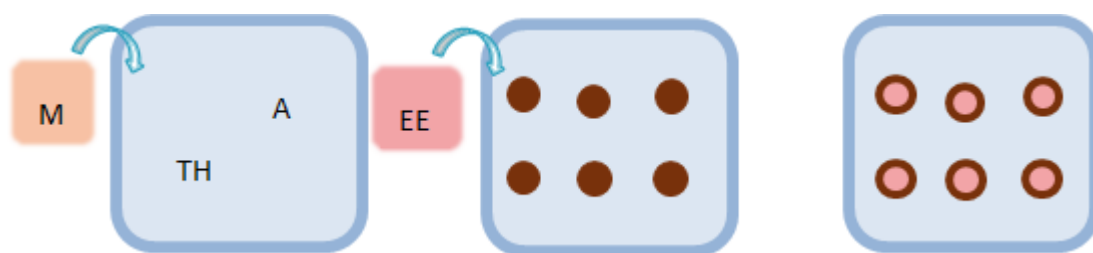


Figure 1-6 : Représentation schématique de la polymérisation en émulsion pour l'encapsulation d'espèces lipophiles (M : Monomère ; A : Amorceur ; EE : Espèce à Encapsuler ; TH : Tensioactif hydrophile).

1.4. L'encapsulation de parfum

De nos jours, l'encapsulation est un enjeu important pour les industries de parfumerie et d'arômes telles que TAKASAGO E.P.L.. En effet, l'encapsulation de parfum présente plusieurs avantages. Le premier est de contrôler sa libération dans le temps et dans l'espace. Des études de marché ont montré que les consommateurs associaient la « bonne odeur » à la propreté or une libération prolongée du parfum permettrait de conserver cette sensation de « bonne odeur » sur de longues périodes. De plus, la capsule peut protéger les molécules composant le parfum de l'oxydation qui, on le sait, en altère l'odeur. Le second avantage de l'encapsulation de parfum est de pouvoir parfumer n'importe quel substrat (peau, tissus, cheveux etc...) par un simple dépôt des capsules sur le support sans induire de réaction.

Les premières capsules de parfum sont apparues en 1991^[34] quand Whitaker a breveté un système d'encapsulation de parfum par coacervation pour l'entreprise Arcade Inc. Celles-ci étaient formulées grâce un processus de coacervation d'éthyl cellulose et de gélatine.¹ Durant ces dernières décennies, les capsules les plus répandues mais aussi les plus controversées en raison de la toxicité des sous-produits formés (formaldéhyde) durant leur production, sont produites grâce à des résines mélamine-formaldéhyde^{[9],[13],[35],[36],[37]}. Le procédé de fabrication de ces capsules est composé de trois étapes (Figure 1-7) :

¹ Tout d'abord, de l'éthyl cellulose est dispersée dans du parfum. Cette phase est ensuite émulsifiée dans une phase aqueuse contenant de la gélatine. Une fois l'émulsion réalisée, un réticulant ainsi qu'un agent induisant la coacervation sont ajoutés. Tout cela se fait à une température de 40°C. Quand le milieu est refroidi, la gélatine gélifie autour des gouttes de parfum pour former la coque.

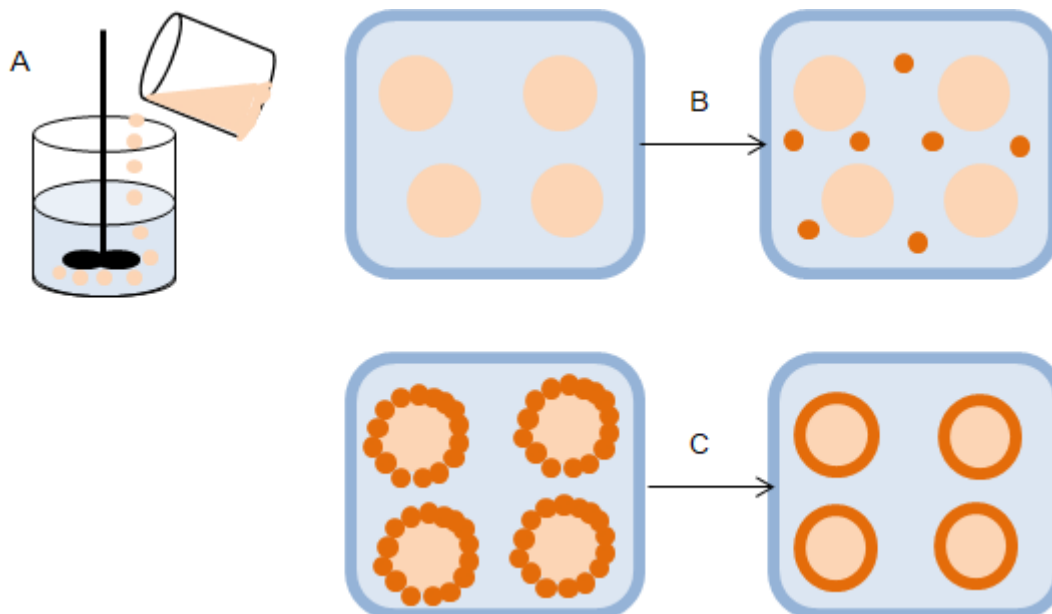


Figure 1-7 : Représentation schématique de la technique d'encapsulation par des résines mélamine-formaldéhyde. Adapté de [13].

- La première étape (Etape A dans la Figure 1-7) est la réalisation d'une émulsion de parfum, en présence de tensioactifs, dans une phase aqueuse contenant les monomères (mélamine-formaldéhyde pré-condensée, cette réaction est représentée sur la Figure 1-8).

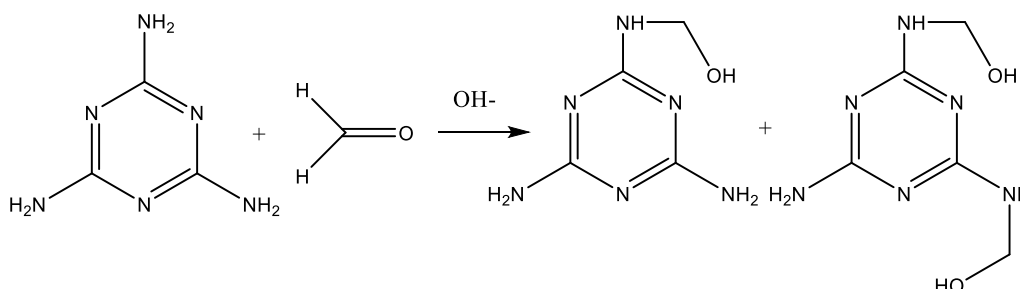
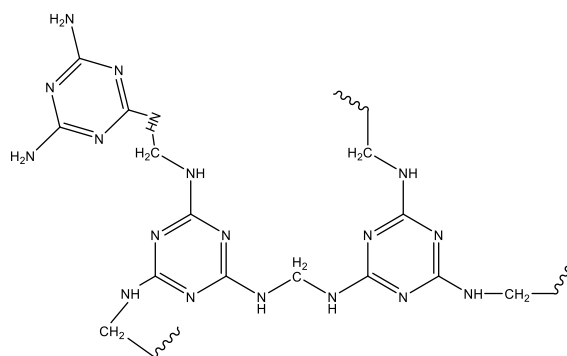


Figure 1-8 : Schéma réactionnel pour obtenir la mélamine-formaldéhyde pré-condensée.

- La deuxième étape (étape B dans la Figure 1-7) consiste à activer la polycondensation en diminuant le pH. Parallèlement, la température est abaissée afin de permettre la précipitation des oligomères formés (points orange foncé sur le schéma). Ceux-ci, n'étant plus solubles dans la phase aqueuse, viennent se placer à l'interface parfum/eau et, donc, à la surface des gouttes.



Formule Chimique 1-1 : Formule chimique de la résine de mélamine formaldéhyde.

- La dernière étape (étape C dans la Figure 1-7) consiste en une augmentation de la température du milieu réactionnel qui permet la réticulation des oligomères et donc la formation de la coque rigide des capsules.

Cette technique d'encapsulation conduit à des capsules très faciles à déposer sur différents substrats et qui libèrent le parfum par rupture de la coque (action mécanique)^[13]. Cependant, le fait qu'il reste du formaldéhyde, espèce cancérigène, dans le milieu après la synthèse est un inconvénient majeur pour l'utilisation de ces capsules dans des applications telles que la cosmétique, la détergence ou le traitement des textiles. Aussi, plusieurs pistes ont été envisagées afin d'obtenir des capsules aux performances identiques mais moins toxiques. La première a été d'amener dans le milieu des molécules capables de réagir avec le formaldéhyde, telles que de l'ammoniaque ou des urées et ses dérivées. Cette voie permet de diminuer la quantité de formaldéhyde dans le milieu et de l'amener à des concentrations de l'ordre de la cinquantaine de ppm (partie par million)^[13]. D'autres stratégies ont été mises au point comme, par exemple, la synthèse de capsules avec des résines aminoplastes faites sans formaldéhyde mais avec du glyoxal^[38], ou bien la synthèse de microcapsules hybrides ayant une paroi organique/inorganique faite en polyalcoxysilane^[39], ou encore des microcapsules dont la paroi est réalisée par polycondensation d'amines hyperbranchés^[40]. Des techniques complètement différentes ont aussi vu le jour comme des capsules de parfum réalisées par polymérisation radicalaire en suspension d'un monomère dérivé d'un anhydride et de monomères éthylénique mono et bi-fonctionnels^[31].

D'autres capsules très répandues dans l'industrie du parfum sont les capsules faites à partir d'amidon^[41], le plus souvent préparées par nébulisation (spray-drying). Celles-ci sont intéressantes pour des applications de déodorant car lorsqu'elles entrent en contact avec la transpiration, elles se dissolvent et libèrent le parfum. Cependant, elles ne peuvent pas être utilisées dans les applications en phase aqueuse en raison de leur désintégration rapide en présence d'eau.

Toutes ces technologies font partie de la liste non exhaustive des capsules utilisées dans l'industrie du parfum.

II. Les émulsions

Avant de pouvoir synthétiser nos capsules de parfum, nous nous sommes intéressées à la formulation de l'émulsion.

Une émulsion est un mélange de deux phases non miscibles, telles que l'eau (E) et l'huile (H) par exemple. Une des deux phases, appelée phase dispersée, étant dispersée dans l'autre phase, dite continue, sous forme de gouttelettes grâce à un apport d'énergie. Les émulsions sont des systèmes qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique mais dans un état métastable. Il existe plusieurs types d'émulsions :

- Les émulsions simples sont formées de gouttes liquides dispersées dans la phase continue. Il en existe deux sortes : les émulsions, constituées d'une phase huile dispersée dans une phase aqueuse, stabilisées par un tensioactif hydrophile (TH) sont dites émulsions directes et sont notées H/E et les émulsions, composées d'une phase aqueuse dispersée dans une phase huile stabilisées par un tensioactif lipophile (TL), ces dernières sont dites inverses et sont notées E/H.
- Les émulsions doubles directes (E/H/E) ou inverses (H/E/H) qui sont des dispersions de gouttelettes internes dispersées dans des globules eux-mêmes dispersés dans la phase continue.

Les interfaces des gouttes de ces systèmes sont généralement stabilisées par des agents de surface tels que des tensioactifs, des polymères, des protéines ou des particules colloïdales. Dans notre cas, les émulsions sont stabilisées par des tensioactifs stériques (Polyricinoléate de polyglycérol (PGPR) ou Tergitol 15-S-12 voir Chapitre 2).

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter les émulsions simples en expliquant les différents types d'émulsions, leurs fabrications et les diverses instabilités présentes dans ces systèmes. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons aux émulsions doubles, qui constituent la base de ce projet, en discutant leurs formulations et leurs stabilités.

II.1. Les émulsions simples

Les émulsions simples se divisent en deux catégories comme expliqué précédemment : les émulsions directes H/E, et les émulsions inverses E/H. Il existe également des cas particuliers d'émulsions composées de deux phases insolubles mais de même polarité comme des émulsions composées uniquement de phases huileuses de viscosité très différentes (huile-dans-huile H/H)^[42] ou exclusivement de phases aqueuses comme dans l'article de Balakrishnan *et al.* (eau-dans-eau - E/E)^[43]. Dans cet article, les deux phases aqueuses sont alors composées l'une de polyéthylène glycol (PEG) et l'autre de dextrane ce qui provoque une non miscibilité des deux phases entre elles. Des particules de latex sont utilisées pour stabiliser l'interface.

II.1.1. Formulation des émulsions simples

Afin d'anticiper la formation d'une émulsion donnée, la règle de Bancroft^[44] peut être un outil pratique malgré ses imperfections^[45]. Cette règle indique le sens de l'émulsion (directe ou inverse) en fonction de l'affinité préférentielle de l'agent stabilisant pour l'une des deux phases. Dans le cas des tensioactifs, c'est la solubilité pour une des deux phases qui préfigure le type d'émulsion. En d'autres termes, si le tensioactif est soluble dans la phase aqueuse, une émulsion directe sera plus facilement formulée et inversement, si le tensioactif est soluble dans la phase huile, c'est l'émulsion inverse qui sera le plus facilement obtenue (Figure 1-9).

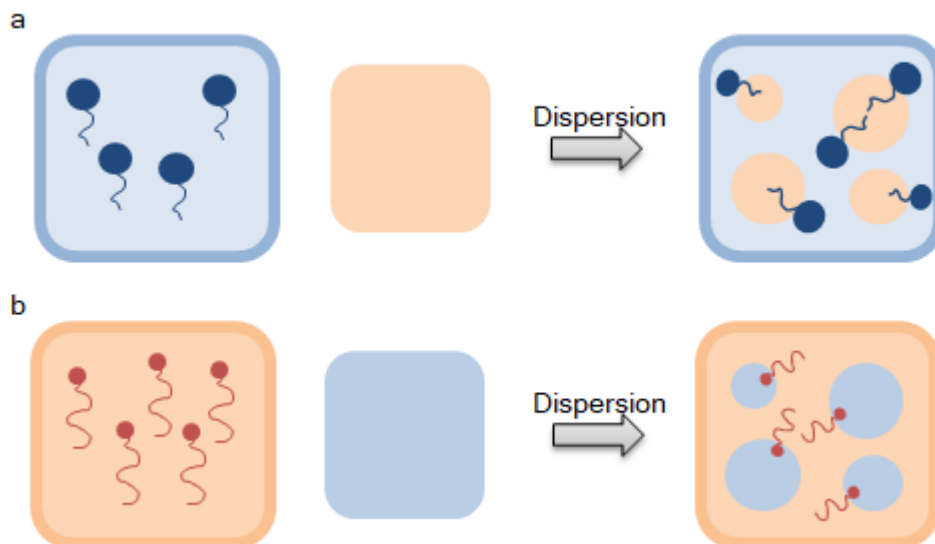



Figure 1-9 : Représentation schématique de la formation d'une émulsion directe (a) et

d'une émulsion inverse (b)  Tensioactif hydrophile  Tensioactif lipophile.

II.1.2. Phénomènes d'instabilité présents dans les émulsions simples

Les émulsions sont des systèmes métastables qui tendent à évoluer vers un état thermodynamiquement stable, qui est la séparation de phase macroscopique entre les deux fluides (cet état correspond à la minimisation de la quantité d'interface). Plusieurs phénomènes peuvent entrer en jeu pour le déphasage des émulsions. Tout d'abord, il y a des phénomènes irréversibles ou destructifs comme le mûrissement d'Ostwald et/ou la coalescence qui font évoluer les distributions de taille. Il existe aussi, des phénomènes pour lesquelles les distributions de taille de gouttes restent inchangées (pas de diminution de la quantité d'interface entre les deux phases) comme la floculation (réversible ou non selon l'énergie d'interaction), le crémage ou la sédimentation.

- Le **mûrissement d'Ostwald** est dû à la différence de pression de Laplace qui existe entre des gouttes de tailles différentes^[46]. La pression de Laplace P_L d'une goutte de rayon R est définie par l'équation (1-1) suivante :

$$P_L = 2 \frac{\gamma_{int}}{R} \quad (1-1)$$

Avec γ_{int} : la tension interfaciale entre les deux phases.

Ainsi, les gouttes de petite taille possèdent une pression de Laplace plus grande que les gouttes de plus grande taille, ce qui engendre un transfert de matière, à travers le milieu continu, des petites gouttes vers les grandes gouttes, pouvant aller jusqu'à la disparition totale des petites gouttes (Figure 1-10).

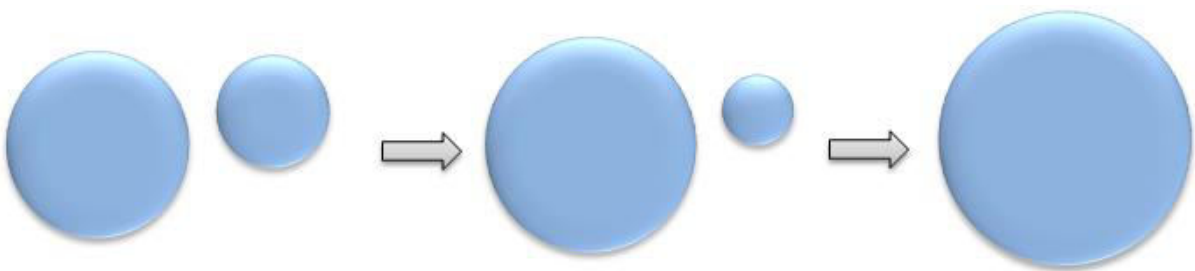


Figure 1-10 : Représentation schématique du mûrissement d'Ostwald.

Afin d'éviter ce phénomène, il est possible d'ajouter dans la phase dispersée, une espèce plus insoluble dans la phase continue. Par exemple, pour les émulsions inverses, l'ajout de sel dans la phase aqueuse va empêcher le mûrissement. Pour les émulsions directes, l'ajout d'une huile de plus grande masse molaire (alcane de longue chaîne) dans la phase huile bloque le phénomène de mûrissement. La quantité de composé plus insoluble bloquant le mûrissement à une taille de gouttes donnée

doit être telle que la pression osmotique de ce composé dans la phase dispersée devienne égale ou supérieure à la pression de Laplace de la goutte^[47].

- La **coalescence** est le second phénomène destructif pouvant avoir lieu dans les émulsions^{[48],[49]}. Ce phénomène consiste en la fusion de deux gouttes de la phase dispersée qui sont entrées en contact. Celles-ci fusionnent en raison de la rupture du film séparant les deux gouttes. Ce phénomène peut avoir lieu jusqu'au déphasage totale de l'émulsion. Il peut être décomposé en trois étapes distinctes (Figure 1-11) :

- ✓ Le *drainage* : les deux interfaces sont mises en contact par drainage du liquide séparant les deux phases. A noter que pour le cas des émulsions concentrées (fraction de phase dispersée supérieure à 64%) les gouttes sont déjà en contact avec leurs voisines.
- ✓ La *nucléation* : un trou ou un canal se forme entre les gouttes.
- ✓ La *croissance/fusion* : le trou (le canal) s'agrandit jusqu'à la fusion complète des deux gouttes. La goutte résultante relaxe vers une forme sphérique en l'absence de toute autre contrainte (qui pourrait déformer la goutte).

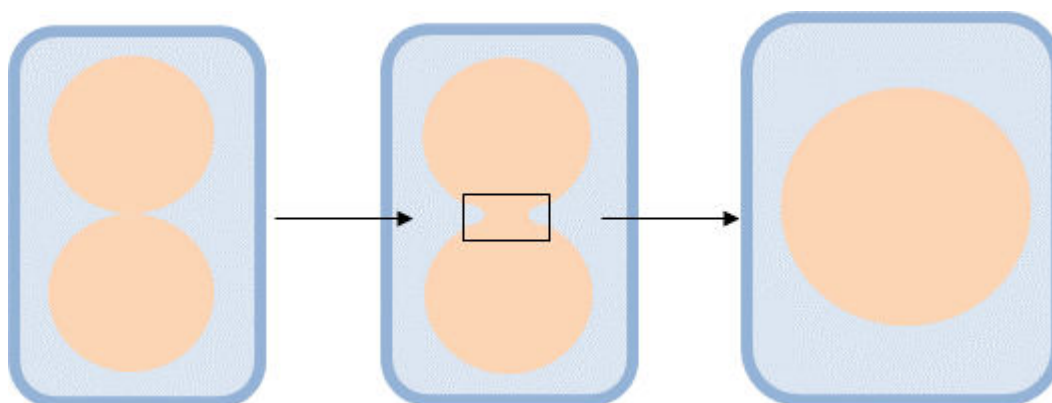


Figure 1-11 : Représentation schématique de la coalescence dans une émulsion directe.

- Le **crémage** et la **sédimentation** sont des phénomènes réversibles liés à la gravité. La différence de densité entre les phases continue et dispersée entraîne la migration de cette dernière. Le sens de la migration dépend des valeurs relatives des masses volumiques des deux phases. En d'autres termes, si l'émulsion obtenue est une émulsion directe, la phase dispersée (huile) étant généralement moins dense que la phase continue (eau), les gouttes vont migrer vers le haut, cela s'appelle le crémage. Pour une émulsion inverse, la phase dispersée (eau) est généralement plus lourde que la phase continue (huile), les gouttes vont donc migrer vers le bas, c'est-à-dire, sédimenter. Ces deux phénomènes sont représentés sur la Figure 1-12.

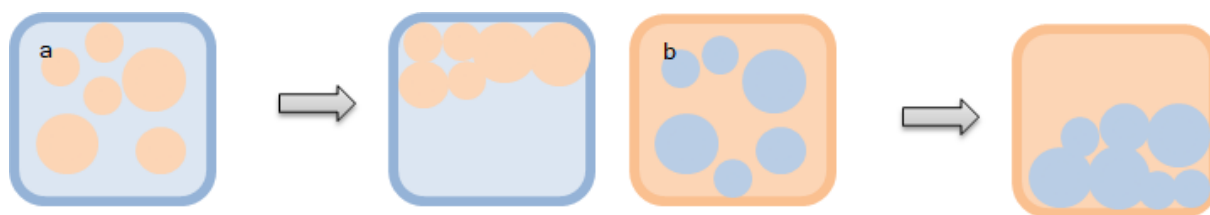


Figure 1-12 : Représentation schématique du crémage (a) et de la sédimentation (b).

- La **floculation**^[48] conduit à la formation de « floccs » ou agrégats de gouttes de phase dispersée d'une émulsion (Figure 1-13) et altère l'état de dispersion des gouttes. La floculation implique la présence d'interactions attractives entre les gouttes. Selon la portée et l'intensité des interactions entre gouttes, l'émulsion peut présenter un déphasage ou avoir l'aspect d'un gel (Figure 1-13). La réversibilité de la floculation dépend de l'énergie entre les gouttes. En effet, si la valeur de l'énergie d'attraction entre les gouttes est très supérieure à kT alors la floculation sera irréversible. Mais si celle-ci est comparable à quelques kT , la floculation est complètement réversible^[50].

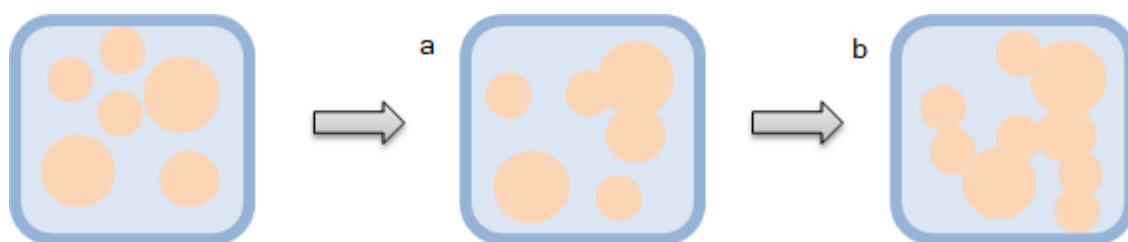


Figure 1-13 : Représentation schématique du phénomène de floculation. (a) présence de floccs et de gouttes isolées (b) formation d'un gel colloïdal à cause de l'interaction des gouttes entre-elles.

II.2. Les émulsions doubles/multiples

Comme nous l'avons vu précédemment, notre système de capsules se fonde sur la réalisation d'émulsions doubles. Le parfum étant une huile, il s'agira dans notre cas d'une émulsion huile-dans-eau-dans-huile, notée H/E/H, où les gouttelettes internes sont constituées exclusivement de parfum et l'huile composant la phase continue est un solvant de parfumerie : le myraste d'isopropyle (MIP). Par la suite, les gouttes internes seront appelées gouttelettes alors que les gouttes d'eau-dans-huile, elles, seront appelées globules. Contrairement aux émulsions étudiées dans ce travail, les émulsions doubles les plus couramment étudiées dans la littérature sont les émulsions E/H/E.

II.2.1. Historique des émulsions doubles

La découverte des émulsions doubles est attribuée à W. Seifriz^[51] en 1925, qui, durant son étude de l'inversion de phase des émulsions directes de pétrole stabilisées par de la caséine, a observé la formation de structures complexes : des émulsions doubles. Mais ce n'est que depuis une trentaine d'années qu'elles sont vraiment étudiées. Les émulsions doubles, huile-dans-eau-dans-huile, permettent l'encapsulation et la protection d'espèces lipophiles grâce à la présence d'une phase aqueuse liquide entre les phases huiles interne et externe comme représenté sur la Figure 1-14.

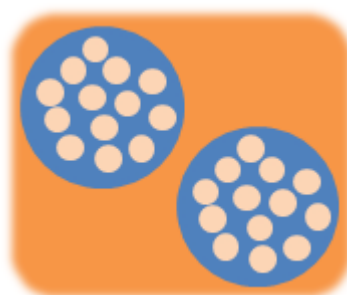


Figure 1-14 : Représentation schématique d'une émulsion double H/E/H.

Plusieurs techniques de formulation des émulsions H/E/H ont été décrites dans la littérature. La plus décrite, bien qu'elle ne permette pas le contrôle de la taille et de la composition des gouttes multiples, est l'émulsification en une seule étape. Dans ce cas, un seul tensioactif est utilisé et les deux phases huileuses interne et externe sont les mêmes. Le tensioactif hydrophile est « solubilisé » dans la phase huile et l'eau est ajoutée petit à petit. Une émulsion inverse instable est alors obtenue. Celle-ci s'inverse et durant son inversion, des gouttes d'émulsions doubles H/E/H sont obtenues^[52]. S. Sajjadi *et al.*^{[53],[54]} ont étudié les conditions optimales pour obtenir des émulsions doubles, Polyisobutène (PIB)-dans-eau-dans-PIB, par inversion de phase. Ils ont fait varier la concentration en tensioactif (Igepal 720 type nonylphényl'éther de polyoxyéthylène NPE) et la concentration en phase dispersée. Ainsi, plus les concentrations, en tensioactif hydrophile et en phase dispersée, sont grandes, plus la probabilité d'obtenir une inversion de phase menant à des émulsions doubles est importante. De plus, ils ont étudié la dynamique des gouttes au microscope optique ce qui a permis la compréhension de la formation de ces inversions de phases. Un an plus tard, ils ont démontré l'effet de la balance hydrophile-lipophile (HLB) sur la formation ou non des émulsions doubles par inversion de phase^[55]. Pour cela, ils ont utilisé trois types différents d'Igepal : Igepal co210 (NPE2; HLB= 4,6), Igepal co520 (NPE5; HLB= 10,0), et Igepal co720 (NPE12; HLB= 14,2). Les nombres 2, 5 et 12 qui suivent « NPE » indiquent le degré de polymérisation

de la chaîne polyoxyéthylène. Ainsi, ils ont montré que plus le tensioactif est hydrophobe, donc plus sa HLB est basse, plus l'inversion de phase est rapide à obtenir, et l'apparition des émulsions doubles plus rapide. M. Pradhan *et al.*^[56] ont aussi réalisé des émulsions multiples en une seule étape. Dans ce cas, le tensioactif hydrophobe a été solubilisé dans l'huile et la phase aqueuse émulsifiée grossièrement (entre 5–50%_m), pour ensuite être homogénéisée grâce à un homogénéiseur haute pression avec 4, 6 ou 8 cycles d'homogénéisation. Le but de leur étude était d'observer l'emplacement de l'huile dans leurs échantillons. Pour cela, ils ont utilisé une huile fluorescente et étudié les émulsions par microscopie confocale. De plus, ils ont utilisé des tensioactifs différents afin de connaître leurs effets sur la faisabilité des émulsions doubles. En utilisant cette méthode d'émulsification en une étape une dizaine d'années plus tard, Y. Nonomura *et al.*^[57] ont réussi à formuler des émulsions en étudiant le diagramme ternaire d'un système eau/huile/ « microbowls ». Les « microbowls » sont des particules qui ont la singularité de ne pas avoir un unique angle de contact avec les liquides de par leur forme spécifique (trou à l'intérieur) comme cela est représenté sur la Figure 1–15.

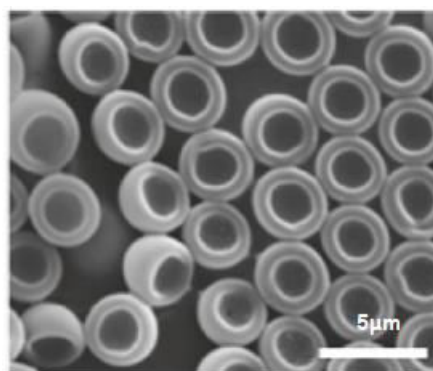


Figure 1–15 : Image de microscopie électronique à balayage des « microbowls ». Adapté de [57].

Ainsi, pour une composition spécifique de 8:32:60 (m:m:m) en microbowls:eau:dodécane, une émulsion double H/E/H peut être obtenue. Cependant, cette composition le permet seulement lorsque les particules sont dispersées dans l'huile et que l'eau est ajoutée petit à petit. De plus, les gouttes de ces émulsions ont la spécificité de ne pas être sphériques. Un exemple de fabrication d'émulsions doubles E/H/E en une étape avec un seul tensioactif peut être le travail de M. Protat *et al.*^{[58],[45],[59]} en utilisant le poly(diméthylsiloxane)-b-poly(2-(diméthylamino)ethyl methacrylate) comme stabilisant. Nous pouvons, donc, conclure que le procédé d'émulsification en une seule étape avec l'utilisation d'un seul tensioactif permet l'obtention d'émulsions doubles mais dans des zones de formulation

très restreintes. De plus, cela dépend du tensioactif utilisé ainsi que de la nature des phases considérées. Chaque système possède, donc, ses propres spécifications. Des émulsions doubles peuvent être également formulées en une seule étape avec deux tensioactifs antagonistes, chacun solubilisé dans une phase. Oh *et al.*^[60] ont étudié un système, composé pour la phase huileuse, d'1-octanol et de Span80 et d'une phase aqueuse contenant du Tween20. Leur protocole d'émulsification consiste à mélanger les deux phases ensemble à l'aide d'un barreau aimanté. Ils ont montré que l'obtention d'émulsions doubles n'était possible que si un oligomère/polymère était ajouté dans chacune des phases (Figure 1-16). Celui ajouté dans la phase aqueuse est un PEG d'une masse molaire de 18000 à 25000 g.mol⁻¹. Et celui ajouté dans la phase huile est l'hydroxypropylcellulose (HPC) d'une masse molaire de 370 g.mol⁻¹. Ces deux composés permettent de contrôler la viscosité des deux phases et ainsi la stabilité de l'émulsion double formée.

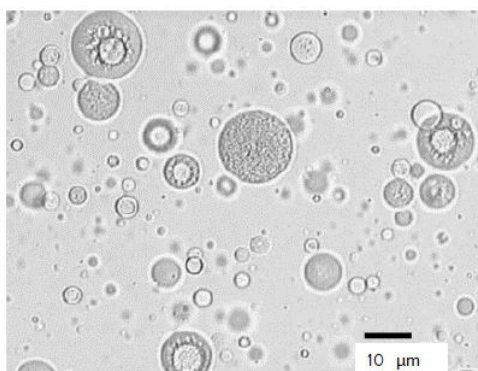


Figure 1-16 : Observation au microscope optique d'une émulsion double réalisée avec 1,4%_m de HPC dans la phase huile et 18%_m de PEG dans la phase aqueuse. Adapté de [60].

La deuxième technique d'émulsification est une émulsification en deux étapes^{[52],[61],[62],[63],[64]} qui consiste à d'abord réaliser une émulsion directe d'huile-dans-eau. Cette émulsion est ensuite utilisée comme phase dispersée pour réaliser l'émulsion multiple (Figure 1-17).

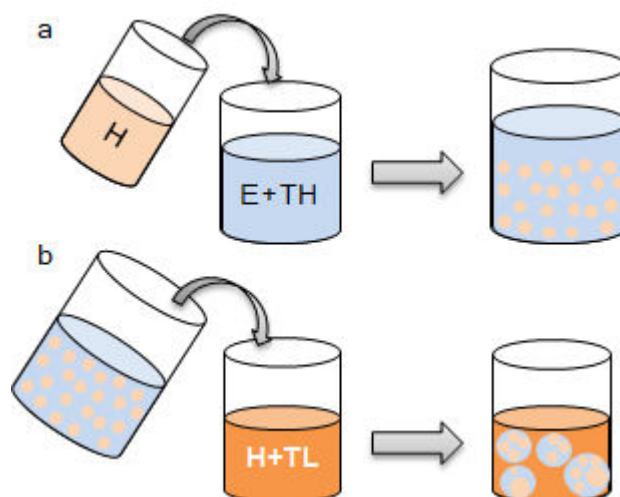


Figure 1-17 : Représentation schématique de la méthode d'émulsification en deux étapes (a) réalisation de l'émulsion directe (b) réalisation de l'émulsion double.

Cette méthode est très intéressante parce qu'elle permet un bon contrôle de la taille des globules après la deuxième émulsification. De plus, cela permet de contrôler la quantité de gouttelettes encapsulées dans les globules. Le dernier avantage de cette technique est la possibilité de formuler une émulsion double comportant une phase externe et interne différentes, ce qui n'est pas possible quand l'émulsification est réalisée en une seule étape. Ainsi, dans le cas des émulsions doubles E/H/E, Nollet *et al.*^{[62],[63]} ont cherché les conditions à appliquer lors de la seconde étape d'émulsification pour conserver un taux d'encapsulation élevée. Ce taux chute si la vitesse de cisaillement est élevée et si l'écoulement est turbulent. Plusieurs systèmes d'émulsions doubles H/E/H formulées grâce à un procédé d'émulsification en deux étapes ont été décrits dans la littérature. Dans la majorité des cas, le tensioactif lipophile utilisé, permettant la formulation de grands globules d'émulsions inverses, est le PGPR. Suivant les applications visées, le tensioactif hydrophile change. Pour des applications alimentaires, le caséinate de sodium est souvent utilisé. On peut par exemple citer les articles de O' Dwyer *et al.*^{[65],[66]}. Leurs études portaient sur la limitation de l'oxydation des huiles riches en oméga 3 durant le stockage. Ainsi, le fait d'encapsuler ces huiles dans la phase aqueuse intermédiaire permettait de limiter l'oxydation, cette phase aqueuse intermédiaire forme donc une barrière qui les protège. De plus, ils ont aussi étudié l'effet d'extrait de thé vert (propriétés anti-oxydantes) dans la phase aqueuse pour augmenter le temps de stockage. E. Jiménez-Martín *et al.*^[67] ont également utilisé le caséinate de sodium et le PGPR pour réaliser et comparer l'encapsulation d'huile de morue dans des microcapsules multicouches ou dans des émulsions doubles H/E/H séchées. Ils ont formulé des émulsions doubles huile de morue-dans-eau-dans-huile d'olive. L'émulsion double obtenue est ensuite

séchée par pulvérisation pour obtenir des capsules sèches. Les microcapsules multicouches obtenues sont beaucoup plus stables et plus efficaces en termes d'encapsulation que celles obtenues lors du procédé d'émulsions doubles car elles permettent l'encapsulation d'une concentration plus élevée d'huile de morue. De plus, elles sont plus stables vis-à-vis de l'oxydation que celles produites par émulsion double. R. Bernewitz *et al.*^[68] ont réalisé des émulsions multiples en utilisant comme TL le PGPR et comme TH le Tween20 (Polysorbate 20). En plus du Tween20 (1%_m), ils ont solubilisé dans la phase aqueuse du sirop de glucose (15%_m) et de la pectine (2%_m) afin d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse. Cette stratégie a permis de faciliter la formulation de l'émulsion double et d'augmenter sa stabilité. L'émulsion finale est composée de 25%_m d'huile de morue, 25%_m de phase aqueuse et 50%_m d'huile d'olive (Figure 1-18).

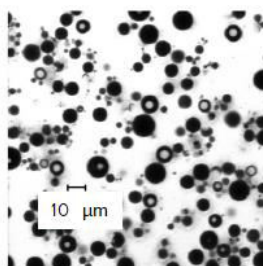


Figure 1-18 : Observation au microscope optique de l'émulsion double huile de morue-dans-eau-dans-huile d'olive. Adaptée de [68].

Pour des applications médicales comme la libération d'hydrocortisone sur la peau, C. Laugel *et al.*^[69] ont utilisé comme TH un copolymère d'oxyde d'éthylène et de d'oxyde de propylène dont la HLB est de 22 et comme TL un acide gras de glycérol sorbitan dont la HLB est de 4,6. Ainsi, ils ont réussi à montrer que comparées aux émulsions inverses eau-dans-huile, les émulsions doubles H/E/H permettaient une libération de l'hydrocortisone plus étalée dans le temps que les émulsions inverses car l'hydrocortisone reste dans le derme et l'épiderme et ne pénètre plus en profondeur dans la peau.

Un autre moyen très utilisé dans la littérature pour la formulation des émulsions doubles^{[70],[71],[72],[73]} est la microfluidique. Cette technique permet d'avoir le même nombre de gouttelettes dans chaque globule d'émulsions doubles, et cela de manière très précise grâce au dispositif représenté sur la Figure 1-19^[70]:

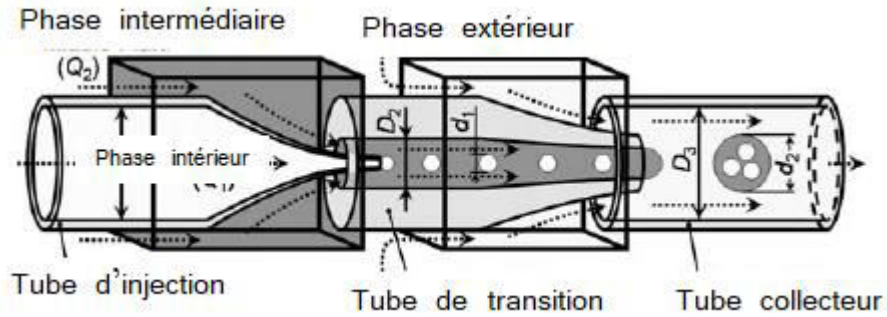


Figure 1-19 : Dispositif de microfluidique pour l'obtention d'émulsions multiples. Adapté de [70].

Cependant, cette technique n'est pas applicable dans notre cas en raison des coûts que cela engendrerait et du faible rendement de gouttes. Ce procédé ne sera donc pas plus développé dans ce manuscrit.

Ainsi, nous avons vu que très peu d'exemples d'émulsions double huile-dans-eau-dans-huile sont reportés dans la littérature comparés aux émulsions doubles eau-dans-huile-dans-eau pour lesquels de nombreuses références peuvent être citées (Figure 1-20) [61],[62],[74],[75],[76],[77],[78],[79].

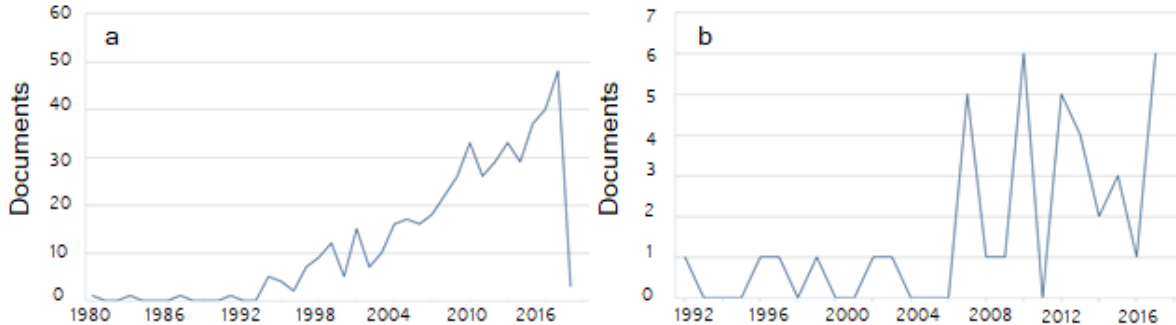


Figure 1-20 : Représentation graphique du nombre de publications traitant d'émulsions doubles de type (a) E/H/E et (b) H/E/H. source www.scopus.com en utilisant comme mots clés « W/O/W double emulsion » et « O/W/O double emulsion » respectivement.

II.2.2. Instabilité dans les émulsions doubles

Tout comme dans les émulsions simples, il existe plusieurs types d'instabilités dans les émulsions doubles. Les plus fréquentes sont le mûrissement et la coalescence. De plus, à cause de l'utilisation de deux tensioactifs antagonistes, des échanges peuvent avoir lieu au niveau des interfaces ce qui peut contribuer à déstabiliser l'émulsion formée comme représenté sur la Figure 1-21.

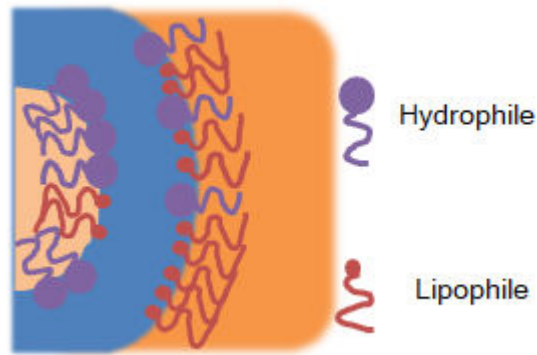


Figure 1-21 : Représentation de l'échange entre les tensioactifs et de la mixité des interfaces d'une émulsion double H/E/H.

Le mûrissement d'Ostwald (Figure 1-22 (a)) intervient essentiellement entre les gouttelettes et la phase externe. Le mûrissement de composition va intervenir lorsque les deux phases, externe et interne, ont des compositions différentes. Ce phénomène conduit à terme à l'équilibre des compositions (Figure 1-22 (b)).

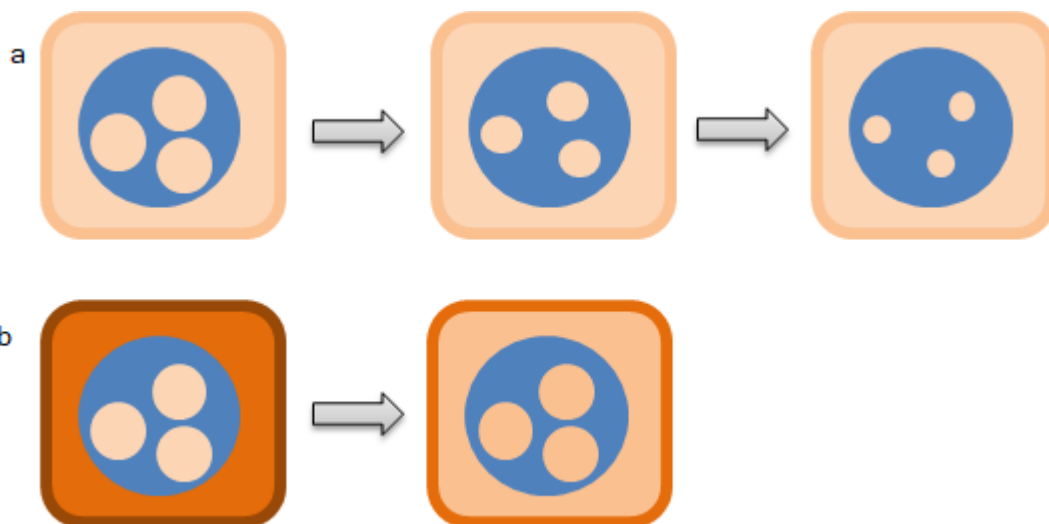


Figure 1-22 : Phénomènes de mûrissement dans les émulsions doubles H/E/H (a) mûrissement d'Ostwald (b) mûrissement de composition.

Le phénomène de coalescence est plus complexe que dans les émulsions simples car il peut intervenir de plusieurs manières^{[53],[78],[80],[81],[82]}. Le premier phénomène pouvant avoir lieu est une coalescence entre les globules, entraînant une augmentation de leur taille (Figure 1-23). Notons que ce mécanisme n'altère pas l'encapsulation.

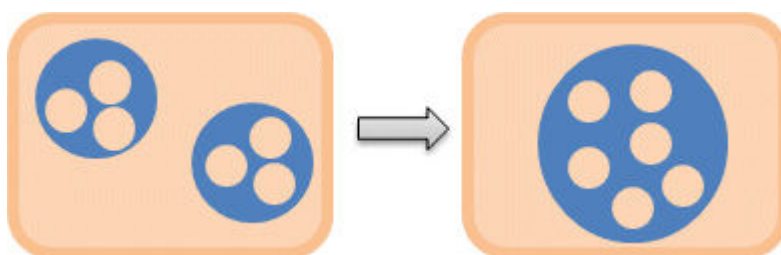


Figure 1-23 : Représentation schématique de la coalescence entre globules.

Le deuxième type de coalescence est la coalescence entre les gouttelettes à l'intérieur des globules (Figure 1-24). Cela conduit à une distribution en taille des gouttelettes plus hétérogène mais ne conduit pas à une réduction de l'encapsulation.

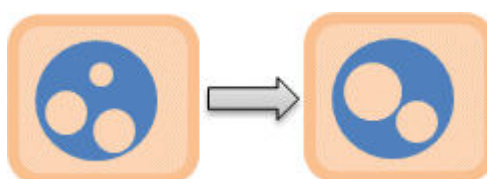


Figure 1-24 : Représentation schématique de la coalescence entre gouttelettes.

Le troisième type de coalescence est la coalescence entre une gouttelette et un globule. Ce phénomène permet la mise en contact des phases interne et externe (Figure 1-25).

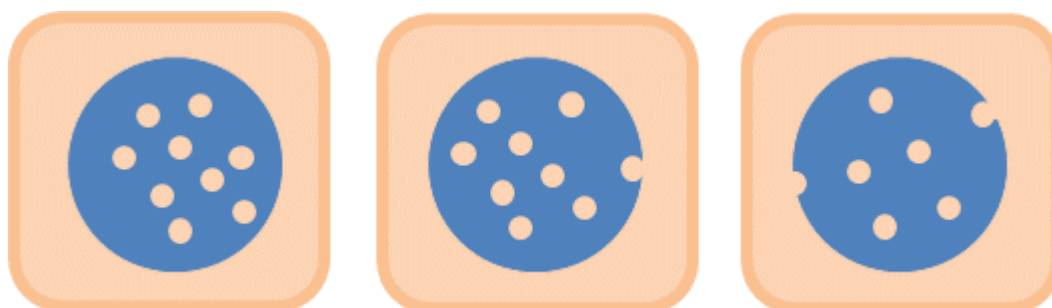


Figure 1-25 : Représentation schématique de la coalescence des gouttelettes avec le globule.

Cette coalescence peut être exacerbée en ajoutant un excès de tensioactif hydrophile dans la phase continue d'une émulsion E/H/E^[63].

Enfin, un autre phénomène peut perturber la composition des émulsions doubles, cela a lieu quand la pression osmotique à l'intérieur des gouttelettes est plus faible ou plus élevée que dans la phase externe. Pour ré-équilibrer les pressions, une réduction ou un gonflement des gouttelettes a lieu (Figure 1-26 et Figure 1-27).



Figure 1-26 : Représentation schématique de la réduction ou du gonflement des gouttelettes.

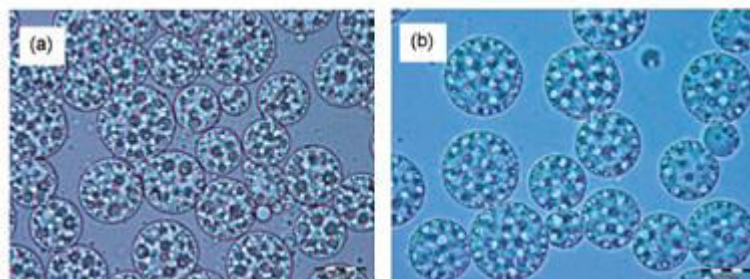


Figure 1-27 : Observation au microscope optique du gonflement des gouttelettes. Adapté de [83].

Cependant, dans notre cas, seules les instabilités survenant sur le court terme auront des conséquences. En effet, la polymérisation de la phase aqueuse intermédiaire permet de figer le système très rapidement et, ainsi, éviter que ces phénomènes d'instabilités sur le long terme ne viennent dégrader les émulsions doubles.

III. Polymérisation en phase aqueuse

La troisième partie de ce chapitre présente le processus nous permettant de former le réseau polymère 3D qui va servir de frein à la migration du parfum dans la phase huile externe : la polymérisation en phase aqueuse. La polymérisation qui nous intéresse ici est la polymérisation radicalaire classique ou conventionnelle. En effet, simple à mettre en œuvre et peu coûteuse, elle est la candidate idéale pour une valorisation industrielle. Après quelques généralités, les principes de base de la polymérisation radicalaire seront rappelés. Puis les monomères polymérisables par voie radicalaire en phase aqueuse seront répertoriés avant d'aborder la copolymérisation de deux monomères et la prédiction de leurs compositions pour finalement conclure par la réticulation des polymères en phase aqueuse.

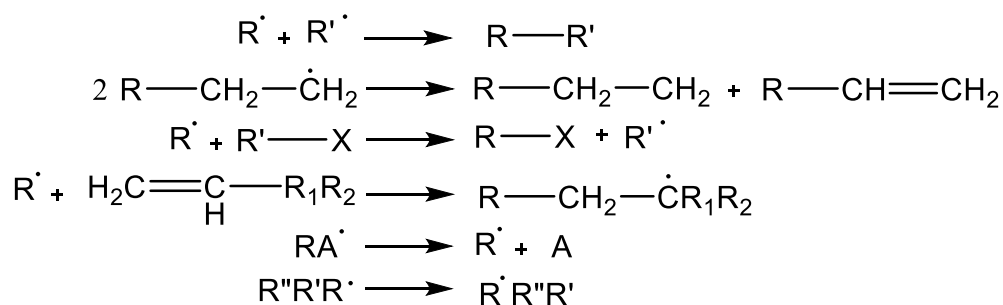
III.1. Polymérisation radicalaire classique

III.1.1. Généralités

Les radicaux libres sont le plus souvent issus de la rupture homolytique de liaisons covalentes. Les générateurs les plus utilisés sont activables thermiquement, ce sont des peroxydes, des hydroperoxydes et des azoïques. Lorsque le milieu de polymérisation requiert l'hydrosolubilité de l'amorceur, des peroxydes minéraux et des

azoïques hydrosolubles sont utilisés. Des réactions à faible énergie d'activation comme les oxydo-réductions sont utilisées lorsque la polymérisation ne peut avoir lieu à haute température.

Les radicaux libres donnent lieu à six réactions principales : la combinaison, la dismutation, l'arrachement, l'addition, la fragmentation et le réarrangement. Celles-ci sont représentées dans le même ordre sur l'Equation Chimique 1-1. Chacune de ces réactions peut intervenir lors du processus de polymérisation.



Equation Chimique 1-1 : Réactions typiques des radicaux.

Les radicaux ont une durée de vie très courte (de l'ordre de la seconde) liée à leur grande réactivité. Cette stabilité dépend de leurs substitutions. En effet, plus un radical sera substitué, plus il sera stable. Ainsi, un radical primaire réagira plus vite qu'un radical secondaire qui réagira lui-même plus vite qu'un radical tertiaire.

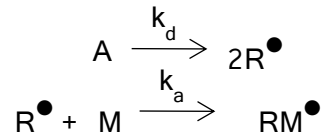
III.1.2. Principe de la polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est un processus de réaction en chaîne dont l'espèce active est un radical. Celui-ci étant porté par l'unité terminale d'une chaîne en croissance, il permet d'ajouter successivement des molécules monomères pour former la chaîne polymère. Cette réaction comporte 3 étapes importantes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

L'étape d'amorçage est l'étape-clé de la polymérisation car elle permet la génération des radicaux et, ainsi, la possibilité d'amorcer la polymérisation. Plusieurs types d'amorçages sont possibles. Ceux-ci dépendent du type d'amorceur utilisé :

- Les amorceurs thermiques, qui se décomposent pour donner des radicaux grâce à l'augmentation de la température, par exemple : persulfate de potassium (KPS) ou azo-amorceur^[84].
- Les amorceurs photochimiques, générant des radicaux sous l'action d'un rayonnement lumineux ou UV^[85].
- Les amorceurs redox, pour lesquels la génération des radicaux résulte d'une réaction d'oxydo-réduction^{[86],[87],[88]}.

Quel que soit le type d'amorçage, celui-ci comporte deux étapes. La première permet de générer les radicaux libres et, la deuxième est l'addition de ce radical sur le monomère. Dans notre cas, la décomposition de l'amorceur se fera toujours par rupture homolytique d'une liaison covalente car nous utiliserons l'amorçage thermique qui se schématise par :



Equation Chimique 1-2 : Equations chimiques des deux étapes de l'amorçage.

où k_d est le coefficient de dissociation de l'amorceur A qui forme le radical primaire R^\bullet , et k_a le coefficient d'amorçage du polymère $k_a \gg k_d$. Les équations de vitesses de ces deux réactions sont^[89] :

$$v_d = - \frac{d[A]}{dt} = k_d[A] \quad (1-2)$$

et

$$v_a = \frac{d[RM^\bullet]}{dt} = k_a[M]x[R^\bullet] \quad (1-3)$$

où [A] et [M] sont respectivement la concentration en amorceur et en monomère à un temps donné t et $[R^\bullet]$ la concentration en radicaux.

Comme l'étape la plus lente est la décomposition thermique de l'amorceur, elle est, donc, l'étape limitante. Ainsi, l'équation de vitesse de l'amorçage s'écrit^[89] :

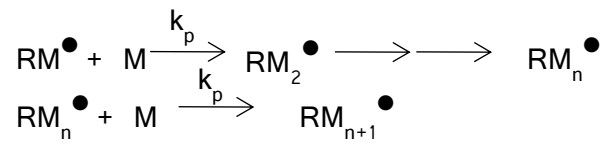
$$v_a = \frac{d[RM^\bullet]}{dt} = f v_d = 2f k_d[A] \quad (1-4)^2$$

où f est le facteur d'efficacité de l'amorçage qui représente la proportion d'amorceur qui participe effectivement à la réaction d'amorçage. En effet, comme les radicaux sont relativement proches les uns des autres au moment de leur apparition, une partie non négligeable ne participe pas à l'amorçage des chaînes polymères.

La seconde étape de la polymérisation est la propagation (Equation Chimique 1-3) durant laquelle le centre actif RM^\bullet réagit de nouveau sur un monomère et ainsi de suite. Cette réaction peut avoir lieu jusqu'à consommation totale du monomère si on

² Le facteur 2 prend en compte la formation simultanée de 2 radicaux R^\bullet par décomposition de la molécule A.

omet toutes les réactions secondaires pouvant mettre un terme à la croissance de la chaîne polymère :



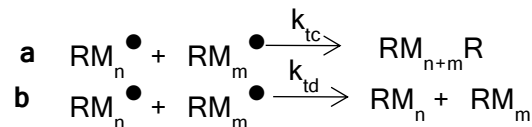
Equation Chimique 1-3 : Equations chimiques de l'étape de propagation

Comme k_p ne dépend pas du degré de polymérisation, la vitesse de propagation a comme définition^[89] :

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [RM_n^\bullet] \quad (1-5)$$

avec $[RM_n^\bullet]$ la concentration totale des chaînes en croissance ou radicaux actifs à un temps t .

La dernière étape de cette polymérisation est l'étape de terminaison qui peut se produire par recombinaison ou dismutation (Equation Chimique 1-4). L'étape de terminaison dépend essentiellement du monomère utilisé et de l'accessibilité des sites radicalaires (encombrement stérique).



Equation Chimique 1-4 : Equations chimiques des deux étapes de terminaison possibles (a) recombinaison (b) dismutation.

La vitesse de terminaison s'écrit de la manière suivante^[89] :

$$v_t = - \frac{d[RM_n^\bullet]}{dt} = k_t \left[\sum_n RM_n^\bullet \right]^2 \quad (1-6)$$

avec $k_t = k_{td} + k_{tc}$

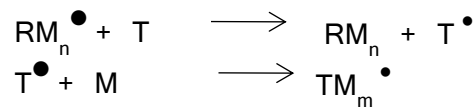
Or, on sait que la vitesse de propagation v_p peut être assimilée à la vitesse globale de la polymérisation et si l'on se place dans l'état quasi-stationnaire relatif aux centres actifs, alors la vitesse de production des radicaux (amorçage) est égale à celle de destruction des radicaux actifs (terminaison). Cela implique donc que la concentration en radicaux au cours de la polymérisation est constante. On a donc: $v_a = v_t$. Et d'après les équations (1-4) et (1-6), on obtient^[89] :

$$\left[\sum_n RM_n^\bullet \right] = \left[\frac{2f k_d [A]}{k_t} \right]^{1/2} \quad (1-7)$$

Et en combinant les équations (1-5) et (1-7), on obtient la relation suivante pour la vitesse de polymérisation (v_{pol})^[89] :

$$v_{pol} = v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left[\frac{2f k_d [A]}{k_t} \right]^{1/2} \quad (1-8)$$

En polymérisation classique, à ces trois étapes générales, il convient d'ajouter des étapes de réactions de transfert (Equation Chimique 1-5) qui peuvent être de différentes natures : transfert au monomère, transfert au solvant, transfert à l'amorceur ou transfert au polymère. Ces réactions entraînent dans tous les cas l'arrêt de la croissance de la chaîne active et conduisent à la génération d'un nouveau site radicalaire (capable d'amorcer une nouvelle chaîne ou non).



Equation Chimique 1-5 : Equations chimiques des réactions de transfert au polymère et au monomère

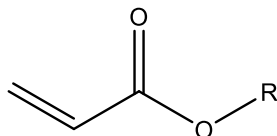
Les réactions de transfert se traduisent par une diminution de la masse molaire moyenne du polymère obtenu par augmentation du nombre de chaînes macromoléculaires formées lorsque le transfert se fait au monomère, au solvant ou à l'amorceur. Quand celui-ci se fait au polymère, cela provoque des défauts de structure (ramifications courtes ou longues) mais cela n'a pas d'impact sur la masse molaire moyenne.

III.2. *Monomères pour la polymérisation radicalaire en phase aqueuse*

Les monomères polymérisables en polymérisation radicalaire sont les monomères vinyliques ($CH_2=CHR$, $CH_2=CR_1R_2$) et les oléfines (éthylène, butadiène...). Dans ce projet, seuls les monomères polymérisables en phase aqueuse nous intéressent, aussi, seuls les monomères hydrosolubles et leurs polymérisations seront abordées ici. De plus, de part l'application visée, nous nous sommes intéressées seulement aux monomères non ioniques, non sensible au pH. Aussi, voici une liste non exhaustive des monomères que nous pouvons citer :

- Les acrylates :

Comme montré sur la Formule Chimique 1-2, il existe un très grand nombre de monomères de type acrylate. Leur solubilité change en fonction de la nature du groupement R.



Formule Chimique 1-2 : Formule chimique d'un monomère de type acrylate.

Les solubilités dans l'eau des différents monomères de type acrylate sont résumés dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Tableau récapitulatif des différentes solubilités des monomères de type acrylate, le LogP représente le coefficient de partition de l'espèce considérée entre l'octanol et l'eau.

Monomères	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	LogP
Acide Acrylique	Miscible	0,28
Acrylate d'hydroxyéthyle	1000	1,06
Acrylate de méthyle	60	0,79
Acrylate d'éthyle	15	1,33
Acrylate de propyle	3,6	1,86
Acrylate de butyle	0,9	2,39

Le LogP permet d'estimer la solubilité relative des parfums dans l'eau ou dans l'octanol. Il est défini par la relation suivante :

$$\text{LogP} = \text{Log}\left(\frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{eau}}}\right) \quad (1-9)$$

où P est le coefficient de partage, C_{octanol} et C_{eau} représentent les concentrations de la molécule dans l'octanol et dans l'eau.

En effet, si le LogP de la molécule considérée est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement, si le LogP est négatif cela signifie que la molécule considérée est hydrophile. Un LogP nul signifie que la molécule est également soluble dans les deux solvants.

On peut constater que les acrylates possédant un substituant alkyl comportant plus de deux carbones sont très peu solubles dans l'eau et seront donc écartés dans le cas de notre étude.

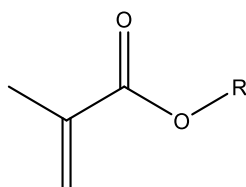
En solution aqueuse, les polymérisations de dérivés acrylates, tel que le 2-acrylate d'hydroxyéthyle (HEA), ont été réalisées par polymérisation conventionnelle^[90] et contrôlée^[91]. Cela a permis de synthétiser des poly(acrylate d'hydroxyéthyle)^[91] en solution pour des concentrations massiques en monomères de 50%_m. Le HEA a aussi été greffé sur du chitosane en solution aqueuse puis polymérisé^[92]. Le taux de greffage de HEA sur le chitosane obtenu le plus élevé a été de 300%.

En milieu dispersé, l'acide acrylique (R=H) a été polymérisé par voie radicalaire en émulsion inverse^{[93],[94],[95]}. Le monomère étant soluble dans l'eau, il se retrouve à l'intérieur des gouttes de l'émulsion. Dans ce procédé, l'amorceur utilisé est le plus souvent soluble dans la phase huile (azobisisobutyronitrile : AIBN)^{[94],[95]} et la nucléation a lieu dans les micelles de tensioactifs. Des latex de 100–200 nm ont pu être synthétisés. Plus rarement, l'amorceur utilisé est hydrophile comme avec le système métabisulfite de sodium/persulfate d'ammonium^[93]. L'amorceur est alors incorporé directement à la phase aqueuse et la nucléation a lieu dans les gouttes de monomère ce qui conduit à des particules de l'ordre de 1 et 5 µm pour des conversions du monomère de 70%. Ainsi, le caractère lipophile ou hydrophile de l'amorceur utilisé va déterminer le lieu de la nucléation et donc la taille des particules obtenues.

En ce qui concerne les autres monomères présentés dans le Tableau 1-1, aucune publication n'a été trouvée en matière d'homopolymérisation en phase aqueuse et cela en raison de leur trop faible solubilité dans l'eau.

- Les méthacrylates :

Comme pour la famille précédente, un grand nombre de monomères sont possibles, cela dépend de la nature du groupement R.



Formule Chimique 1-3 : Formule chimique d'un monomère de type méthacrylate.

Certains de ces monomères sont représentés dans le Tableau 1-2 ci-dessous.

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des différentes solubilités des monomères de type méthacrylate, le LogP représente le coefficient de partition de l'espèce considérée entre l'octanol et l'eau.

Monomères	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	LogP
Acide méthacrylique	50	0,83
Méthacrylate d'hydroxyéthyle	118	0,50
Méthacrylate de poly(éthylène glycol)	Macromonomère => Miscible	
Méthacrylate de méthyle	7,5	1,35
Méthacrylate d'éthyle	2	1,88
Méthacrylate de propyle	1,1	2,41
Méthacrylate de butyle	0,3	2,49

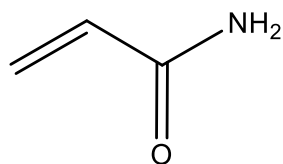
Si l'on compare ce tableau au Tableau 1-1, on constate que la présence d'un substituant methyl sur la double liaison réduit drastiquement la solubilité relative et la solubilité dans l'eau du monomère (ex : la solubilité dans l'eau de l'acrylate d'éthyle est de 15 g.L⁻¹ alors que celle du méthacrylate d'éthyle est de 2 g.L⁻¹). Cela réduit le panel de monomères méthacryliques polymérisables en phase aqueuse à l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle et d'hydroxyéthyle et les macromonomères de PEG fonctionnalisés par un méthacrylate.

La polymérisation radicalaire des dérivés méthacryliques en solution aqueuse à l'aide d'amorceurs hydrophiles a été largement décrite dans la littérature ; en polymérisation radicalaire conventionnelle^{[96],[97],[98],[99],[100],[101]} tout d'abord puis par ATRP^{[102],[103],[104],[105],[106],[107],[108]}. Le plus souvent ce sont des macromonomères de PEG ω-fonctionnalisés par un motif méthacrylate qui sont polymérisés, la présence des entités PEG facilitant la solubilité dans l'eau.

Des essais ont également été réalisés en (mini, micro, macro) émulsion inverse avec des amorceurs solubles dans la phase huile^{[93],[100]} ou dans la phase aqueuse^[93]. La présence de l'amorceur dans la phase aqueuse a permis l'obtention de plus gros latex. Pour l'utilisation d'amorceurs hydrosolubles, de nombreux exemples en ATRP ont été rapportés^{[109],[110],[111]}. Pour chacune de ces polymérisations, de relativement bonnes conversions du monomère ont été obtenues (> 80%) et cela en quelques heures. Les avantages de la polymérisation en mini/micro émulsions par rapport à la polymérisation en émulsions traditionnelles sont l'obtention de particules de tailles plus petites, des meilleurs rendements d'encapsulation et un meilleur contrôle de la stabilité.

- Les acrylamides :

Ce monomère est particulièrement intéressant car il possède une solubilité dans l'eau de 500 g.L⁻¹ et un logP de -0,78.



Formule Chimique 1-4 : Formule chimique de l'acrylamide.

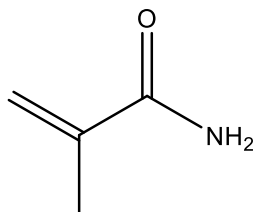
La polymérisation d'acrylamide en solution aqueuse a été décrite à basse température en utilisant le système rédox persulfate/acide thiolactique^{[84],[96],[112],[113]}. Il a été montré que les conversions en monomère sont limitées en raison de la forte augmentation de viscosité du milieu avec la conversion.

La façon la plus simple d'obtenir des polyacrylamides en phase aqueuse est d'utiliser la polymérisation en (micro)émulsion inverse. La polymérisation en "microémulsion" varie de celle en émulsion par le fait que la nucléation a lieu préférentiellement dans les gouttes. De plus, elle requiert l'utilisation d'une forte concentration de tensioactifs (au-dessus de la concentration micellaire critique). L'amorceur de polymérisation peut aussi bien être hydrophobe^{[85],[93],[114],[115],[116],[117],[118],[119]} comme l'AIBN ou le peroxyde de benzoyle (BPO) qu'hydrosolubles comme le persulfate de potassium ou d'ammonium^{[114],[115],[116],[117],[118],[119],[120]}.

L'avantage de la polymérisation en milieu dispersé par rapport à la polymérisation en solution aqueuse repose sur les conversions plus élevées lors de la synthèse de latex. En milieu aqueux, la viscosité est telle que cela limite la conversion des polymérisations. C'est pour cela que, de nos jours, la polymérisation des acrylamides est le plus souvent réalisée en milieu dispersé. Cependant, ce monomère est très toxique (cancérogène).

- Les méthacrylamides :

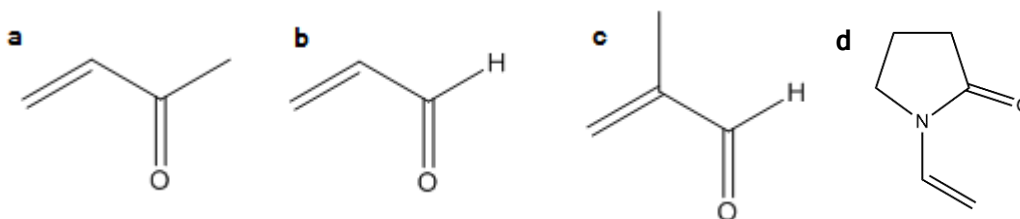
Le fait d'ajouter un substituant à l'insaturation de l'acrylamide pour obtenir le méthacrylamide augmente le logP de -0,78 à -0,23 et sa solubilité dans l'eau diminue à 202 g.L⁻¹.



Formule Chimique 1-5 : Formule chimique du méthacrylamide.

Avec ce monomère, de nombreuses polymérisations en solution aqueuse ont été réalisées en utilisant un amorçage rédox^{[87],[88],[121],[122],[123],[124]} ou thermique^{[125],[126],[127]}. Contrairement à l'acrylamide, très peu de cas de polymérisation en émulsion de ce monomère sont connus. De plus il n'est pas cancérogène.

- D'autres monomères sont présents dans la littérature tels que la méthyl vinyl cétone^[96], la n-vinylpyrrolidone^[128], l'acroléine ou le méthacroléine^[96] peuvent aussi être polymérisés en phase aqueuse par polymérisation radicalaire conventionnelle.



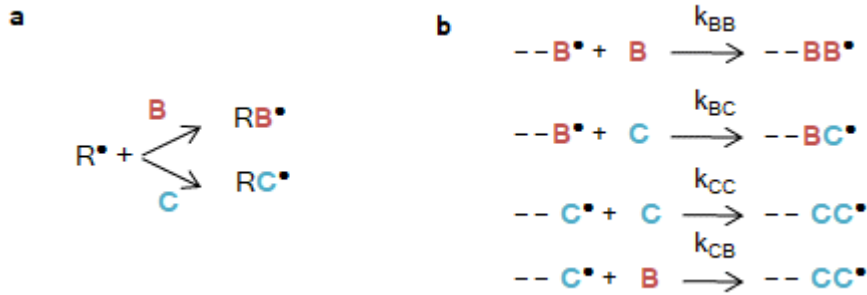
Formule Chimique 1-6 : Formule chimique de la méthylvinyl cétone (a), de l'acroléine (b) de la méthacroléine (c) et de la n-vinylpyrrolidone (d).

La polymérisation de ces monomères par polymérisation radicalaire en phase aqueuse permet d'atteindre des conversions supérieures à 80% en seulement quelques heures. L'amorçage le plus communément utilisé est un amorçage rédox constitué du KPS ou du persulfate d'ammonium (APS) couplé au métabisulfate de potassium.

III.3. La copolymérisation radicalaire

III.3.1. Généralités

Ce qui différencie une homopolymérisation d'une copolymérisation est le fait de polymériser deux entités distinctes. Dans le cas d'une homopolymérisation, le radical porté par la chaîne en croissance est toujours le même tandis que dans le cas de la copolymérisation de deux monomères B et C, la croissance des chaînes peut se dérouler selon quatre réactions qui diffèrent par la nature du radical propageant et celle du monomère additionné (Equation Chimique 1-6).



Equation Chimique 1-6 : Equation chimique de l'amorçage (a) et de la propagation (b) d'une copolymérisation entre un monomère B et un monomère C.

Dans ce cas, la vitesse de la réaction à l'instant t s'écrit^[89] :

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[---B^\bullet][B] + k_{CB}[---C^\bullet][B] \quad (1-10)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{CC}[---C^\bullet][C] + k_{BC}[---B^\bullet][C] \quad (1-11)$$

Avec [B], [C], [---B[•]] et [---C[•]] les concentrations en monomères B et C et en chaînes propageantes à un temps t donné.

Il est possible d'évaluer la composition du copolymère ($\frac{d[B]}{d[C]}$) en fonction de la composition du mélange de comonomères en faisant l'hypothèse que les vitesses d'apparition et de disparition des radicaux sont quasi identiques ($k_{BC}[---B^\bullet][C] = k_{CB}[---C^\bullet][B]$) grâce à l'équation de Mayo-Lewis (1-12).

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{[B]}{[C]} \left(\frac{r_B[B] + [C]}{r_C[C] + [B]} \right) \quad (1-12)$$

Dans laquelle $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BC}}$ et $r_C = \frac{k_{CC}}{k_{CB}}$.

En fonction des valeurs des rapports de réactivité, r_B et r_C , il est possible de connaître la fréquence des alternances BC et CB dans un copolymère statistique pour une composition donnée du mélange des comonomères et donc d'appréhender la structure du copolymère.

- Si $r_B > 1$ et $r_C < 1$: les centres actifs portés par les unités monomères B ou C réagissent préférentiellement sur le monomère B. Ce qui signifie que le copolymère sera en majorité composé de monomère B avec des accidents de C, jusqu'à ce que le monomère B soit consommé entièrement (Figure 1-28).



Figure 1-28 : Représentation graphique du copolymère si $r_B > 1$ et $r_C < 1$.

- Si r_B et $r_C = 1$: Les centres actifs portés par les monomères B et C réagissent sur les monomères B et C indifféremment, ce qui induit la formation d'un copolymère statistique (Figure 1-29). La fréquence des alternances ne dépend que des concentrations relatives en comonomère.



Figure 1-29 : Représentation graphique du copolymère si r_B et $r_C = 1$.

- Si r_B et $r_C < 1$: Les centres actifs portés par les monomères B et C réagissent préférentiellement sur l'autre monomère. On obtient, alors, un copolymère alterné (Figure 1-30).



Figure 1-30 : Représentation du copolymère si r_B et $r_C < 1$.

- Si r_B et $r_C > 1$: les monomères réagissent avec eux-mêmes pour former des copolymères à blocs dont la longueur des blocs dépendra des valeurs relatives de r_B et de r_C (Figure 1-31).



Figure 1-31 : Représentation du copolymère si r_B et $r_C > 1$.

- Si $r_B = r_C = 0$: Les centres actifs portés par les monomères B et C réagissent quasiment exclusivement sur l'autre monomère ce qui permet l'obtention de copolymère dont l'alternance est presque parfaite (Figure 1-32).



Figure 1-32 : Représentation du copolymère si $r_B = r_C = 0$.

III.2.1. Cas particulier de la réticulation

La réticulation permet de passer d'un polymère monodimensionnel à un système tridimensionnel. D'après l'IUPAC^[129] il y a réticulation (Figure 1-33) quand «il y a au moins 3 chaînes qui émanent d'une petite région d'une macromolécule et qu'elles sont formées par des réactions intra ou intermoléculaires». La réticulation peut être chimique ou physique, elle résulte dans ce dernier cas d'interactions réversibles entre les chaînes polymères de type Van Der Waals. Dans le cas qui nous intéresse ici, il s'agit de réticulation chimique par voie radicalaire. En d'autres termes, cela correspond à une copolymérisation où l'un des deux monomères présents possède plusieurs sites pouvant être activés par les radicaux préalablement formés. Ce monomère est qualifié de réticulant ou d'agent de réticulation (CL).



Figure 1-33 : Représentation schématique d'un réseau de polymère réticulé.

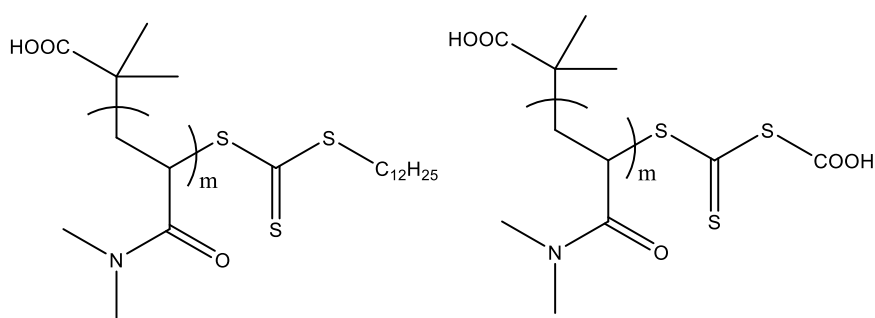
La réticulation engendre des changements drastiques des propriétés physiques et mécaniques du polymère obtenu^{[130],[131]}. En effet, l'augmentation de la quantité de réticulant dans le milieu va augmenter le nombre de nœuds de réticulation et, ainsi, va réduire la mobilité des chaînes polymères, ce qui provoque une augmentation de la résistance mécanique des polymères synthétisés.

La cinétique de polymérisation en présence d'un agent réticulant est plus complexe que lors d'une copolymérisation entre comonomères monofonctionnels. Si l'on considère un monomère B et un comonomère difonctionnel (réticulant) CL, l'insertion du réticulant dans la chaîne en croissance induit la présence de liaisons réactives pendantes le long de la chaîne. Ces dernières en réagissant sur une entité polymérisable vont conduire à la formation de « nœuds de réticulation ». La réactivité des liaisons pendantes va dépendre de leur réactivité intrinsèque mais également de leur environnement.

Le mécanisme de formation du réseau polymère lors d'une polymérisation radicalaire a été clairement établi par R. Okasha *et al.*^[132] lors de l'étude de la copolymérisation radicalaire du styrène avec le divinylbenzène. Ils ont montré que les deux sites réactifs du réticulant ne réagissaient pas suivant la même cinétique. Bien que réalisée

avec des monomères hydrophobes on peut considérer que cette étude est transposable en milieu aqueux en présence de monomères hydrophiles.

En solution aqueuse, plusieurs exemples de réticulation chimique peuvent être cités mais ne constituent pas une liste exhaustive des réticulations chimiques réalisées par polymérisation radicalaire en phase aqueuse. Tout d'abord, dans les années 1990, des hydrogels synthétisés à base de PEG et de comonomères dérivés d'acrylates ont vu le jour^[133]. Durmaz *et al.* ont, dans les années 2000, étudié la copolymérisation radicalaire de l'acrylamide et de l'acide du 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique de sodium^[134]. Cette synthèse a été amorcée par du KPS et a conduit à la formation d'un hydrogel. Les auteurs ont montré dans cette étude que le taux de gonflement du gel était dépendant de la quantité d'acide (espèce ionique) présente dans le milieu jusqu'à une concentration seuil de 10%_{mol}. Un autre exemple, très étudié dans la littérature, est la synthèse de microgels thermosensibles à base de N-isopropylacrylamide (NIPAM), de N,N-Méthylènebisacrylamide (MBA), et d'acrylamide, obtenus par polymérisation radicalaire par précipitation en phase aqueuse amorcée par du KPS^{[135],[136],[137]}. Au cours de la polymérisation, le milieu initialement transparent devient turbide en raison de la formation de microgels. Ceux-ci ont été utilisés pour stabiliser des émulsions^{[136],[137],[138]} ou encapsuler des particules d'oxyde de fer^[139] à des fins médicales. Bien que le plus souvent synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle, des hydrogels à base de pNIPAM ont également été obtenus par ATRP^[140] en utilisant un macroamorceur à base de PEG et le N,N-éthylènebisacrylamide comme réticulant ou par polymérisation par transfert de chaîne en utilisant les agents de transfert macromoléculaires (Formule Chimique 1-7) et le MBA comme réticulant (RAFT)^[141].



Formule Chimique 1-7 : Formule chimique des agents de transferts utilisés pour l'obtention d'hydrogel à base de pNIPAM et de MBA.

Ces deux types de polymérisations permettent le contrôle des tailles des chaînes de polymère obtenues, ainsi les hydrogels formés possèdent des structures bien contrôlés.

En plus des microgels à base de pNIPAM, il faut noter l'existence de microgels synthétisés par Boularas *et al.*^{[142],[143]} à base d'OEGMA et de di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (ME2OMA). Ces microgels sont aussi des microgels stimulables par la température. En effet, ils permettent l'encapsulation de nanoparticules magnétiques qu'ils peuvent être libéré lors de l'augmentation de la température.

IV. Stratégie choisie – Innovation de notre système

Notre système d'encapsulation se base sur une émulsion multiple huile-dans-eau-dans-huile $H_1/E/H_2$; l'huile interne étant le parfum et l'huile externe du MIP. La phase aqueuse contient les monomères, les réticulants et l'amorceur de polymérisation radicalaire. Une fois l'émulsion soumise à une température supérieure à la température de décomposition de l'amorceur, la polymérisation a lieu et reste confinée dans la phase aqueuse. De cette manière il est possible d'obtenir un réseau tridimensionnel dans lequel est piégé le parfum (inclusions de parfum dans la matrice) comme cela est représenté sur la Figure 1-34. Ce choix d'une matrice tridimensionnelle réticulée doit permettre également de ne pas induire une étanchéité complète et de permettre la diffusion du parfum conformément au cahier des charges présenté précédemment.

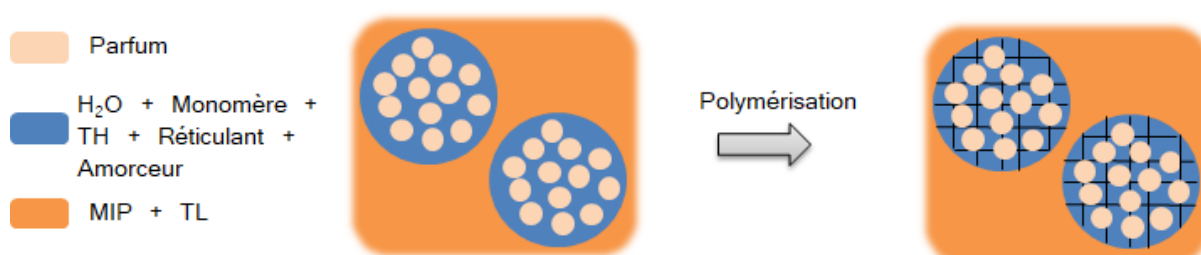


Figure 1-34 : Représentation schématique de notre technique d'encapsulation. TH : Tensioactif hydrophile ; TL : Tensioactif lipophile ; MIP : Huile externe = Myristate d'isopropyle.

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe 1.4, il semble que jusqu'à ce jour, l'encapsulation de parfum *via* ce procédé n'ait jamais été reportée dans la littérature. Ce projet qui allie la science des émulsions doubles avec celle des polymères est non seulement innovant dans son concept mais il doit permettre également d'obtenir des capsules aux propriétés mécaniques et de libération complètement différentes de celles des capsules habituellement utilisées dans la parfumerie.

En plus du concept innovant, le parfum étant une huile, nous avons été amenées à travailler avec des émulsions H/E/H qui sont peu décrites dans la littérature, et lorsqu'elles le sont, elles ont été obtenues par émulsification en une seule étape.

L'originalité de ce travail réside donc également dans l'élaboration de ces émulsions doubles par un procédé en deux étapes.

De manière analogue, la polymérisation en émulsion double n'a jamais été décrite jusqu'à ce jour. Tous ces aspects constituent donc des défis intéressants à relever.

V. Références

- [1] H. N. Yow et A. F. Routh, « Formation of liquid core polymer shell microcapsules », *Soft Matter*, vol. 2, n° 11, p. 940, 2006.
- [2] R. Dubey, « Microencapsulation technology and applications », *Def. Sci. J.*, vol. 59, n° 1, p. 82–95, 2009.
- [3] B. K. Green et S. Lowell, « Oil-containing microscopic capsules and method of making them », Brevet US 2800457, juill-1957.
- [4] C. Brynko, « Process for making capsules », 3341466, sept-1967.
- [5] H. M. Patel et B. E. Ryman, « Oral administration of insulin by encapsulation within liposomes », *FEBS Lett.*, vol. 62, n° 1, p. 60–63, 1976.
- [6] C. Pinto Reis, R. J. Neufeld, A. J. Ribeiro, et F. Veiga, « Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles », *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.*, vol. 2, n° 1, p. 8-21, mars 2006.
- [7] J. Milanovic, V. Manojlovic, S. Levic, N. Rajic, V. Nedovic, et B. Bugarski, « Microencapsulation of Flavors in Carnuba Wax », *Sensors*, vol. 10, n° 1, p. 901-912, janv. 2010.
- [8] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, et J. Legrand, « Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation », *Powder Technol.*, vol. 130, n° 1, p. 324–330, 2003.
- [9] E. Jahns, D. Boeckh, W. Bertleff, et P. Neumann, « Microcapsule preparations and detergents and cleaning agents containing microcapsules », Brevet US 6951836 B2, oct-2005.
- [10] T. F. Vandamme, D. Poncelet, et P. Subra-Paternault, *Microencapsulation: Des sciences aux technologies*, TEC&DOC. Lavoisier, 2007.
- [11] A. P. Esser-Kahn, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, et J. S. Moore, « Triggered Release from Polymer Capsules », *Macromolecules*, vol. 44, n° 14, p. 5539-5553, juill. 2011.
- [12] M. Destribats, V. Schmitt, et R. Backov, « Thermostimulable Wax@SiO₂ Core-Shell Particles », *Langmuir*, vol. 26, n° 3, p. 1734-1742, févr. 2010.
- [13] S. Bône, C. Vautrin, V. Barbesant, S. Truchon, I. Harrison, et C. Geffroy, « Microencapsulated fragrances in melamine formaldehyde resins », *Chim. Int. J. Chem.*, vol. 65, n° 3, p. 177–181, 2011.
- [14] S.-H. Hu, C.-H. Tsai, C.-F. Liao, D.-M. Liu, et S.-Y. Chen, « Controlled Rupture of Magnetic Polyelectrolyte Microcapsules for Drug Delivery », *Langmuir*, vol. 24, n° 20, p. 11811-11818, oct. 2008.

- [15] A. N. Zelikin, A. L. Becker, A. P. R. Johnston, K. L. Wark, F. Turatti, et F. Caruso, « A General Approach for DNA Encapsulation in Degradable Polymer Microcapsules », *ACS Nano*, vol. 1, n° 1, p. 63-69, août 2007.
- [16] W. S. Choi, H. Y. Koo, Z. Zhongbin, Y. Li, et D.-Y. Kim, « Templated Synthesis of Porous Capsules with a Controllable Surface Morphology and their Application as Gas Sensors », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n° 11, p. 1743-1749, juill. 2007.
- [17] S. K. Ghosh, *Functional coatings: by polymer microencapsulation*. Weinheim; Chichester: Wiley-VCH; John Wiley [distributeur], 2006.
- [18] A. P. R. Johnston, C. Cortez, A. S. Angelatos, et F. Caruso, « Layer-by-layer engineered capsules and their applications », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 11, n° 4, p. 203-209, oct. 2006.
- [19] C. S. Peyratout et L. Dähne, « Tailor-Made Polyelectrolyte Microcapsules: From Multilayers to Smart Containers », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 29, p. 3762-3783, juill. 2004.
- [20] S. Le Tirilly *et al.*, « Interplay of Hydrogen Bonding and Hydrophobic Interactions to.pdf », *ACS Macro Lett.*, vol. 4, p. 25-29, 2015.
- [21] E. Kharlampieva, V. Kozlovskaya, et S. A. Sukhishvili, « Layer-by-Layer Hydrogen-Bonded Polymer Films: From Fundamentals to Applications », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 30, p. 3053-3065, août 2009.
- [22] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, et R. Saurel, « Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview », *Food Res. Int.*, vol. 40, n° 9, p. 1107-1121, nov. 2007.
- [23] K. Dewettinck et A. Huyghebaert, « Fluidized bed coating in food technology », *Food Sci. Technol.*, vol. 10, p. 163-168, 1999.
- [24] H. Kröber et U. Teipel, « Microencapsulation of particles using supercritical carbon dioxide », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, n° 2, p. 215-219, févr. 2005.
- [25] M. Z. Yates, E. R. Birnbaum, et T. M. McCleskey, « Colored Polymer Microparticles through Carbon Dioxide-Assisted Dyeing », *Langmuir*, vol. 16, n° 11, p. 4757-4760, mai 2000.
- [26] K. C. Cochrum, « Spin disk encapsulation apparatus and method of use », Brevet US 6001387 A, déc-1999.
- [27] I. Gürsel et V. Hasirci, « Properties and drug release behaviour of poly(3-hydroxybutyric acid) and various poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) copolymer microcapsules », *J. Microencapsul.*, vol. 12, n° 2, p. 185-193, janv. 1995.
- [28] M. F. Hsu *et al.*, « Self-assembled Shells Composed of Colloidal Particles: Fabrication and Characterization », *Langmuir*, vol. 21, n° 7, p. 2963-2970, mars 2005.
- [29] M. A. Teixeira, O. Rodríguez, S. Rodrigues, I. Martins, et A. E. Rodrigues, « A case study of product engineering: Performance of microencapsulated perfumes on textile applications », *AIChE J.*, vol. 58, n° 6, p. 1939-1950, juin 2012.

- [30] M. Jacquemond, N. Jeckelmann, L. Ouali, et O. P. Haefliger, « Perfume-containing polyurea microcapsules with undetectable levels of free isocyanates », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, n° 5, p. 3074-3080, déc. 2009.
- [31] E. Jahns et B. Dames, « 5596051 Microcapsules, the production and use thereof », Brevet US 5596051, janv-1997.
- [32] J. Berg, D. Sundberg, et B. Kronberg, « Microencapsulation of emulsified oil droplets by *in-situ* vinyl polymerization », *J. Microencapsul.*, vol. 6, n° 3, p. 327-337, janv. 1989.
- [33] C. Damge, H. Vranckx, P. Balschmidt, et P. Couvreur, « Poly (alkyl cyanoacrylate) nanospheres for oral administration of insulin », *J. Pharm. Sci.*, vol. 86, n° 12, p. 1403-1409, 1997.
- [34] D. M. Whitaker, « 1991 US5051305 stabilized perfume containing microcapsules and method of preparing the same.pdf », Brevet US 5051305, sept-1991.
- [35] J. N. Ness, « Perfume encapsulates », Brevet US 7238655, juill-2007.
- [36] H. Y. Lee, S. J. Lee, I. W. Cheong, et J. H. Kim, « Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio », *J. Microencapsul.*, vol. 19, n° 5, p. 559-569, janv. 2002.
- [37] G. S. Zhang Z., « Mechanical properties of melamine-formaldehyde microcapsules », *J. Microencapsul.*, vol. 18, n° 5, p. 593-602, janv. 2001.
- [38] G. León *et al.*, « Formaldehyde-free melamine microcapsules as core/shell delivery systems for encapsulation of volatile active ingredients », *RSC Adv*, vol. 7, n° 31, p. 18962-18975, 2017.
- [39] L. Ouali, M. Jacquemond, et P. Erni, « Hybrid perfume microcapsules », Brevet US 20170137757A1, mai-2017.
- [40] A. T. Rasmussen *et al.*, « Microencapsulation of detergent components », Brevet US 2017044472 A1, févr-2017.
- [41] J. Korus, P. Tomasik, et C. Y. Lii, « Microcapsules from starch granules », *J. Microencapsul.*, vol. 20, n° 1, p. 47-56, janv. 2003.
- [42] T. R. Forbus Jr, « Oil-in-oil emulsion lubricants for enhanced lubrication », Brevet US 6972275, déc-2005.
- [43] G. Balakrishnan, T. Nicolai, L. Benyahia, et D. Durand, « Particles Trapped at the Droplet Interface in Water-in-Water Emulsions », *Langmuir*, vol. 28, n° 14, p. 5921-5926, avr. 2012.
- [44] W. D. Bancroft, « The theory of emulsification, V », *J. Phys. Chem.*, vol. 17, n° 6, p. 501-519, 1913.
- [45] L. Besnard *et al.*, « Breaking of the Bancroft rule for multiple emulsions stabilized by a single stimuable polymer », *Soft Matter*, vol. 10, n° 36, p. 7073-7087, 2014.
- [46] P. Taylor, « Ostwald ripening in emulsions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 75, n° 2, p. 107-163, 1998.
- [47] A. J. Webster et M. E. Cates, « Osmotic Stabilization of Concentrated Emulsions and Foams », *Langmuir*, vol. 17, n° 3, p. 595-608, févr. 2001.

- [48] J. Bibette, F. Leal Calderon, et P. Poulin, « Emulsions Basics principles », *Rep Prog Phys*, vol. 62, p. 968-1033, 1999.
- [49] V. Schmitt, C. Cattelet, et F. Leal-Calderon, « Coarsening of Alkane-in-Water Emulsions Stabilized by Nonionic Poly(oxyethylene) Surfactants: The Role of Molecular Permeation and Coalescence », *Langmuir*, vol. 20, n° 1, p. 46-52, janv. 2004.
- [50] J. Bibette, « Flocculation and coalescence in water in oil emulsions ».
- [51] W. Seifriz, « Studies in emulsions », *J. Phys. Chem.*, vol. 29, p. 738-749, 1925.
- [52] A. Aserin, « Recent Developments in OWO multiple emulsions », in *Multiple Emulsions: Technology and Applications*, Wiley-VCH; John Wiley [distributeur], 2008.
- [53] S. Sajjadi, M. Zerfa, et B. W. Brooks, « Dynamic behaviour of drops in oil/water/oil dispersions », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 4, p. 663-675, 2002.
- [54] S. Sajjadi, F. Jahanzad, et B. W. Brooks, « Phase Inversion in Abnormal O/W/O Emulsions: I. Effect of Surfactant Concentration », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n° 24, p. 6033-6041, nov. 2002.
- [55] S. Sajjadi, F. Jahanzad, M. Yianneskis, et B. W. Brooks, « Phase Inversion in Abnormal O/W/O Emulsions. 2. Effect of Surfactant Hydrophilic-Lipophilic Balance », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, n° 15, p. 3571-3577, juill. 2003.
- [56] M. Pradhan et D. Rousseau, « A one-step process for oil-in-water-in-oil double emulsion formation using a single surfactant », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 386, n° 1, p. 398-404, nov. 2012.
- [57] Y. Nonomura, N. Kobayashi, et N. Nakagawa, « Multiple Pickering Emulsions Stabilized by Microbowls », *Langmuir*, vol. 27, n° 8, p. 4557-4562, avr. 2011.
- [58] M. Protat *et al.*, « Biocompatible Stimuli-Responsive W/O/W Multiple Emulsions Prepared by One-Step Mixing with a Single Diblock Copolymer Emulsifier », *Langmuir*, vol. 32, n° 42, p. 10912-10919, oct. 2016.
- [59] L. Besnard *et al.*, « Correction: Breaking of the Bancroft rule for multiple emulsions stabilized by a single stimuable polymer », *Soft Matter*, vol. 11, n° 5, p. 1026-1026, 2015.
- [60] C. Oh, J. Park, S. Shin, et S. Oh, « O/W/O Multiple Emulsions via One-Step Emulsification Process », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 1, p. 53-62, déc. 2004.
- [61] C. Goubault *et al.*, « Shear Rupturing of Complex Fluids: Application to the Preparation of Quasi-Monodisperse Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions », *Langmuir*, vol. 17, n° 17, p. 5184-5188, août 2001.
- [62] M. Nollet *et al.*, « Water fluxes and encapsulation efficiency in double emulsions: impact of emulsification and osmotic pressure unbalance », *Soft Matter*, vol. 12, n° 14, p. 3412-3424, 2016.
- [63] M. Nollet, « Etude de l'encapsulation de Cydia Pomonella Granulovirus (CpGV) dans des émulsions doubles », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2012.

- [64] M. De Luca, P. ROCHA-FILHO, J. L. Grossiord, A. Rabaron, C. Vaution, et M. Seiller, « Les émulsions multiples », *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 13, n° 1, p. 1-21, 1991.
- [65] S. P. O' Dwyer, D. O' Beirne, D. Ní Eidhin, A. A. Hennessy, et B. T. O' Kennedy, « Formation, rheology and susceptibility to lipid oxidation of multiple emulsions (O/W/O) in table spreads containing omega-3 rich oils », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 51, n° 2, p. 484-491, mai 2013.
- [66] S. P. O' Dwyer, D. O'Beirne, D. Ní Eidhin, et B. T. O'Kennedy, « Effects of Green Tea Extract and α -Tocopherol on the Lipid Oxidation Rate of Omega-3 Oils, Incorporated into Table Spreads, Prepared using Multiple Emulsion Technology », *J. Food Sci.*, vol. 77, n° 12, p. N58-N65, déc. 2012.
- [67] E. Jiménez-Martin, A. Gharsallaoui, T. Pérez-Palacios, J. Ruiz Carrascal, et T. Antequera Rojas, « Volatile compounds and physicochemical characteristics during storage of microcapsules from different fish oil emulsions », *Food Bioprod. Process.*, vol. 96, p. 52-64, oct. 2015.
- [68] R. Bernewitz, U. S. Schmidt, H. P. Schuchmann, et G. Guthausen, « Structure of and diffusion in O/W/O double emulsions by CLSM and NMR-comparison with W/O/W », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 458, p. 10-18, sept. 2014.
- [69] C. Laugel, A. Baillet, M. P. Y. Piemi, J. P. Marty, et D. Ferrier, « Oil-water-oil multiple emulsions for prolonged delivery of hydrocortisone after topical application: comparison with simple emulsions », *Int. J. Pharm.*, vol. 160, n° 1, p. 109-117, 1998.
- [70] L.-Y. Chu, A. S. Utada, R. K. Shah, J.-W. Kim, et D. A. Weitz, « Controllable Monodisperse Multiple Emulsions », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, n° 47, p. 8970-8974, déc. 2007.
- [71] W. Engl, R. Backov, et P. Panizza, « Controlled production of emulsions and particles by milli- and microfluidic techniques », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 13, n° 4, p. 206-216, août 2008.
- [72] R. K. Shah *et al.*, « Designer emulsions using microfluidics », *Mater. Today*, vol. 11, n° 4, p. 18-27, 2008.
- [73] W. Wang *et al.*, « Controllable microfluidic production of multicomponent multiple emulsions », *Lab. Chip*, vol. 11, n° 9, p. 1587, 2011.
- [74] A. Yaqoob Khan, S. Talegaonkar, Z. Iqbal, F. Jalees Ahmed, et R. Krishan Khar, « Multiple emulsions: an overview », *Curr. Drug Deliv.*, vol. 3, n° 4, p. 429-443, 2006.
- [75] F. Leal-Calderon, S. Homer, A. Goh, et L. Lundin, « W/O/W emulsions with high internal droplet volume fraction », *Food Hydrocoll.*, vol. 27, n° 1, p. 30-41, mai 2012.
- [76] G. Ruan, S.-S. Feng, et Q.-T. Li, « Effects of material hydrophobicity on physical properties of polymeric microspheres formed by double emulsion process », *J. Controlled Release*, vol. 84, n° 3, p. 151-160, 2002.

- [77] N. Garti et C. Bisperink, « Double emulsions: progress and applications », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, n° 6, p. 657-667, 1998.
- [78] K. Pays, J. Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J. Bibette, et F. Leal-Calderon, « Double emulsions: how does release occur? », *J. Controlled Release*, vol. 79, n° 1, p. 193-205, 2002.
- [79] F. Gao, Z.-G. Su, P. Wang, et G.-H. Ma, « Double Emulsion Templated Microcapsules with Single Hollow Cavities and Thickness-Controllable Shells », *Langmuir*, vol. 25, n° 6, p. 3832-3838, mars 2009.
- [80] K. Pays, J. Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J. Bibette, et F. Leal-Calderon, « Coalescence in Surfactant-Stabilized Double Emulsions », *Langmuir*, vol. 17, n° 25, p. 7758-7769, déc. 2001.
- [81] E. Dickinson, « Double Emulsions Stabilized by Food Biopolymers », *Food Biophys.*, vol. 6, n° 1, p. 1-11, mars 2011.
- [82] H. González-Ochoa, L. Ibarra-Bracamontes, et J. L. Arauz-Lara, « Two-Stage Coalescence in Double Emulsions », *Langmuir*, vol. 19, n° 19, p. 7837-7840, sept. 2003.
- [83] M. Bonnet, M. Cansell, F. Placin, M. Anton, et F. Leal-Calderon, « Impact of Sodium Caseinate Concentration and Location on Magnesium Release from Multiple W/O/W Emulsions », *Langmuir*, vol. 26, n° 12, p. 9250-9260, juin 2010.
- [84] D. Hunkeler, « Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide », *Macromolecules*, vol. 24, n° 9, p. 2160-2171, 1991.
- [85] L. Liu et W. Yang, « Photoinitiated, inverse emulsion polymerization of acrylamide: some mechanistic and kinetic aspects », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 42, n° 4, p. 846-852, 2004.
- [86] J. S. Shukla et R. K. Tiwari, « Polymerization of Methacrylamide in aqueous solution », *Trans Faraday Soc*, p. 1369-1376, 1963.
- [87] G. S. Misra et C. V. Gupta, « Aqueous polymerization of methacrylamide initiated by the redox system K₂S₂O₈/ascorbic acid », *Makromol. Chem.*, vol. 165, n° 1, p. 205-216, 1973.
- [88] G. S. Misra et S. L. Dubey, « Aqueous polymerization of methacrylamide with potassium persulphate/thiomalic acid redox pair », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 257, n° 2, p. 156-159, 1979.
- [89] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, et D. R. Bloch, *Polymer handbook*, vol. 7. Wiley New York etc, 1989.
- [90] E. A. Dada, W. Lau, R. F. Merritt, Y. H. Paik, et G. Swift, « Process for preparing low molecular weight polymers », 5328972, juill-1994.
- [91] S. Coca, C. B. Jasieczek, K. L. Beers, et K. Matyjaszewski, « Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, n° 363, p. 1417-1424, 1998.
- [92] G. A. Mun *et al.*, « Studies on graft copolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate onto chitosan », *React. Funct. Polym.*, vol. 68, n° 1, p. 389-395, janv. 2008.

- [93] I. Capek, « On inverse miniemulsion polymerization of conventional water-soluble monomers », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 156, n° 1-2, p. 35-61, avr. 2010.
- [94] C. H. Chew et L. M. Gan, « Polymerization of water-in-oil microemulsions: Methyl methacrylate, acrylic acid, and sodium acrylamidostearate », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 23, n° 8, p. 2225–2232, 1985.
- [95] B. Kriwet, E. Walter, et T. Kissel, « Synthesis of bioadhesive poly (acrylic acid) nano-and microparticles using an inverse emulsion polymerization method for the entrapment of hydrophilic drug candidates », *J. Controlled Release*, vol. 56, n° 1, p. 149–158, 1998.
- [96] G. . Whitby, M. . Gross, J. . Miller, et A. . . Costanza, « Emulsifier-Free Polymerization in aqueous media », *J. Polym. Sci.*, vol. 16, p. 549-576, 1955.
- [97] L. Fakhru, A. Razi, I. Y. Qudsieh, W. M. Z. W. Yunus, M. B. Ahmad, et M. Z. A. Rahman, « Graft copolymerization of methyl methacrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate and potassium persulfate as redox initiator systems », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, n° 6, p. 1375–1381, 2001.
- [98] W. Ming, F. N. Jones, et S. Fu, « Synthesis of nanosize poly (methyl methacrylate) microlatexes with high polymer content by a modified microemulsion polymerization », *Polym. Bull.*, vol. 40, n° 6, p. 749–756, 1998.
- [99] M. Okubo, Y. Yamamoto, et S. Kamei, « XPS analysis (ESCA) of the surface composition of poly (styrene/2-hydroxyethyl methacrylate) microspheres produced by emulsifier-free emulsion polymerization », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 267, n° 10, p. 861–865, 1989.
- [100] V. Bulmus, A. Tuncel, et E. Piskin, « Production of polymethylmethacrylate particles by dispersion polymerization in aqueous media with ceric ammonium nitrate », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, p. 697-704, 1996.
- [101] S. Kamei, M. Okubo, et T. Matsumoto, « Production of anomalous particles in the process of emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 24, n° 11, p. 3109–3116, 1986.
- [102] R. áO'Dell, S. áP Armes, et others, « First example of the atom transfer radical polymerisation of an acidic monomer: direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media », *Chem. Commun.*, n° 14, p. 1285–1286, 1999.
- [103] X.-S. Wang, S. F. Lascelles, R. A. Jackson, et S. P. Armes, « Facile synthesis of well-defined water-soluble polymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature », *Chem. Commun.*, n° 18, p. 1817–1818, 1999.
- [104] F. Zeng, Y. Shen, S. Zhu, et R. Pelton, « Atom transfer radical polymerization of 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate in aqueous media », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 38, n° 20, p. 3821–3827, 2000.
- [105] X.-S. Wang, R. A. Jackson, et S. P. Armes, « Facile Synthesis of Acidic Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Media at Ambient Temperature », *Macromolecules*, vol. 33, n° 2, p. 255-257, janv. 2000.

- [106] R. Krishnan et K. S. V. Srinivasan, « Controlled/“Living” Radical Polymerization of Glycidyl Methacrylate at Ambient Temperature », *Macromolecules*, vol. 36, n° 6, p. 1769-1771, mars 2003.
- [107] J. K. Oh, K. Min, et K. Matyjaszewski, « Preparation of Poly(oligo(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate) by Homogeneous Aqueous AGET ATRP », *Macromolecules*, vol. 39, n° 9, p. 3161-3167, mai 2006.
- [108] Y. Kwak et K. Matyjaszewski, « ARGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of nitrogen-based ligands as reducing agents », *Polym. Int.*, vol. 58, n° 3, p. 242-247, mars 2009.
- [109] J. K. Oh, H. Dong, R. Zhang, K. Matyjaszewski, et H. Schlaad, « Preparation of nanoparticles of double-hydrophilic PEO-PHEMA block copolymers by AGET ATRP in inverse miniemulsion », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 45, n° 21, p. 4764-4772, nov. 2007.
- [110] J. K. Oh, C. Tang, H. Gao, N. V. Tsarevsky, et K. Matyjaszewski, « Inverse Miniemulsion ATRP: A New Method for Synthesis and Functionalization of Well-Defined Water-Soluble/Cross-Linked Polymeric Particles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 16, p. 5578-5584, avr. 2006.
- [111] J. K. Oh, S. A. Bencherif, et K. Matyjaszewski, « Atom transfer radical polymerization in inverse miniemulsion: A versatile route toward preparation and functionalization of microgels/nanogels for targeted drug delivery applications », *Polymer*, vol. 50, n° 19, p. 4407-4423, sept. 2009.
- [112] J. S. Shukla et K. Singh, « Aqueous Polymerization of Acrylamide », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, p. 531-538, 1979.
- [113] G. S. Misra et N. M. Bhasilal, « Aqueous polymerization of acrylamide by persulphate/thiolactic acid initiator system », *Eur. Polym. J.*, vol. 14, n° 11, p. 901-904, 1978.
- [114] J. Barton, « Free-radical polymerization in inverse microemulsions », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 21, n° 3, p. 399-438, 1996.
- [115] I. Capek, « Inverse emulsion polymerization of acrylamide initiated by oil- and water-soluble initiators: effect of emulsifier concentration », *Polym. J.*, vol. 36, n° 10, p. 793-803, 2004.
- [116] F. Candau, Y. S. Leong, G. Pouyet, et S. Candau, « Inverse microemulsion polymerization of acrylamide: characterization of the water-in-oil microemulsions and the final microlatexes », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 101, n° 1, p. 167-183, 1984.
- [117] F. Candau, Y. S. Leong, et R. M. Fitch, « Kinetic study of the polymerization of acrylamide in inverse microemulsion », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, n° 1, p. 193-214, 1985.
- [118] M. Barari, M. Abdollahi, et M. Hemmati, « Synthesis and characterization of high molecular weight polyacrylamide nanoparticles by inverse-emulsion polymerization », *Iran. Polym. J.*, vol. 20, n° 1, p. 65-76, 2011.
- [119] V. Vaskova, V. Juranicova, et J. Barton, « Polymerization in inverse microemulsion », *Markromol Chem*, vol. 31, p. 201-212, 1990.

- [120] I. Inchausti, P. M. Sasia, et I. Katime, « Copolymerization of dimethylaminoethylacrylate–methyl chloride and acrylamide in inverse emulsion », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 18, p. 4833-4838, sept. 2005.
- [121] T. S. Vivekanandam, A. Gopalan, T. Vasudevan, et S. Umapathy, « Polymerization of methacrylamide in the presence of ultrasound and peroxomonosulphate », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, n° 4, p. 524–529, 2000.
- [122] J. S. Shukla et R. K. Tiwari, « Aqueous polymerization of methacrylamide », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 19, n° 6, p. 1517–1524, 1981.
- [123] S. P. Manickam, N. R. Subbaratnam, et K. Venkatarao, « Peroxo salts as initiators of vinyl polymerization. IV. Polymerization of methacrylamide initiated by peroxodisulfate ion and metal ion catalysis », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 18, n° 6, p. 1679–1684, 1980.
- [124] C. Steffens, S. W. Choi, et H. Ritter, « Kinetic Studies upon the Influence of Cyclodextrin on the Polymerization of Methacrylamides in Homogenous Aqueous Solution », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, n° 7, p. 542-547, avr. 2006.
- [125] P. Hazot, J. P. Chapel, C. Pichot, A. Elaissari, et T. Delair, « Preparation of poly(N-ethyl methacrylamide) particles via an emulsion/precipitation process: The role of the crosslinker », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 40, n° 11, p. 1808-1817, juin 2002.
- [126] Y. Isobe, Y. Suito, S. Habaue, et Y. Okamoto, « Stereocontrol during the free-radical polymerization of methacrylamides in the presence of Lewis acids », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 41, n° 7, p. 1027–1033, 2003.
- [127] M. Tsukada, « Structural characteristics of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)/methacrylamide (MAA)-grafted silk fibers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 35, n° 8, p. 2133–2140, 1988.
- [128] F. Haaf, A. Sanner, et F. Straub, « Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses », *Polym. J.*, vol. 17, n° 1, p. 143-152, 1985.
- [129] A. . Jenkins, P. Kratochvil, R. F. . Stepto, et U. . Suter, « Glossary Of Basic Terms in Polymer Science », *Pure Appl Chem*, vol. 68, n° 12, p. 2287-2311, 1996.
- [130] M. C. M. Van der Sanden et H. E. H. Meijer, « Deformation and toughness of polymeric systems: 3. Influence of crosslink density », *Polymer*, vol. 34, n° 24, p. 5063–5072, 1993.
- [131] M. S. Wolfe et C. Scopazzi, « Rheology of swellable microgel dispersions: Influence of crosslink density », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 133, n° 1, p. 265–277, 1989.
- [132] G. Hild et R. Okasha, « Kinetic investigation of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, 1. Styrene/m- and p-divinylbenzene systems », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 186, n° 1, p. 93–110, 1985.
- [133] N. A. Peppas, K. B. Keys, M. Torres-Lugo, et A. M. Lowman, « Poly(ethylene glycol)-containing hydrogels in drug delivery », *J. Controlled Release*, vol. 62, n° 1-2, p. 81-87, nov. 1999.

- [134] S. Durmaz et O. Okay, « Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization », *Polymer*, vol. 41, n° 10, p. 3693-3704, 2000.
- [135] T. Caykara, S. Kiper, et G. Demirel, « Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants », *Eur. Polym. J.*, vol. 42, n° 2, p. 348-355, févr. 2006.
- [136] C. Picard *et al.*, « Organization of Microgels at the Air-Water Interface under Compression: Role of Electrostatics and Cross-Linking Density », *Langmuir*, vol. 33, n° 32, p. 7968-7981, août 2017.
- [137] M. Destribats *et al.*, « Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties », *Langmuir*, vol. 29, n° 40, p. 12367-12374, oct. 2013.
- [138] D. Schmaljohann, « Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery☆ », *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 58, n° 15, p. 1655-1670, déc. 2006.
- [139] M. Rahman, Y. Nahar, W. Ullah, A. Elaissari, et H. Ahmad, « Incorporation of iron oxide nanoparticles into temperature-responsive poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) P (NIPAAm-AA) polymer hydrogel », *J. Polym. Res.*, vol. 22, n° 3, mars 2015.
- [140] K. H. Kim, J. Kim, et W. H. Jo, « Preparation of hydrogel nanoparticles by atom transfer radical polymerization of N-isopropylacrylamide in aqueous media using PEG macro-initiator », *Polymer*, vol. 46, n° 9, p. 2836-2840, avr. 2005.
- [141] Z. An, Q. Shi, W. Tang, C.-K. Tsung, C. J. Hawker, et G. D. Stucky, « Facile RAFT precipitation polymerization for the microwave-assisted synthesis of well-defined, double hydrophilic block copolymers and nanostructured hydrogels », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 46, p. 14493-14499, 2007.
- [142] M. Boularas, E. Gombart, J.-F. Tranchant, L. Billon, et M. Save, « Design of Smart Oligo(ethylene glycol)-Based Biocompatible Hybrid Microgels Loaded with Magnetic Nanoparticles », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 36, n° 1, p. 79-83, janv. 2015.
- [143] M. Boularas, E. Deniau-Lejeune, V. Alard, J.-F. Tranchant, L. Billon, et M. Save, « Dual stimuli-responsive oligo(ethylene glycol)-based microgels: insight into the role of internal structure in volume phase transitions and loading of magnetic nanoparticles to design stable thermoresponsive hybrid microgels », *Polym. Chem.*, vol. 7, n° 2, p. 350-363, 2016.

Chapitre 1 : Etat de l'art



Chapitre 2
Matériels et Méthodes



Table des Matières

Chapitre 2	63
I. Définition du système	67
1.1. Huile externe H_2	67
1.2. Huile interne H_1 : Mise au point de deux parfums modèles	67
1.3. Tensioactifs	68
1.4. Monomères utilisés.....	71
1.5. Amorceurs de polymérisation	72
II. Formulation des émulsions.....	73
II.1. Formulation des émulsions simples.....	73
II.2. Formulation des émulsions multiples	76
III. Caractérisation des émulsions.....	76
III.1. Microscopie optique.....	76
III.2. Sens de l'émulsion.....	77
III.3. Diffusion statique de la lumière	78
III.4. Mesure de tensions interfaciales	80
IV. Protocole de polymérisation.....	81
IV.1. Synthèse du polymère.....	82
IV.2. Purification du polymère obtenu	83
IV.2.1. Purification du polymère issu de la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion inverse	83
IV.2.2. Purification du polymère issu de la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion multiple.....	83
V. Caractérisation du polymère	84
V.1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage	84
V.2. Analyse Thermogravimétrique	85
VI. Caractérisation des capsules	86
VI.1. Etude de la morphologie des capsules	86

<i>VI.2. Quantification du taux de parfum encapsulé</i>	<i>87</i>
VI.2.1. Mesure du parfum encapsulé total	87
VI.2.2. Mesure indirecte : Mesure du parfum non encapsulé.....	87
<i>VI.3. Résistance Mécanique des capsules</i>	<i>88</i>
VI.3.1. Résistance des capsules au vide.....	88
VI.3.2. Test de compression.....	88
<i>VI.4. Mesure de la fuite des capsules</i>	<i>89</i>
VII. Références	90

Ce deuxième chapitre se focalise sur la description des différentes méthodes utilisées pour obtenir et caractériser le système d'émulsions doubles Huile-dans-Eau-dans-Huile $H_1/E/H_2$ sélectionné. Dans un premier temps, les réactifs utilisés durant l'étude seront répertoriés. Puis, seront abordées la formulation et la caractérisation des émulsions simples et multiples. Le protocole de polymérisation ainsi que les techniques de caractérisations des polymères obtenus seront ensuite décrits. Enfin, la caractérisation des capsules, elles-mêmes, sera abordée, en termes de morphologie, libération du parfum et résistance mécanique.

I. Définition du système

1.1. Huile externe H_2

Afin que les capsules puissent être utilisées directement sans purification ou extraction préalable, l'huile H_2 du système doit être une huile compatible avec les applications souhaitées comme les lessives, adoucissants, gels douche etc... Une huile très utilisée en parfumerie : le Myristate d'Isopropyle (MIP), a donc été sélectionnée.

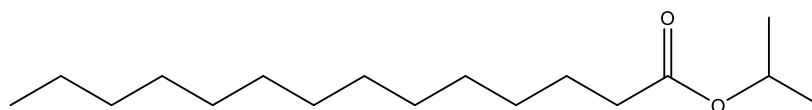


Figure 2-1 : Formule chimique du myristate d'isopropyle.

Cette huile possède un indice de réfraction de 1,434 et une densité de 0,850. Elle nous a été fournie par Takasago E.P.L.

1.2. Huile interne H_1 : Mise au point de deux parfums modèles

L'huile interne constitue l'espèce que nous souhaitons encapsuler : le parfum. Durant ce travail de thèse, nous nous sommes intéressées à deux parfums différents. Ils sont appelés parfums modèles. Ils sont composés d'un mélange de molécules sélectionnées par l'entreprise soit parce que ce sont des molécules que les parfumeurs utilisent fréquemment dans leurs formulations soit parce que l'encapsulation de ces molécules constitue un véritable défi pour l'entreprise. Les familles de molécules les plus présentes dans les molécules de parfumerie sont les alcools, les alcènes, les aldéhydes, les esters...

Les données physico-chimiques des deux parfums utilisés sont résumées dans le Tableau 2-1 :

Tableau 2-1 : Tableau récapitulatif des données physico-chimique des parfums utilisés.

Données Physico-chimiques	Parfum A	Parfum B
LogP	3,38	3,52
Indice de réfraction	1,454	1,475
Densité	0,869	0,887
Tension interfaciale avec l'eau (mN/m)	21,8	34,6

Le LogP permet d'estimer la solubilité relative des parfums dans l'eau ou dans l'octanol. Il est défini par la relation suivante :

$$\text{LogP} = \text{Log}\left(\frac{C_{\text{octanol}}}{C_{\text{eau}}}\right) \quad (2-1)$$

où P est le coefficient de partage, C_{octanol} et C_{eau} représentent les concentrations de la molécule dans l'octanol et dans l'eau.

En effet, si le LogP de la molécule considérée est positif et très élevé, cela exprime le fait que la molécule est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement, si le LogP est négatif cela signifie que la molécule considérée est hydrophile. Un LogP nul signifie que la molécule est également soluble dans les deux solvants. Pour un mélange, le LogP moyen est calculé en faisant la moyenne pondérée des pourcentages molaires de chaque espèce du mélange. Pour les parfums considérés, les valeurs sont supérieures à zéro, ils sont donc plus solubles dans l'octanol que dans l'eau. De plus, nous pouvons remarquer que les deux parfums présentent des propriétés similaires de ce point de vue.

Les formules exactes des parfums sont disponibles en Annexes.

1.3. Tensioactifs

Une molécule tensioactive est une molécule dite amphiphile possédant des aptitudes à stabiliser des émulsions. Ces molécules sont composées d'une chaîne hydrophobe et d'une tête polaire hydrophile.

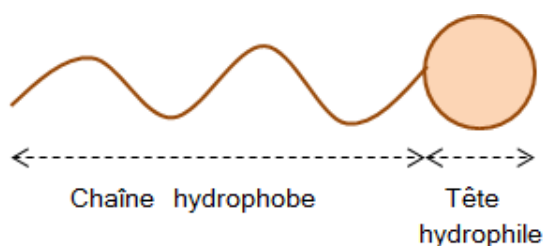


Figure 2-2 : Représentation schématique d'une molécule tensioactive.

La valeur permettant de caractériser, dans une première approximation, le comportement d'une molécule tensioactive est la Balance Hydrophile-Lipophile (HLB). Elle est définie par la relation suivante^[1] :

$$HLB = \sum HLB_{\text{hydrophiles}} - \sum HLB_{\text{hydrophobes}} + 7 \quad (2-2)$$

Ainsi les tensioactifs possédant une HLB comprise entre 1 et 6 stabiliseront des émulsions inverses. Lorsque la HLB est supérieure à 10, alors les tensioactifs stabiliseront des émulsions directes.

Dans ce travail, le premier objectif a été de formuler des émulsions simples directes et inverses. Deux catégories de tensioactifs ont donc été utilisées :

- Un tensioactif majoritairement hydrophile (TH) pour la stabilisation des gouttes de l'émulsion directe Parfum-dans-Eau (gouttelettes).
- Un tensioactif majoritairement lipophile (TL) pour la stabilisation des gouttes de l'émulsion inverse Eau-dans-MIP (globules).

Huit TL différents ont été sélectionnés et testés pour la stabilisation des émulsions inverses (Tableau 2-2). Tous ces tensioactifs ont été choisis en raison de la valeur de la HLB fournie et de leur utilisation en cosmétique et en agro-alimentaire, gage de leur innocuité.

Tableau 2-2 : Tableau récapitulatif des tensioactifs lipophiles utilisés.

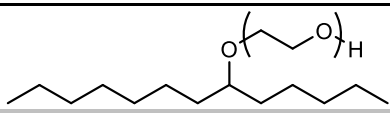
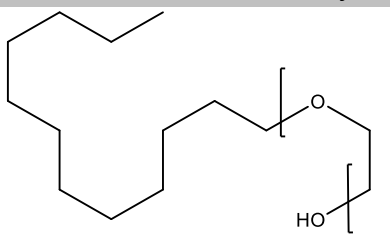
Tensioactifs	HLB	Fournisseur	Formule chimique
Polyricinoleate polyglycerol	1,5	Plaasgard	
Span80	4,3	Sigma-Aldrich	
Pluronic L121	1-7	Sigma-Aldrich	

Pluronic P31R1	2-7	Sigma-Aldrich	
Span60	4,7	Sigma-Aldrich	
Brij93	4	Sigma-Aldrich	
PE-b-PEG	1-7	Sigma-Aldrich	
Tetronic 701	4	Sigma-Aldrich	

En ce qui concerne les TH, 12 tensioactifs ont été sélectionnés en raison de leur compatibilité avec des applications cosmétiques et ont été testés (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Tableau récapitulatif des tensioactifs hydrophiles utilisés.

Tensioactifs	HLB	Fournisseur	Formule Chimique
Ifralan DC 205	13	IfraChem	
Brij58	16	Sigma-Aldrich	
BrijS100	18	Sigma-Aldrich	
Tween20	16	Sigma-Aldrich	
Tween60	14,9	Sigma-Aldrich	
Cremophor CO40	14-16	Takasago E.P.L	PEG40-huile de ricin hydrogénée
Simulsol 98	15,6	Seppic	

Tergitol 15-S-12	14,5	Sigma-Aldrich	
Cremonophor RH60	15-17	Takasago E.P.L	PEG60-huile de ricin hydrogénée
Eumulgin L	-	Takasago E.P.L	
AppyClean 6505	15	Wheatolo	Amyl Xyloside (C5)
AppyClean 6781	13	Wheatolo	Caprylyl/Capryl, Wheat Bran Glycosides

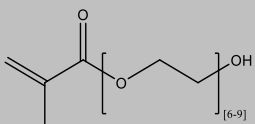
Des études de faisabilité des émulsions ont été réalisées avec chaque tensioactif afin d'obtenir la taille de gouttes appropriée pour chaque type d'émulsion, petite pour l'émulsion directe, plus grande pour l'émulsion inverse. Le protocole de formulation des émulsions est décrit dans le paragraphe II.

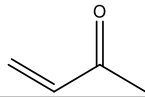
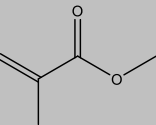
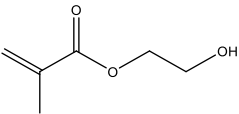
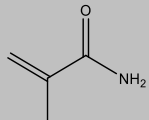
1.4. Monomères utilisés

Le but de cette étude étant de polymériser la phase aqueuse de l'émulsion multiple, notre choix s'est porté sur des monomères très hydrophiles (dont le LogP est le plus négatif possible). De plus, comme l'objectif est de les utiliser dans des applications en lien avec un contact cutané, les monomères ne doivent pas être Cancérigènes, Mutagènes ou Repro-toxiques (CMR). Enfin, afin que les capsules synthétisées possèdent des propriétés différentes, nous les avons sélectionnées avec un panel de températures de transition vitreuse (T_g) large.

Tous les monomères ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

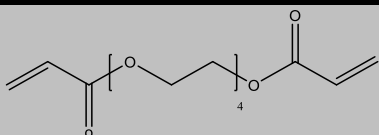
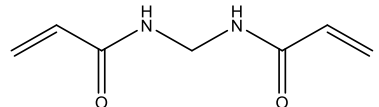
Tableau 2-4 : Tableau récapitulatif des monomères choisis ($T_{éb}$ et T_g sont respectivement les températures d'ébullition du monomère et de transition vitreuse du polymère).

Monomères	LogP	$T_{éb}$ (°C)	T_g (°C)	Formule Chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Méthacrylate de poly(éthylène glycol) (OEGMA ₅₀₀) (OEGMA ₃₆₀)	Macro-monomère	-	115		360 / 500

Méthyl vinyl cétone (MVK)	0,41	81,5	28		70
Méthacrylate de méthyle (MMA)	1,17	100,5	115		100
Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA)	0,47	213	57		130
Méthacrylamide	-0,27	215	180		71

Le but de ce travail étant de polymériser la phase aqueuse afin de créer un réseau réticulé de polymère suffisamment dense pour servir de barrière ou de frein à la diffusion du parfum, deux monomères difonctionnels hydrophiles ont été sélectionnés. Afin de permettre leur incorporation dans le réseau, ils ont été choisis avec des réactivités proches de celles des monomères monofonctionnels. De plus, nous avons décidé, toujours dans un souci de faire varier les propriétés des capsules formées, de choisir des réticulants de nature chimiques différentes. Comme pour les monomères, les réticulants ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

Tableau 2-5 : Tableau récapitulatif des réticulants choisis.

Réticulants	Formule Chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Diacrylate de tetra(éthylène glycol) (TEGDA)		302
Méthylène-bis-acrylamide (MBA)		154

1.5. Amorceurs de polymérisation

La polymérisation considérée est la polymérisation radicalaire. Une seule famille d'amorceur a été utilisée : les amorceurs dits « thermiques ». La polymérisation ayant lieu dans la phase aqueuse, l'amorceur doit être hydrosoluble. C'est pour cette raison que notre choix s'est porté sur :

- le persulfate de potassium (KPS, Sigma-Aldrich), sel dont la température de dissociation est d'environ 60°C.

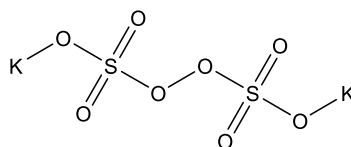


Figure 2-3 : Formule chimique du persulfate de potassium.

- un azo-macroamorceur (WAKO VPE-0201) très soluble grâce à ses unités PEG. La masse molaire de cet azo-macroamorceur est de 20 000 g.mol⁻¹. Il se dissocie à la même température que le KPS, ce qui permettra de ne pas changer la température de la polymérisation. Il a été fourni par Takasago E.P.L.

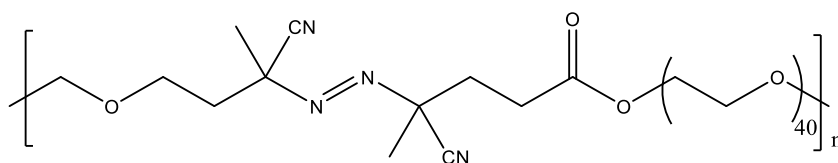


Figure 2-4 : Formule chimique de l'amorceur WAKO.

II. Formulation des émulsions

Nous avons commencé par formuler des émulsions simples, directes et inverses, afin d'optimiser les protocoles en respectant le cahier des charges particulièrement par rapport à la taille des gouttelettes et des globules. Les émulsions doubles ont ensuite été produites en deux étapes, en dispersant une émulsion directe H₁/E dans une phase huile externe (H₂) contenant le tensioactif lipophile.

II.1. Formulation des émulsions simples

Les émulsions simples sont obtenues en incorporant progressivement la phase dispersée dans la phase continue sous agitation douce à l'aide d'une spatule. Lorsque le mélange est macroscopiquement homogène (« Prémix »), l'émulsion est "homogénéisée" pour ajuster la taille moyenne et réduire la largeur de la distribution de taille. Pour cela, nous avons appliqué un écoulement de cisaillement à l'aide d'une cellule de Couette (commercialisée par la société Ademtech) qui permet de se placer dans un régime d'écoulement laminaire (le déplacement du liquide se fait par couches ne se mélangeant pas). L'avantage de cette technique est l'obtention d'une émulsion possédant une population de gouttes monodisperses^{[2],[3],[4]}. Les deux conditions pour que cette technique conduise à des distributions de tailles étroites sont que :

- le nombre capillaire C_a défini par :

$$C_a = \frac{2\tau}{P_L} = \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\gamma_{int}} \quad (2-3)$$

dépasse une valeur critique nommée $C_a^{critique}$. Grâce à cette valeur et à la relation (2-3) nous pouvons estimer la plus petite valeur de rayon des gouttes accessible à la fragmentation.

$$R \geq \frac{\gamma_{int} C_a^{critique}}{\eta_c \dot{\gamma}} \quad (2-4)$$

- Le rapport de viscosité $p = \frac{\eta_d}{\eta_c}$ soit compris entre 10^{-3} et 0,3, le mécanisme opérant est l'instabilité de Rayleigh et permet l'obtention d'émulsions quasi-monodisperses. Les gouttes s'allongent progressivement pour donner de longs cylindres. Ceux-ci sont instables et se fragmentent par le développement d'une instabilité caractérisée par une longueur d'onde bien définie. La cinétique de fragmentation est rapide (de l'ordre de la seconde). A cause de la sélectivité de la longueur d'onde conduisant à la rupture, une émulsion monodisperse est obtenue à partir d'une émulsion polydisperse.

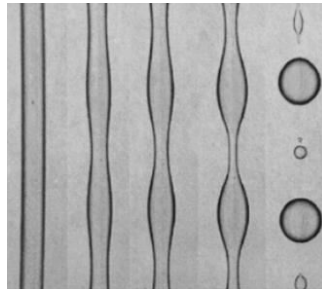


Figure 2-5 : Instabilité de Rayleigh à l'origine de la fragmentation d'une goutte isolée.

Ce mécanisme est particulièrement efficace dans le cas des émulsions concentrées.

L'émulsificateur de type Couette est composé de deux cylindres coaxiaux : un rotor (de rayon $R_r = 20$ mm) et un stator formant l'entrefer (trois stators étaient disponibles pour lesquels $e_{Couette} = 100 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ ou $400 \mu\text{m}$), et d'une seringue d'injection (Figure 2-6). Le piston est déplacé à l'aide d'un moteur pas-à-pas.

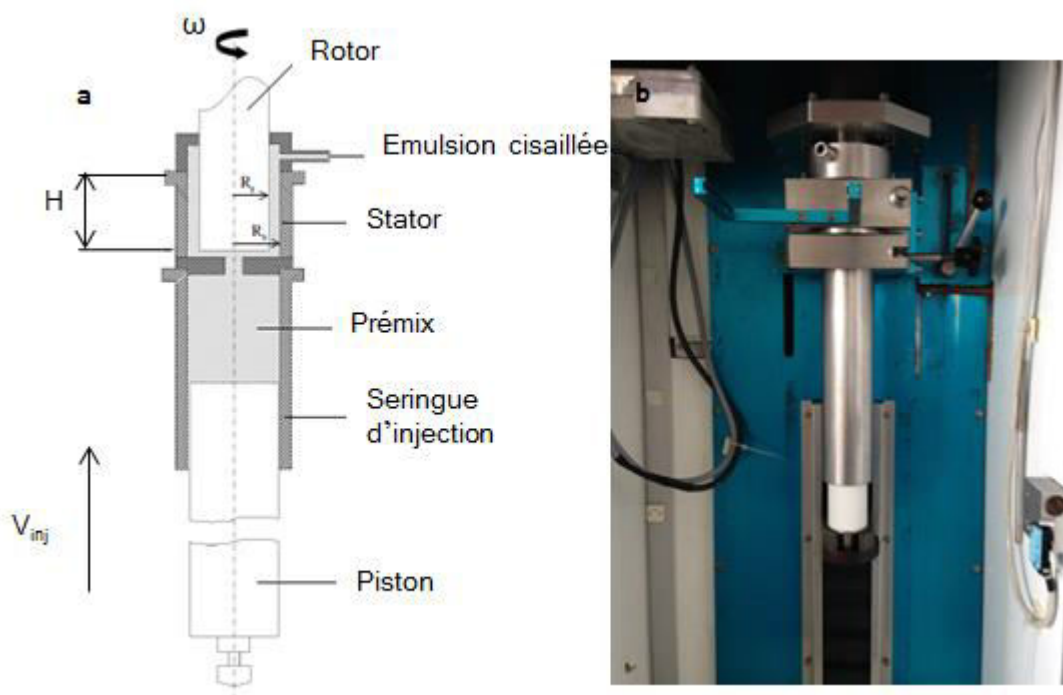


Figure 2-6 : Représentation schématique d'un émulsificateur de type Couette (Adapté de la thèse de C.Mabille [4]) (a) et Photographie d'un émulsificateur de type Couette (b).

Le « Prémix », réalisé comme décrit précédemment, est poussé à l'aide de la seringue dans l'entrefer. Le cylindre extérieur est fixe (le stator) et le cylindre interne (le rotor) est entraîné par un moteur à une vitesse angulaire ω contrôlée. Grâce aux 3 stators cités précédemment et à la relation (2-5), nous avons pu calculer les cisaillements accessibles.

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R_r}{e} \quad (2-5)$$

Ainsi, le prémix pourra être cisailé de 520 (pour $\omega=100$ rpm) à 12600 s^{-1} (pour $\omega=600$ rpm). Il est récupéré dans la partie supérieure de l'émulsificateur grâce à un collecteur.

Pour la formulation des émulsions inverses, une étude de la taille en fonction du cisaillement a été réalisée afin de déterminer la gamme de taille accessible et les conditions permettant d'obtenir des globules suffisamment grands avec une polydispersité assez faible. Les émulsions sont réalisées en dispersant 75%_m de phase aqueuse (eau + chlorure de sodium NaCl à 0,1 M) dans 25%_m de MIP contenant 10%_m de tensioactif lipophile par rapport à la phase huileuse (c'est-à-dire 2,5%_m par rapport à l'émulsion totale). Le sel est utilisé afin d'améliorer la stabilité de l'émulsion inverse. Pour la formulation des émulsions directes, le prémix a toujours été cisailé

à la même vitesse 12600 s^{-1} soit le cisaillement maximal accessible avec notre système. Cela permet d'obtenir les gouttelettes les plus petites possibles. Les émulsions directes seront toujours réalisées à $90\%_m$ de parfum dispersé dans $10\%_m$ d'eau salée (NaCl à $0,1 \text{ M}$) contenant $30\%_m$ de tensioactif hydrophile par rapport à la phase aqueuse (soit $3\%_m$ par rapport à l'émulsion totale).

II.2. Formulation des émulsions multiples

La réalisation des émulsions multiples se fait en deux étapes^{[5],[6]}. Une émulsion directe de parfum dans de l'eau est d'abord réalisée comme décrit précédemment. Cette émulsion est ensuite dispersée dans la phase huile externe. Comme pour les émulsions simples, un prémix est d'abord réalisé. Celui-ci est ensuite lui-même cisailé. Dans le cas des émulsions E/H/E, M. Nollet^[6] a montré que, pour atteindre des taux d'encapsulation élevés, la vitesse de cisaillement du prémix est un facteur très important et doit être inférieure à celle appliquée pour la réalisation du prémix. Nous avons, donc, essayé de transposer cela à nos émulsions H/E/H. C'est pour cela que plusieurs techniques d'émulsification ont été testées pour le deuxième cisaillement. La première est la cellule de Couette comme pour l'émulsion simple directe. La seconde technique est le mélangeur de laboratoire Rayneri TurboTest de chez VMI pendant 5 min à 100 tours par minute.



Figure 2-7 : Photographie du mélangeur de laboratoire Rayneri TurboTest.

III. Caractérisation des émulsions

Une fois les émulsions formulées, leur morphologie, taille et aussi la tension interfaciale entre les deux liquides ont été caractérisées.

III.1. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique d'observation directe et performante pour caractériser les systèmes colloïdaux. Cette technique d'analyse permet d'avoir

des informations essentielles à la compréhension du système. De plus, dans le cas des émulsions, elle nous permet aussi d'estimer le diamètre des gouttes ainsi que leurs formes, leurs polydispersités, leurs états d'agrégation et aussi si les émulsions sont simples ou multiples. Les observations ont été réalisées grâce au microscope optique inversé Leica Leitz, relié à une caméra numérique (IDS camera) permettant la capture d'image grâce au logiciel uEye Cokpit. La résolution du microscope optique est de 200 nm environ.

La microscopie optique peut nous permettre aussi d'obtenir la distribution de taille de nos échantillons pour pouvoir les comparer aux tailles obtenues par granulométrie laser. Le diamètre D_i de quelques dizaines d'objets est mesuré afin de calculer le diamètre moyen en volume $D[4,3]$, défini par :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i D_i}{\sum_i V_i} = \frac{\sum_i N_i D_i^4}{\sum_i N_i D_i^3} \quad (2-6)$$

Où V_i et N_i sont le volume et le nombre de gouttes de diamètre D_i . Une autre valeur qui nous intéresse est l'indice de polydispersité P défini par la relation (2-7) :

$$P = \frac{1}{\bar{D}} \frac{\sum_i V_i |\bar{D} - D_i|}{\sum_i V_i} \quad (2-7)$$

Où \bar{D} est le diamètre médian de la distribution (50% de la distribution possède un diamètre inférieur à \bar{D}). Nous considérerons qu'une émulsion est monodisperse lorsque son facteur de polydispersité est inférieur à 25%. Cette limite arbitraire a été choisie car les émulsions concentrées ($\Phi > 64\%$) de polydispersité $P < 25\%$ présentent des domaines caractérisés par un arrangement cristallin des gouttes.

III.2. Sens de l'émulsion

Pour nos applications, le sens de l'émulsion (directe ou inverse) est une problématique importante. C'est pourquoi, nous avons utilisé une méthode simple afin de le déterminer. Cette méthode est appelée méthode de la goutte. Elle consiste à mettre sur une lamelle une goutte d'eau et une goutte d'huile et de mettre une goutte d'émulsion entre les deux liquides (Figure 2-8). En effet, l'émulsion va se diluer dans la phase composant sa phase continue : soit l'eau pour une émulsion directe soit l'huile pour une émulsion inverse.



Figure 2-8 : Représentation schématique du test de la goutte.

III.3. Diffusion statique de la lumière

En complément de la microscopie optique, la "granulométrie laser" peut être utilisée pour mesurer la distribution en taille des émulsions avec une très grande statistique (plusieurs milliers de gouttes).

Cette technique est basée sur la diffusion statique de la lumière. Pour cela, nous utilisons un appareil commercialisé par Malvern sous le nom de Mastersizer 2000 couplé à une cuve Hydro SM. Il est constitué de :

- Une source lumineuse alternant entre un laser rouge He-Ne, $\lambda = 632,8$ nm et une diode électro-luminescente bleue permettant d'obtenir une meilleure précision dans les petites tailles $\lambda = 466$ nm ($D_i < 1\mu\text{m}$),
- La cellule de mesure où la dispersion à étudier circule.
- Une série de détecteurs disposés en arc de cercle afin de collecter les valeurs d'intensité I à différents angles de diffusion θ_{diff} pendant le temps de mesure.

Cette technique est sensible au volume des particules. Lorsqu'un élément de matière est soumis à un rayonnement lumineux (comme c'est le cas ici), certains rayons interagissent avec le moment dipolaire des molécules. Celles-ci répondent alors au champ électromagnétique par une oscillation de leur densité électronique. Les molécules sont alors considérées comme de petits dipôles oscillants rayonnant dans tout l'espace. Ce phénomène est appelé la diffusion du rayonnement. Il est schématisé sur la Figure 2-9.

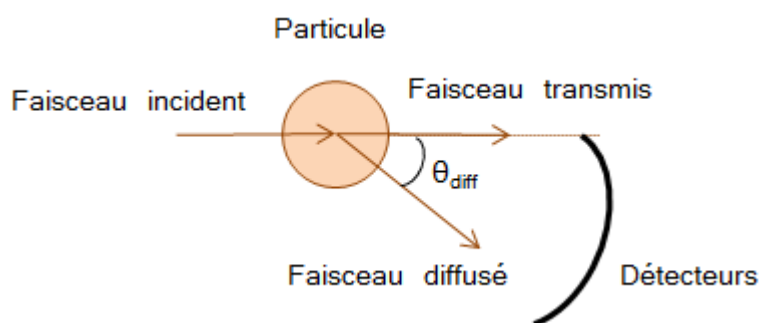


Figure 2-9 : Représentation schématique du phénomène de diffusion statique de la lumière.

Si nous considérons comme système modèle que la distribution de taille est homogène, alors la moyenne temporelle de l'intensité diffusée $I_{\theta_{diff}}$ est mesurée en fonction de l'angle de diffusion θ_{diff} . Elle se décompose en trois termes :

$$I_{\theta_{diff}} = K P_{\theta_{diff}} S_{\theta_{diff}} \quad (2-8)$$

Où $P_{\theta_{diff}}$ est le facteur de forme, $S_{\theta_{diff}}$ le facteur de structure et K une constante proportionnelle à la fraction volumique.

$P_{\theta_{diff}}$ est une fonction qui dépend de la forme et de la taille des objets diffusants. $S_{\theta_{diff}}$ est une fonction qui rend compte des interférences résultant des interactions entre les gouttes. Durant l'analyse de granulométrie laser, nous nous plaçons dans le cas où l'échantillon est très dilué. Ainsi, il n'y a plus de corrélation spatiale entre les différentes gouttes, elles se comportent, donc, comme des émetteurs incohérents. Dans ces conditions, le facteur de structure est égal à 1, $S_{\theta_{diff}} = 1$. Si l'on reprend l'équation (2-8), nous pouvons voir que la mesure de $I_{\theta_{diff}}$ permet de connaître à un facteur près la valeur du facteur de forme $P_{\theta_{diff}}$ des gouttes. A partir de l'expression théorique, issue de la théorie exacte de Mie, et de la valeur expérimentale du facteur de forme, le diamètre des gouttes peut être déterminé. La théorie de Mie, permet, grâce aux équations de Maxwell, d'obtenir le diamètre des sphères équivalentes qui diffusent la lumière de la même façon que les particules considérées.

Nos systèmes n'étant pas complètement monodisperses mais plutôt constitués d'un mélange de gouttes de diamètres différents chaque goutte diffuse la lumière suivant son propre diamètre D_i . Cela se traduit par un diagramme de diffusion $P_i(\theta_{diff})$. L'intensité mesurée du faisceau diffusé correspond à la somme des facteurs de forme pondérée par la fraction volumique des gouttes de diamètre D_i . La distribution granulométrique de l'échantillon est obtenue par une déconvolution mathématique du signal complexe obtenu. Pour cela, il est nécessaire de connaître certaines propriétés optiques des phases dispersées et continues :

- L'indice de réfraction, n_r , caractérisant la vitesse de propagation v_p de la lumière dans le milieu.
- L'indice d'absorption, n_a , caractérisant l'aptitude du milieu à absorber la lumière.

Le granulomètre laser et l'analyse de la théorie de Mie sont utilisés pour déterminer les distributions de taille des émulsions simples qu'elles soient inverses ou directes. Pour les émulsions doubles, l'utilisation de la théorie de Mie n'est plus possible car le milieu dispersé n'est plus optiquement homogène, en raison de la présence des

gouttelettes à l'intérieur des globules. Ainsi, un indice de réfraction précis ne peut pas être attribué à la phase dispersée. Pour s'affranchir de cette difficulté, les mesures de granulométrie seront effectuées en utilisant la théorie simplifiée de Fraunhofer. Dans ce contexte, les particules sont approximées par des disques opaques et les phénomènes sont décrits par les principes d'optique géométrique. Dans cette approximation, le contenu des globules est sans importance. Cette théorie donne des résultats analogues à la théorie de Mie pour des particules de diamètres supérieurs ou égaux à 10 μm . M. Nollet a démontré dans sa thèse^{[6],[7]} que pour une émulsion directe d'huile de tournesol dans de l'eau stabilisée par du caséinate de sodium ayant une taille moyenne de 20 μm , les distributions de taille obtenues par la théorie de Mie et par la théorie simplifiée de Fraunhofer sont identiques. Alors que pour une émulsion à 3,5 μm , les distributions diffèrent (la théorie de Fraunhofer surestime la présence des gouttes les plus petites) mais sont centrées sur la même valeur (même maximum).

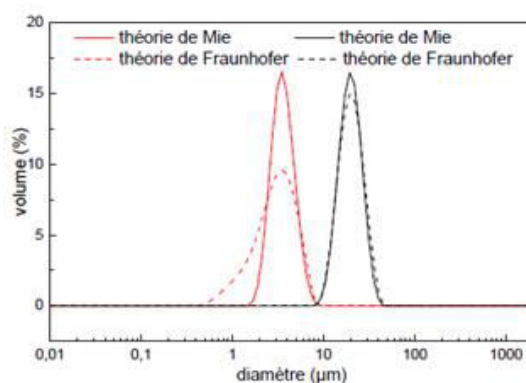


Figure 2-10 : Granulométries de deux émulsions directes caractérisées par des tailles différentes et analysées à l'aide de la théorie de Mie ou la théorie de Fraunhofer [7].

De manière générale, une mesure de granulométrie laser s'effectue comme citée précédemment après une forte dilution de l'échantillon à analyser. Ainsi, pour s'assurer que ni l'agitation ni la dilution ne modifient la distribution de taille, les mesures sont comparées aux observations en microscopie optique.

III.4. Mesure de tensions interfaciales

Les mesures de tensions superficielles et/ou interfaciales ont été réalisées à l'aide de la méthode de la goutte pesée. Cette technique consiste à former au bout d'une aiguille droite une goutte de la phase la plus lourde et d'en augmenter progressivement et de façon quasi statique son volume. L'aiguille trempe dans la phase la moins dense. Lorsque le poids de la goutte devient supérieur aux forces capillaires qui retiennent la goutte à l'aiguille, la goutte se détache. L'ensemble est

posé sur une balance de précision permettant de déterminer la masse exacte et donc le volume correspondant au détachement. Lorsque la goutte est composée de la phase la moins dense et que la phase la plus dense est la solution réceptrice, comme cela a été le cas, la forme de l'aiguille doit être adaptée (Figure 2-11),

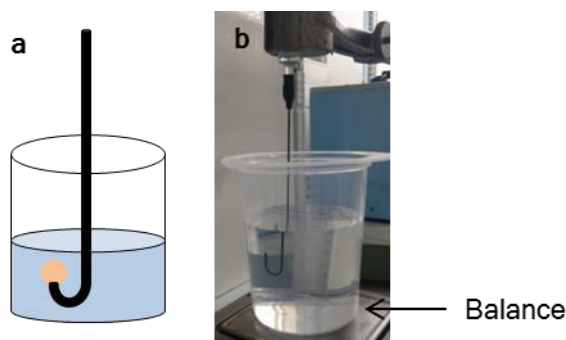


Figure 2-11 : Représentation schématique de la méthode de la goutte pesée (a) photographie d'une expérience de goutte pesée (b).

A l'équilibre, les deux forces sont égales et en mesurant la masse de la goutte, il est alors possible d'accéder à la tension interfaciale γ entre les deux solutions par les relations suivantes :

$$2\pi r f \gamma = \Delta\rho \frac{m}{\rho} g \quad (2-9)$$

avec :

$$f = 1,017 - 1,334 \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right) + 1,477 \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right)^2 - 0,471 \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right)^3 \quad \text{Pour } \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right) < 0,4 \quad (2-10)$$

$$f = 0,9 - 0,71 \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right) + 0,4245 \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right)^2 \quad \text{Pour } \left(\frac{r}{\sqrt{v}} \right) < 0,4 \quad (2-11)$$

$$v = \frac{m}{\rho} \quad (2-12)$$

Où :

- r est le rayon de l'aiguille (interne ou externe selon que la goutte mouille l'intérieur ou l'extérieur de l'aiguille) dans le cas présent $r = 0,3$ mm,
- f est un facteur correctif prenant en compte la complexité de la forme de la goutte lors de son détachement,
- v est le volume de la goutte, m sa masse et ρ sa masse volumique.

IV. Protocole de polymérisation

La deuxième étape de ce travail de thèse a été de polymériser la phase aqueuse de l'émulsion multiple considérée. Bien qu'elle ait lieu dans un milieu

dispersé, cette polymérisation est considérée comme une polymérisation en phase aqueuse et non comme une polymérisation en émulsion. En effet, les gouttes de l'émulsion double servent de « réacteurs » à la polymérisation.

IV.1. Synthèse du polymère

Le même protocole de polymérisation sera utilisé quel que soit le système polymérisé. Cependant, le temps de polymérisation, le contenant ainsi que la méthode d'agitation pourront varier mais cela sera indiqué le cas échéant.

- Réalisation de l'émulsion selon les protocoles décrits dans la section III.
- Introduction de l'émulsion dans un ballon avec un barreau aimanté de type olive.
- Agitation de l'émulsion à 100 rpm grâce à un agitateur magnétique.
- Bullage d'azote dans le milieu pendant 1 heure afin d'éliminer l'oxygène.
- Chauffage de l'émulsion à 70°C pour amorcer la polymérisation.
- Maintien de la température pendant 24 heures.
- Exposition du milieu à l'air afin de stopper la polymérisation.
- Récupération du milieu polymérisé.

Tableau 2-6 : Composition type d'une polymérisation d'une émulsion inverse à base de Méthacrylamide. Tous les pourcentages massiques sont donnés en fonction de la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Amorceur	Sel	H ₂ O	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
Méthacrylamide	KPS	NaCl	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
11,2% _m	0,2% _m	3,7% _m	59,9% _m	22,5% _m	2,5% _m	15/85

Tableau 2-7 : Composition type de conditions de polymérisation d'une émulsion multiple à base de Méthacrylamide et de MbA. Tous les pourcentages massiques sont donnés en fonctions de la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Réticulant	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
Méthacrylamide	MbA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
8,5% _m	0,8% _m	0,2% _m	0,4% _m	16,7% _m	0,7% _m	47,7% _m	22,5% _m	2,5% _m	15/85

IV.2. Purification du polymère obtenu

Lors d'une application industrielle, les capsules sont utilisées directement. Dans le cadre de cette étude, afin de pouvoir analyser le polymère obtenu, une fois le milieu polymérisé récupéré, il a été purifié. Deux protocoles de purification ont été établis, l'un pour traiter des polymérisations réalisées en émulsion inverse et le second pour les émulsions doubles.

IV.2.1. Purification du polymère issu de la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion inverse

Le protocole de purification du polymère est le suivant :

- Lavage du milieu au pentane grâce à plusieurs cycles de centrifugation de 20 minutes à 10000 g (où g est l'accélération terrestre = $9,81 \text{ m.s}^{-2}$) afin d'éliminer le monomère résiduel, les tensioactifs et le MIP. En d'autres termes, nous dispersons le milieu obtenu dans le pentane qui est un bon solvant des espèces que nous voulons éliminer, nous le centrifugeons, évacuons le surnageant pour le remplacer par du pentane « propre ».
- Elimination de l'eau résiduelle par un séchage du solide obtenu pendant 12 heures à l'étuve à 50°C.
- Obtention du polymère.
- Pesée du polymère et calcul de la conversion par gravimétrie. Pour cela la relation (2-13) a été utilisée.

$$\text{Conversion} = \frac{m_{\text{polymère obtenu}}}{\%_{\text{monomère}} * m_{\text{prélevée}}} \quad (2-13)$$

La masse du polymère obtenu est mesurée en pesant la masse de solide obtenu après purification et séchage (en y soustrayant la quantité de sel (NaCl et KPS) présent dans l'échantillon et des tensioactifs). La masse prélevée correspond à la quantité du milieu polymérisé pesé avant l'étape de purification. Le $\%_{\text{monomère}}$ correspond au pourcentage massique initial en monomère dans le milieu.

IV.2.2. Purification du polymère issu de la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion multiple

Pour la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion multiple, le protocole de purification est le suivant :

- Lavage à l'éthanol grâce à plusieurs cycles de centrifugations (20 min à 6000 g). Cela permet d'éliminer le MIP, les monomères résiduels (mono et bi-fonctionnels), les tensioactifs ainsi que le parfum.
- Lyophilisation du solide obtenu.
- Pesée pour la détermination de la conversion, la relation (2-13) établie dans le cas de l'émulsion inverse a été modifiée pour prendre en compte la présence d'eau éventuelle malgré la lyophilisation pour donner la relation (2-14).

$$\text{Conversion} = \frac{m_{\text{polymère obtenu}} * \% \text{solide ATG}}{\% \text{monomère} * m_{\text{prélevé}}} \quad (2-14)$$

V. Caractérisation du polymère

Le polymère est analysé de plusieurs manières afin de connaître ses propriétés thermo-mécaniques.

V.1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique permettant de connaître les réponses physiques d'un polymère à la température. Elle mesure les échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (ici l'alumine). Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (dans notre cas l'azote) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'ensemble des calculs réalisés par l'interface informatique se fait par rapport au thermocouple positionné entre l'échantillon et la référence comme le montre la Figure 2-12. Avec la température, l'échantillon analysé subit des transitions de phase. Durant celles-ci, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour le maintenir à la même température que la référence. Ainsi, en mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, l'analyse DSC permet de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours de cette transition.

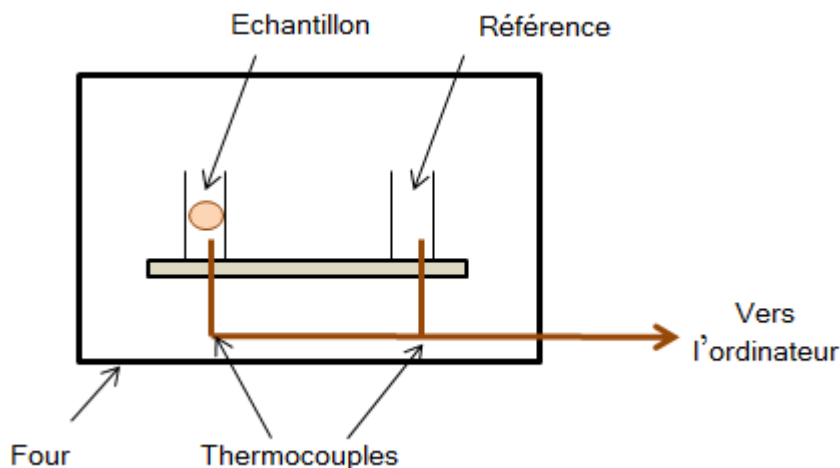


Figure 2-12 : Représentation schématique de la DSC (Adapté de <http://www.ecam.fr>).

Les différentes transitions intéressantes pour nous sont :

- La température de transition vitreuse (T_g) du polymère.
- Les éventuelles températures de fusion et de cristallisation du polymère.

Toutes les analyses ont été réalisées à l'aide d'une DSC Q100 RCS commercialisée par TA Instruments. Le protocole utilisé est le suivant :

- Départ de l'analyse à -80°C
- Montée en température de -80°C à 120°C à une vitesse de 10°C par minute.
- Descente en température de 120°C à -80°C à une vitesse de 10°C par minute.
- Montée en température de -80°C à 230°C à une vitesse de 10°C par minute.
- Descente en température de 230°C à -50°C à une vitesse de 10°C par minute.

V.2. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique, complémentaire à la DSC, permettant d'enregistrer l'évolution de la masse d'un échantillon quand on lui fait subir une augmentation de température. Ainsi, nous pouvons suivre l'évaporation/dégradation des constituants de l'échantillon analysé. Cette analyse peut se faire sous air. Toutes nos analyses ont été réalisées sur l'ATG Q500 commercialisé par TA Instruments.

Le protocole utilisé pour nos analyses est le suivant :

- Montée en température de 25°C à 600°C à une vitesse de 10°C par minute.

- Phase d'équilibrage à 200°C.

VI. Caractérisation des capsules

Une fois les capsules de parfum synthétisées, il est intéressant de les caractériser d'un point de vue colloïdal, de l'encapsulation, de la cinétique de libération et de leur résistance mécanique.

VI.1. Etude de la morphologie des capsules

Afin de caractériser la morphologie des capsules synthétisées, une technique d'imagerie plus performante que la microscopie optique a été utilisée : la microscopie électronique à balayage (MEB). La principale différence avec la microscopie optique est l'utilisation des électrons à la place des photons lors de l'observation. Au cours de cette étude, les observations MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi TM-1000 à une tension d'accélération de 15 kV. La chambre du MEB est sous vide durant toute l'analyse (10^{-5} Pa).



Figure 2-13 : Photographie du MEB TM-1000

La microscopie électronique à balayage est basée sur le balayage de la surface à analyser par un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Grâce aux différentes interactions entre un volume donné du matériau à analyser et les électrons, plusieurs types de radiations sont formés :

- les radiations réfléchies : ne pénètrent pas dans l'échantillon et se décomposent en électrons primaires rétro-diffusés, en électrons secondaires, en électrons Auger,
- les radiations absorbées,
- les radiations transmises telles que les électrons n'ayant pas interagi et les électrons diffusés de manière élastique ou inélastique.

L'image de l'échantillon à analyser peut être formée grâce à la récupération des électrons secondaires et/ou rétro-diffusés et leur synchronisation avec le balayage du faisceau incident. Le contraste de l'image permet de rendre partiellement compte de la nature du matériau (densité électronique). Comme les échantillons à analyser doivent être conducteurs pour éviter les surcharges lorsque l'échantillon est balayé par le faisceau d'électrons, ceux-ci sont préalablement métallisés sous vide avec un alliage or-palladium. Les échantillons sont séchés avant métallisation.

Le vide de la chambre pouvant affecter la morphologie des capsules, nous avons également observé nos échantillons en cryo-MEB. Cette technique consiste à congeler très rapidement des échantillons sous forme hydratée dans de l'azote liquide, de manière à les figer dans une glace amorphe c'est-à-dire non cristalline. L'utilisation de la cryo-microscopie (manipulation et maintien des échantillons à basse température) multiplie la durée de vie de l'échantillon sous le faisceau d'électrons par un facteur deux ou trois. L'échantillon est métallisé grâce à un alliage palladium/or (80/20) pendant 20 secondes pour améliorer la conductivité du matériau. Ensuite, il faut casser avec une lame de cutter le dessus de l'échantillon pour enlever l'effet de condensation de la congélation et permettre de voir l'échantillon.

VI.2. Quantification du taux de parfum encapsulé

Deux mesures différentes permettent de quantifier le taux d'encapsulation des capsules synthétisées, une façon directe et une façon indirecte.

VI.2.1. Mesure du parfum encapsulé total

La dispersion de capsules est mise en contact avec de l'éthanol dans un bain à ultrason pendant 30 min. L'éthanol doit permettre la fuite du parfum dans celui-ci. Il est ensuite récupéré, filtré puis analysé en GC. Grâce à une calibration interne de l'appareil, il est possible de connaître exactement la quantité de chaque molécule présente dans l'échantillon. Chaque mesure est répétée trois fois afin de s'assurer des résultats obtenus.

VI.2.2. Mesure indirecte : Mesure du parfum non encapsulé

Cette technique consiste à mesurer la quantité de parfum non encapsulée et ainsi déduire celle encapsulée. La mesure du parfum non encapsulé se fait en mettant la dispersion de capsules en contact avec du MIP pendant 20 minutes sous faible agitation au roll-on. Le parfum non encapsulé migre dans le MIP. Celui-ci est récupéré, dilué dans de l'éthanol (5%_m de phase MIP) et analysé par GC avec le même protocole que celui décrit précédemment. Ayant déterminé la quantité de parfum

non encapsulé et connaissant la quantité de parfum initialement introduite dans le milieu, nous pouvons en déduire la quantité de parfum encapsulé. Cette mesure a été faite pour toutes les capsules à différentes dates afin de déterminer les cinétiques de libération du parfum pendant le stockage.

VI.3. Résistance Mécanique des capsules

La connaissance des propriétés mécaniques de nos capsules est une chose importante pour les applications futures. Pour cela, plusieurs protocoles ont été utilisés.

VI.3.1. Résistance des capsules au vide

Une des propriétés intéressantes à regarder est la résistance de nos capsules au vide. Cela peut nous permettre d'apprécier si le vide appliqué par le MEB lors des observations aura un impact sur la morphologie des capsules. Et ainsi, nous saurons si les clichés obtenus sont vraiment représentatifs de notre échantillon.

Le protocole appliqué est très simple, l'échantillon dont nous voulons connaître les propriétés de résistance est mis dans un ballon placé sous vide primaire (10^{-3} Pa) durant 12 heures. Il est pesé avant et après sa mise sous vide afin de vérifier une éventuelle évaporation d'un des constituants. L'échantillon est ensuite re-dispersé dans de l'eau et observé au microscope optique afin de vérifier la morphologie des capsules.

VI.3.2. Test de compression

Le test de compression peut nous permettre de déterminer à partir de quelle pression les capsules se cassent. Pour cela, un système de socle, piston et masse a été utilisé. Celui-ci a été fabriqué par l'atelier mécanique du CRPP. Différentes masses ont été testées afin d'atteindre plusieurs pressions. Grâce à cela nous pouvons estimer la pression seuil de cassure des capsules (Figure 2-14).

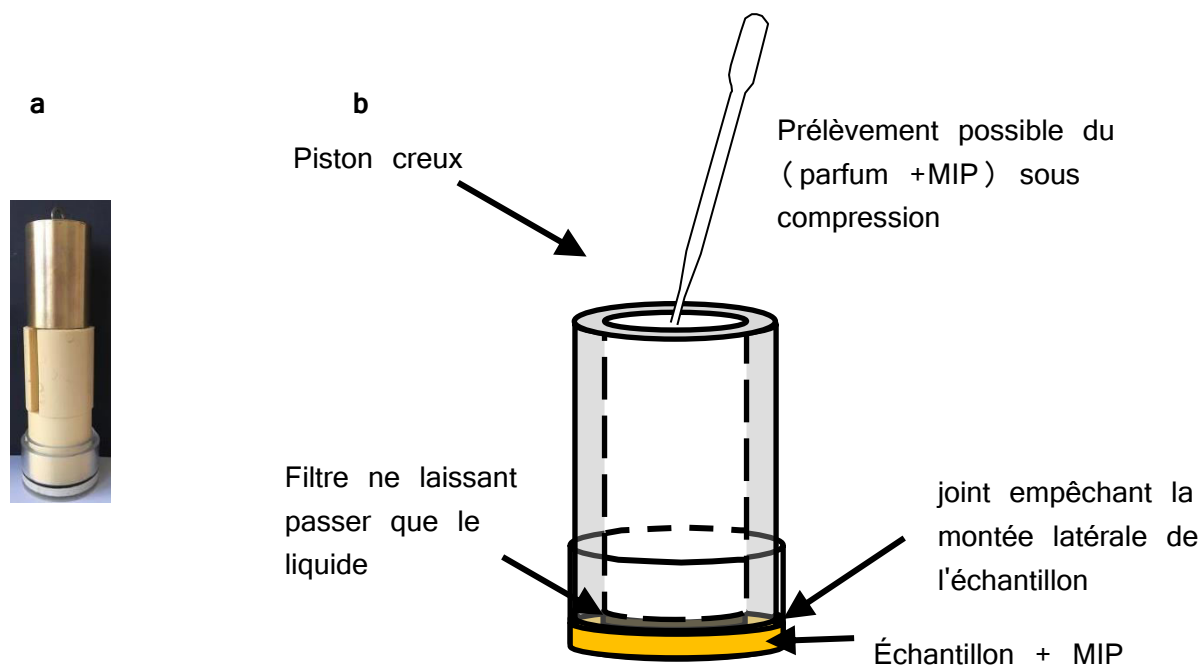


Figure 2-14 : De bas en haut: Socle, piston, dispositif permettant la récupération de la phase MIP, masse (a) Schéma descriptif du dispositif mis au point avec l'aide de l'atelier du CRPP (b).


Une quantité connue de capsules est mise dans le socle et recouverte de MIP (1:1). Le piston est placé sur l'échantillon, un joint empêche à l'échantillon de remonter le long des parois tandis que des pores permettent au parfum libéré d'être récupéré dans du MIP. Les différentes masses sont ensuite posées dessus. Ce dispositif nous a permis de déterminer si les capsules, grâce aux différentes pressions appliquées, libèrent plus ou moins de parfum. De plus, en enlevant la masse, nous avons pu déterminer si elles réabsorbaient ou non le parfum libéré.

VI.4. Mesure de la fuite des capsules

La mesure de la fuite du parfum en dehors des capsules en contact avec l'air est un facteur important pour la compréhension du système. Nous avons tout d'abord testé la fuite à température ambiante (20°C) dans une armoire thermostatée en mesurant la masse à intervalles de temps réguliers pendant une durée donnée. La deuxième mesure de fuite est réalisée en ATG. L'échantillon est placé à 40°C pendant 12h. Ainsi, nous pouvons voir l'évolution de sa masse au cours du temps.

VII. Références

- [1] J. T. Davies, « A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent », *Proc 2nd Intern Congr Surf. Act. Butterworths Sci. Publ. Lond.*, vol. 426, 1957.
- [2] C. Mabile *et al.*, « Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions », *Langmuir*, vol. 16, n° 2, p. 422-429, janv. 2000.
- [3] « C. Mabile *et al.*, « Monodisperse fragmentation in emulsions Mechanisms and kinetics », *Europhysics Letters* 61, no 5 (2003) 708-714..pdf ». .
- [4] C. Mabile, « Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2000.
- [5] C. Goubault *et al.*, « Shear Rupturing of Complex Fluids: Application to the Preparation of Quasi-Monodisperse Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions », *Langmuir*, vol. 17, n° 17, p. 5184-5188, août 2001.
- [6] M. Nollet *et al.*, « Water fluxes and encapsulation efficiency in double emulsions: impact of emulsification and osmotic pressure unbalance », *Soft Matter*, vol. 12, n° 14, p. 3412-3424, 2016.
- [7] « M.Nollet, « Etude de l'encapsulation de Cydia Pomonella Granulovirus (CpGV) dans des émulsions doubles », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2012.pdf ». .



Chapitre 3 :
Formulation, étude et polymérisation des
émulsions simples




Table des Matières

Chapitre 3	:.....	91
I.	Introduction	95
II.	Formulation des émulsions simples.....	95
II.1.	<i>Formulation de l'émulsion directe.....</i>	<i>95</i>
II.2.	<i>Formulation de l'émulsion inverse.....</i>	<i>100</i>
III.	Formulation et étude de l'émulsion inverse en présence des monomères	103
III.1.	<i>Choix des monomères</i>	<i>104</i>
III.2.	<i>Formulation de l'émulsion inverse avec les monomères.....</i>	<i>105</i>
III.2.1.	Formulation avec l'amorceur ionique	105
III.2.2.	Formulation avec le macroamorceur	112
III.3.	<i>Etude interfaciale des émulsions inverses.....</i>	<i>114</i>
IV.	Polymérisation de l'émulsion inverse	116
IV.1.	<i>Polymérisation amorcée par le KPS.....</i>	<i>117</i>
IV.1.1.	Polymérisation du méthacrylamide.....	117
IV.1.2.	Polymérisation de la MVK.....	120
IV.1.3.	Polymérisation des macromonomères d'OEGMAs.	124
IV.2.	<i>Polymérisation avec un macroamorceur.....</i>	<i>127</i>
V.	Conclusion	131
VI.	Références	132

I. Introduction

Afin de réaliser les émulsions doubles, il est nécessaire d'étudier tout d'abord la formulation des émulsions directes et inverses séparément. Les émulsions directes doivent être constituées de petites gouttes afin d'être "encapsulables" dans les globules de l'émulsion inverse. La deuxième partie de ce chapitre portera sur le choix des monomères qui seront incorporés à la phase aqueuse de l'émulsion inverse. Cette dernière sera ensuite polymérisée afin de sélectionner les monomères les plus performants qui seront retenus pour la réalisation de l'émulsion double.

II. Formulation des émulsions simples

Les émulsions simples ont toujours été préparées, sauf indication contraire, selon le même protocole ; le « prémix » est réalisé à la main en ajoutant la phase dispersée dans la phase dispersante petit à petit pour ensuite être cisailé à la Cellule de Couette à différentes vitesses suivant l'émulsion considérée.

II.1. Formulation de l'émulsion directe

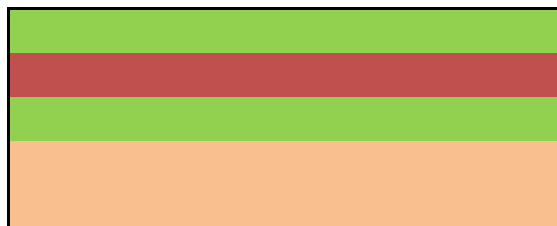
L'émulsion directe (H/E où H = parfum) servant de phase dispersée dans notre émulsion finale, elle doit avoir une taille de l'ordre du micromètre afin de pouvoir être encapsulée par les globules de l'émulsion inverse. Afin de respecter cette contrainte, un certain nombre de tensioactifs ont été testés. Chaque émulsion a été réalisée à 90%_m en parfum. Les tensioactifs ont été choisis en raison de leur acceptation en cosmétique et, aussi, car ils sont considérés comme des tensioactifs hydrophiles (TH) par les fournisseurs.

Tableau 3-1 : Tableau récapitulatif des essais d'émulsions directes à 90%_m de parfum dans de l'eau salée (0,1 M de NaCl) pour 30%_m de TH dans la phase aqueuse. ●

Emulsion Directe ● *Séparation de phase ou déphasage rapide en deux phases transparentes*
 ● *Emulsion inverse* ● *Impossibilité de formuler l'émulsion.*

Tensioactifs	Parfum A	Parfum B
Ifralan DC 205	●	●
Brij58	●	●
BrijS100	●	●
Tween20	●	●
Tween60	●	●
Cremophor CO40	●	●
Simulsol 98	●	●

Tergitol 15-S-12
Cremophor RH60
Eumulgin L
AppyClean 6505
AppyClean 6781



Comme on peut l'observer dans le Tableau 3-1, certains tensioactifs n'ont pas permis la formulation d'émulsions directes (Figure 3-1) très concentrées (90%_m). La photographie (a) montre la tentative de solubilisation du tensioactif Simulsol 98. Ce tensioactif, pourtant considéré comme hydrophile, a été impossible à solubiliser dans l'eau quelle que soit sa concentration. La photographie (b) de la Figure 3-1 montre que pour le Tween60, le parfum A n'a pas pu être émulsionné jusqu'à 90%_m (présence de très grandes gouttes non stables dès l'ajout de 10%_m de parfum).

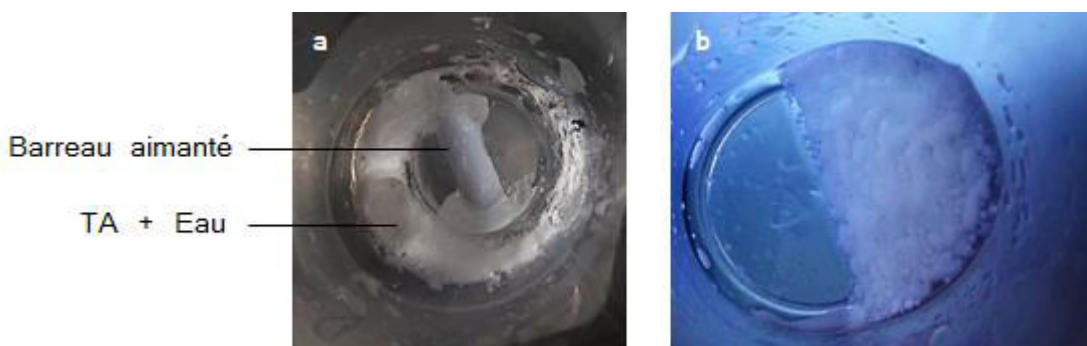


Figure 3-1 : Photographie vue du haut de la non solubilisation du Simulsol98 (a) et de la déstabilisation de l'émulsion à base de parfum A et de Tween60 (b).

Pour les Cremophors RH60 et CO40, quel que soit le parfum (A et B), l'émulsion faite à la main à 90%_m de parfum s'est révélée être une émulsion inverse (puisque de la sédimentation des gouttes a été observée). Toutefois, avec le Cremophor CO40 en travaillant à une composition de 50/50_{m/m} de parfum et de phase aqueuse et en appliquant une agitation turbulente grâce à un Ultra Turrax® (UT) à 15000 rpm pendant 30 secondes, une émulsion directe stable a pu être obtenue (Figure 3-2). La phase inférieure présente sur la photographie a₁ de la Figure 3-2 représente l'eau avec le tensioactif. Celui-ci étant coloré, cela donne un effet coloré au mélange.

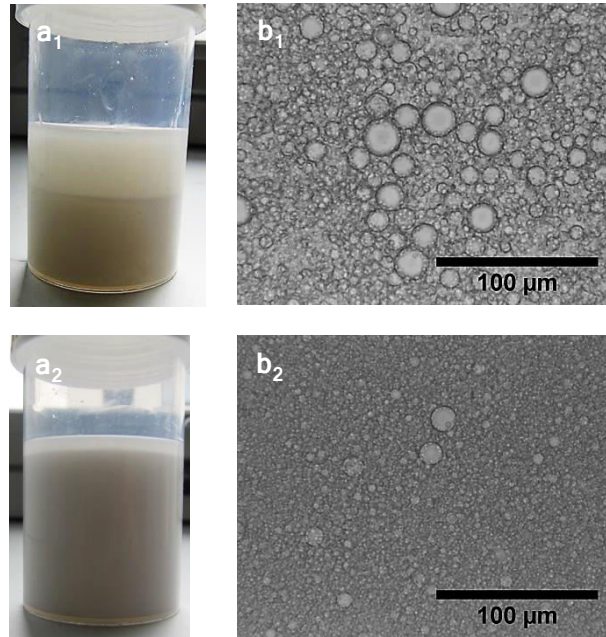


Figure 3-2 : (a) Photographie de l'émulsion obtenue grâce à l'UT pour le parfum A (50%_m) et le Cremophor RH60 (a₁) et pour le parfum A (50%_m) et le Cremophor C040 (a₂) (b) observation au microscope optique (MO) de l'émulsion obtenue stabilisée par le Cremophor RH60 et observée avant déphasage (b₁) observation au MO de l'émulsion obtenue stabilisée par le Cremophor C040 et observée avant déphasage (b₂).

Les mêmes résultats ont été obtenus pour le parfum B. Ces tensioactifs ne permettant pas de travailler à 90%_m en parfum, ils n'ont pas été conservés pour la suite de notre étude.

Pour la famille des AppyCleans, la préparation des émulsions a permis l'obtention d'émulsions directes mais celles-ci se déstabilisaient trop vite pour l'application souhaitée quel que soit le parfum utilisé (un exemple est représenté sur la Figure 3-3).

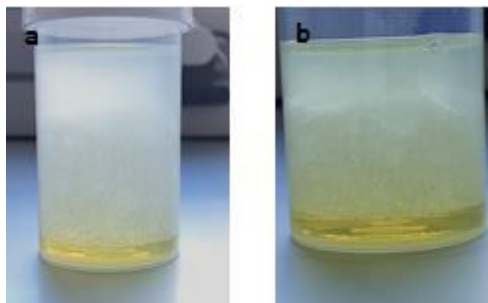


Figure 3-3 : Photographie des deux émulsions préparées à la main avec le TH Appyclean 6505 et le Parfum A (a) et le parfum (B). Les photographies ont été prises 5 minutes après la préparation des émulsions.

Ces résultats nous ont forcées à abandonner cette famille de tensioactifs.

En ce qui concerne les THs Brij58 et BrijS100, leur solubilisation dans l'eau salée (0,1 M NaCl) n'est possible qu'à chaud. Les essais de solubilisation ont donc été réalisés à 50°C.

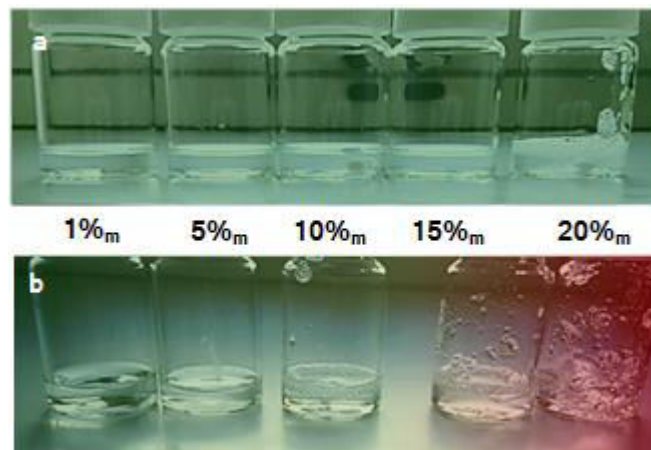


Figure 3-4 : Tests de solubilité dans l'eau à 50°C des tensioactifs Brij58 (a) et BrijS100 (b) en fonction de leur concentration. ● Bonne solubilité dans l'eau et phase peu visqueuse ● formation d'un gel.

Comme observé sur la Figure 3-4, le Brij58 est soluble dans l'eau salée à 50°C pour toutes les concentrations testées. Le BrijS100, lui, commence à former un gel dès 15%_m. Les tests d'émulsification ont donc été réalisés à 20%_m pour le Brij58 et à 10%_m pour le BrijS100 (concentration maximale possible en tensioactif avant augmentation significative de la viscosité). Malheureusement, quel que soit le parfum utilisé, l'émulsion se déstabilise complètement dès l'ajout de 18,5%_m de parfum pour le Brij58 et de 22%_m pour le BrijS100 et cela malgré la préparation de l'émulsion à 50°C. Ainsi, cette famille de tensioactifs, elle aussi, a été éliminée pour notre étude.

Les cinq THs restant ont permis la formulation d'émulsions directes. Les résultats en termes de gamme de taille sont répertoriés sur la Figure 3-5. Les tailles ont été mesurées par Granulométrie Laser.

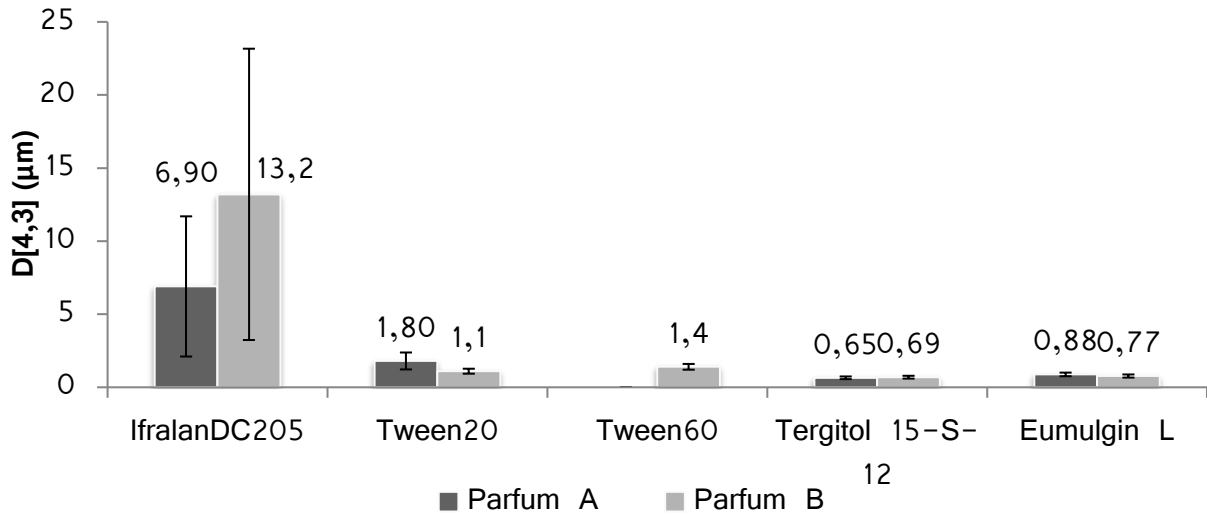


Figure 3-5 : Graphique représentant la comparaison des différentes tailles de gouttes obtenues lors de la préparation des émulsions directes avec les différents THs. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'émulsion considérée.

Une des premières choses à souligner est le fait que pour le Tween60 la formulation de l'émulsion directe n'a été possible que pour le parfum B (parfum dont la tension interfaciale avec l'eau est la plus haute cf. Chapitre 2). La méthode d'encapsulation ne devant pas dépendre du parfum encapsulé, il a été décidé de ne pas garder ce tensioactif pour la suite de l'étude. L'lfralanDC205 permet l'obtention d'émulsions directes dont la taille des gouttes est respectivement de 6,9 µm et 13,2 µm pour les parfums A et B (Figure 3-6). Elles sont trop grandes pour ensuite être encapsulées dans des globules d'une dizaine de micromètres. Ce tensioactif a, donc, dû être abandonné.

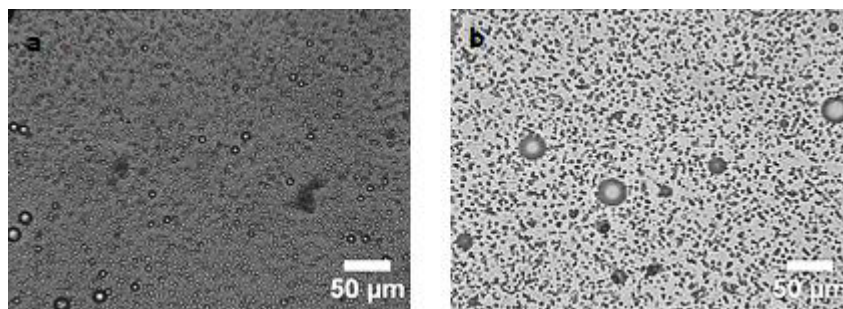


Figure 3-6 : Observation au microscope optique des émulsions directes formulées avec l'lfralan DC205 et le parfum A (a) et l'lfralan DC205 et le parfum B (b).

Le Tween20, le Tergitol 15-S-12 et l'Eumulgin L sont les trois tensioactifs restants permettant l'obtention de gouttelettes de taille adéquate.

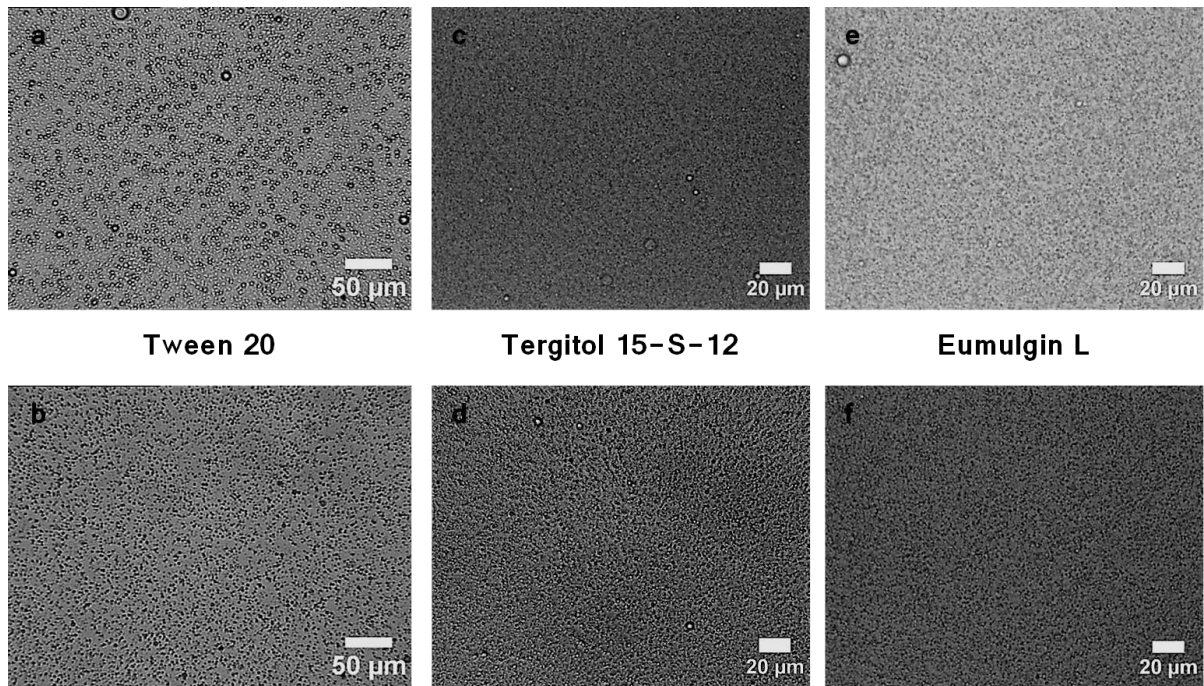


Figure 3-7 : Observation au microscope optique des émulsions directes formulées avec le parfum A (a,c,e) / le parfum B (b,d,f) et les tensioactifs cités.

Comme observé sur la Figure 3-5 et la Figure 3-7, les émulsions formulées avec l'Eumulgin L et le Tergitol 15-S-12 ont des gouttes de tailles plus petites que les émulsions formulées avec le Tween20. Cependant, en faisant une étude de stabilité dans le temps, il s'est avéré que les émulsions formulées avec l'Eumulgin L se déstabilisaient avec le temps alors que celles avec le Tween20 ou avec le Tergitol 15-S-12, restaient stables. Les THs utilisés pour le reste de l'étude seront donc le **Tween20** et le **Tergitol 15-S-12**.

Nous avons donc réussi à obtenir des émulsions directes de tailles micrométriques et suffisamment stables (plusieurs semaines au moins) avec deux différents THs sur les 12 préalablement testés.

II.2. Formulation de l'émulsion inverse

Afin de pouvoir encapsuler les gouttelettes préalablement formulées, des tensioactifs lipophiles (TL) permettant d'obtenir des émulsions inverses dont les globules possèdent une taille d'une dizaine de micromètres environ ont été recherchés. Huit TLs acceptés dans le domaine cosmétique ont été testés. La formulation des émulsions s'est faite, à moins d'une mention indiquant le contraire, en dispersant 75%_m d'eau salée (0,1

M de NaCl) dans une phase huile composée de MIP. Les tensioactifs ont été testés à une concentration de 10%_m dans la phase huile.

Tableau 3-2 : Tableau récapitulatif des essais d'émulsions inverses à 75%_m d'eau salée (0,1 M de NaCl) dans du MIP avec 10%_m de tensioactif lipophile dans la phase huile.

● Emulsion inverse ● Emulsion directe ● Impossibilité de formuler l'émulsion.

Tensioactifs	MIP
PGPR	●
Span80	●
Pluronic L121	●
Pluronic P31R1	●
Span60	●
Brij93	●
PE-b-PEG	●
Tetronic 701	●

Comme pour les tensioactifs hydrophiles, certains tensioactifs censés être lipophiles n'ont pas pu être solubilisés dans la phase huile, ici le MIP. C'est le cas du copolymère PE-b-PEG, qui même en le chauffant à 60°C afin de le rendre plus hydrophobe, ne s'est pas solubilisé dans l'huile (Figure 3-8).



Figure 3-8 : Photographie du test de solubilisation du PE-b-PEG à 10%_m dans le MIP.

Comme observé dans le Tableau 3-2, certains tensioactifs ont conduit à la formation d'émulsions inverses peu stables ou d'émulsions directes.

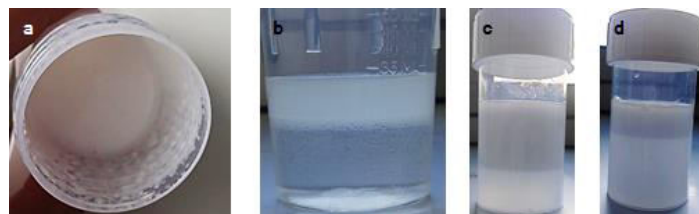


Figure 3-9 : Photographie des essais de préparation à la main des émulsions inverses à 75%_m de phase aqueuse et 10%_m de tensioactif dans la phase huile (2,5%_m par rapport à l'émulsion totale) Pluronic L121 (a) Pluronic P31R1 (b) Brij93 (c) et Tetronic 701 (d).

Comme le montre la Figure 3-9 avec les photographies (b), (c) et (d), quand les tensioactifs Pluronic P31R1, Brij93 et Tetronic 701 sont utilisés pour stabiliser l'interface, les émulsions crèment. Ainsi, au lieu d'être inverses, les émulsions formées sont directes. En ce qui concerne la photographie (a) de la Figure 3-9, l'émulsion s'est déstabilisée et des gouttes sont visibles à l'œil nu sur les bords du flacon.

Afin de favoriser l'obtention d'émulsions inverses, la proportion des deux phases a été modifiée : les émulsions ont été reformulées à 50/50 m/m de phase aqueuse et de la phase huileuse à l'aide d'un UT à 15000 rpm pendant 30 secondes.



Figure 3-10 : Photographie des essais de formulation à l'UT des émulsions inverses à 50%_m de phase aqueuse et 10%_m de tensioactif dans la phase huile Pluronic L121 (a) Pluronic P31R1 (b) Brij93 (c) et Tetronic 701 (d).

Malheureusement, malgré ces conditions plus favorables et l'agitation à l'UT, les émulsions obtenues crèment (Figure 3-10) ce qui veut dire qu'elles sont encore directes. Ces 4 tensioactifs ont donc été abandonnés.

Pour le Span60 (Figure 3-11), une fois encore l'émulsion obtenue crème en moins de 2 minutes, signe de la formation d'une émulsion directe.



Figure 3-11 : Photographie de l'émulsion formulée à 75%_m de phase aqueuse et le tensioactif Span60 à une concentration de 10%_m dans la phase huile.

L'utilisation du Span80 et du PGPR permet d'obtenir des émulsions inverses. Afin de varier la taille des globules pour sélectionner la taille ciblée pour notre projet, plusieurs vitesses de cisaillement ont été appliquées pour les deux tensioactifs. Les différentes

vitesses de cisaillement ont été obtenues en faisant varier la vitesse de rotation du rotor de la cellule de Couette ainsi que l'écart entre le rotor et le stator (l'entrefer).

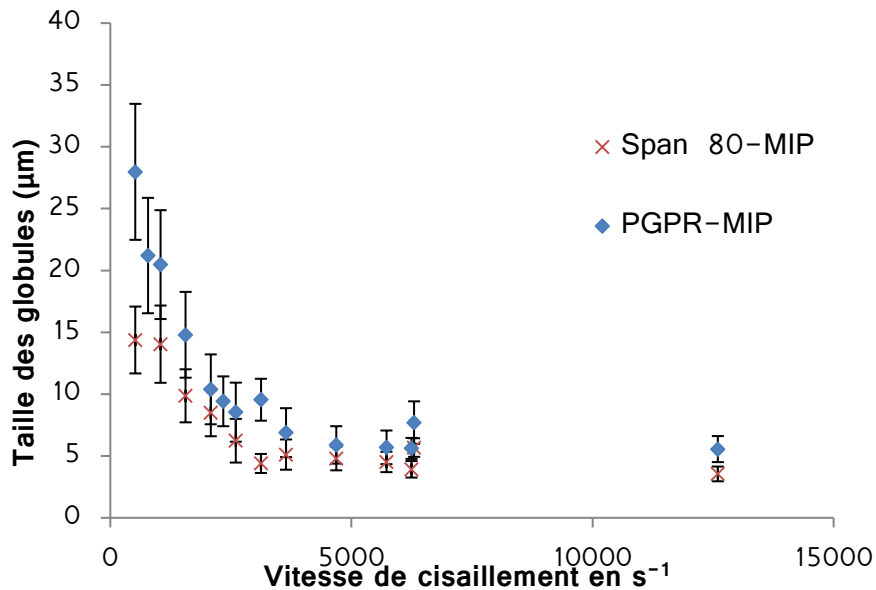


Figure 3-12 : Graphique représentant l'évolution de la taille des globules en fonction du cisaillement appliqué grâce à la cellule de Couette. Les émulsions ont été préparées avec 75%_m de phase aqueuse dans une phase huile à 10%_m de TL. Les tailles ont été obtenues par granulométrie laser et les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'émulsion. Les traits en pointillé sont ici des guides visuels.

Comme montré sur la Figure 3-12, quel que soit le tensioactif utilisé, la taille des globules diminue quand le cisaillement appliqué augmente. De plus, quel que soit le cisaillement appliqué, la taille des globules stabilisés avec le Span80 est plus petite que celle obtenue avec le PGPR. La taille visée de 15 µm est obtenue pour les deux tensioactifs : pour le PGPR pour un cisaillement de 1560 s⁻¹ et pour le Span80 à un cisaillement de 520 s⁻¹. De par la polydispersité plus faible pour le PGPR, il a donc été décidé de poursuivre le projet avec le **PGPR** en appliquant une vitesse de cisaillement de **1560 s⁻¹**. Dans ces conditions, la taille des globules est de 14,8 µm.

III. Formulation et étude de l'émulsion inverse en présence des monomères

Afin de déterminer si la présence de monomères n'altère pas la fabrication et/ou la stabilité de l'émulsion inverse et si la polymérisation n'a lieu que dans la phase

aqueuse et pour faciliter l'étude, les émulsions inverses ont été formulées et étudiées en présence des monomères dans un premier temps avant de formuler les émulsions doubles.

III.1. Choix des monomères

Comme décrit précédemment, la polymérisation doit avoir lieu uniquement dans la phase aqueuse. Pour cela, le choix a été fait d'utiliser des monomères très hydrophiles (monomères dont le LogP est très proche de zéro voire négatif). Comme cela a été exposé dans le Chapitre 1, plusieurs familles peuvent être utilisées tels que les acrylates, les méthacrylates, les acrylamides, les méthacrylamides ou bien la méthyl vinyl cétone, l'acétate de vinyle, l'acroléine ou méthacroléine. Cependant, pour l'application visée, il est nécessaire de tenir compte de la toxicité des monomères utilisés. Cela implique d'éliminer les acrylamides et l'acétate de vinyle car ces molécules sont CMR^{[1],[2]}. De plus, une des conditions du projet est que le système d'encapsulation produit soit complètement indépendant du pH, ce qui implique d'éliminer toutes les espèces sur lesquelles celui-ci a un effet comme les acides. Enfin, le choix a été fait d'utiliser des monomères contenant des fonctions chimiques et des températures de transition vitreuse des polymères formés différentes afin d'étudier l'impact de celles-ci sur les propriétés des capsules obtenues.

Les monomères choisis ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques sont résumés dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Tableau récapitulatif des monomères utilisés durant l'étude ($T_{éb}$ et T_g sont respectivement la Température d'ébullition du monomère et la Température de transition vitreuse du polymère).

Monomères	LogP	$T_{éb}$ (°C)	T_g (°C)	Formule Chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Méthacrylate de poly(éthylène glycol) (OEGMA ₅₀₀) (OEGMA ₃₆₀)	Macro-monomère	-	115		360 ou 500
Méthyl vinyl Cétone (MVK)	0,41	81,5	28		70

Méthacrylate de méthyle (MMA)	1,17	100,5	115		100
Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA)	0,47	213	57		130
Méthacrylamide	-0,27	215	180		71

III.2. Formulation de l'émulsion inverse avec les monomères

Le choix des monomères fait, il a fallu tester la formulation des émulsions inverses en les incorporant dans la phase aqueuse. Plusieurs concentrations en monomère par rapport à la phase aqueuse ont été testées afin de pouvoir obtenir lors de la formulation de l'émulsion multiple différentes compositions de capsules. Le protocole de fabrication et la composition des émulsions inverses sont les mêmes que dans la partie II.2, seuls le monomère et l'amorceur de polymérisation ont été ajoutés à la phase aqueuse. Deux amorceurs hydrosolubles ont été choisis : le KPS et le macroamorceur WAKO. Les rapports molaires monomères sur amorceurs sont fixés en accord avec la bibliographie afin de se placer dans des conditions où la conversion de la polymérisation est satisfaisante.

III.2.1. Formulation avec l'amorceur ionique

De par la nature ionique de l'amorceur considéré (KPS), une combinaison de NaCl et de KPS a été utilisée afin d'avoir une concentration de 0,1 M d'espèces ioniques dans le milieu pour formuler les émulsions inverses (la divalence de KPS a bien été prise en compte). Ceci est important afin d'être dans des conditions similaires à la formulation des émulsions inverses sans monomère, et de pouvoir comparer les émulsions entre elles. Une étude dans le temps de la stabilité de l'émulsion inverse est réalisée pour toutes les concentrations et pour tous les monomères considérés afin de s'assurer de la stabilité de l'émulsion avant sa polymérisation.

- Le premier monomère considéré est le **MMA**. Le rapport de la concentration en monomère par rapport à celle de l'amorceur est ici de 367^[3]. La solubilité de ce monomère dans l'eau est relativement faible et seulement 7%_m de MMA a pu être solubilisé (Figure 3-13). Cette quantité est trop faible s'il l'on veut des capsules riches en monomère. Par ailleurs, les oligomères à base de MMA auront, de ce fait,

une tendance à passer dans la phase huile et à induire la polymérisation du parfum, ce qui n'est pas souhaité ($\text{LogP} = 1,17$). Ce monomère a, donc, été mis de côté.

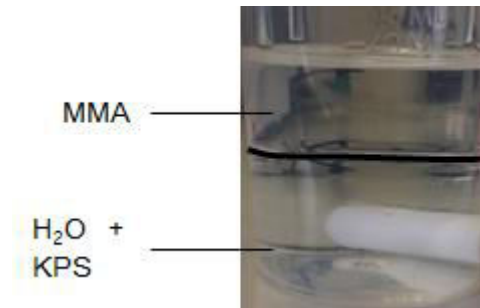


Figure 3-13 : Photographie de l'essai de solubilisation du MMA dans la phase aqueuse. — guide visuel représentant la séparation des deux phases.

Le deuxième monomère utilisé est le **Méthacrylamide**. Celui-ci possède une solubilité dans l'eau de 202 g.L^{-1} , ce qui a permis d'atteindre une concentration maximale dans la phase aqueuse de $15\%_m$. Afin d'obtenir une polymérisation du système conduisant à des conversions élevées pour des temps courts, le milieu a été formulé de telle sorte que le rapport de la concentration en monomère $[M]$ à celle en amorceur $[A]$ soit de $205^{[3]}$. Comme cela est représenté sur la Figure 3-14, la stabilité de l'émulsion inverse obtenue a été vérifiée sur une vingtaine d'heures. Avec ce monomère, la taille de l'émulsion est de $9,4 \mu\text{m}$ en sortie de la cellule de Couette et demeure constante au-delà de 18h. Rappelons que la taille visée pour les globules de l'émulsion inverse est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Le Méthacrylamide a donc été retenu pour la suite de l'étude.

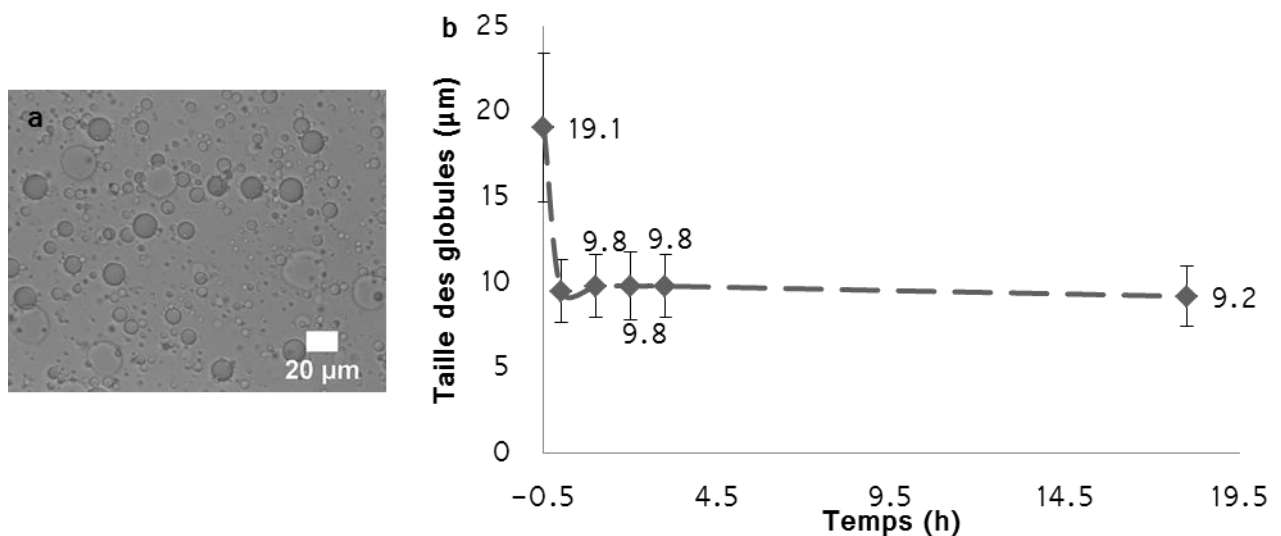


Figure 3-14 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec $15\%_m$ de Méthacrylamide dans la phase aqueuse ($0,1 \text{ M}$ de NaCl et KPS) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée

avec 15%_m de Méthacrylamide dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après cisaillement à l'aide de la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

- La même étude a été réalisée pour la **MVK**. Pour ce monomère, le rapport [M]/[A] a été fixé à 204^[4]. Ces conditions permettent, selon la littérature, la polymérisation de la MVK avec une conversion de 100% au bout de 5 heures. Deux concentrations en MVK dans la phase aqueuse ont été testées : 50 et 25%_m. A 50%_m (Figure 3-15 (a)) l'émulsion est composée de très gros globules (~ 40 μm). De plus, l'observation macroscopique de l'émulsion (Figure 3-15 (b)), a révélé sa faible stabilité avec une sédimentation complète de l'émulsion en seulement 45 mn.

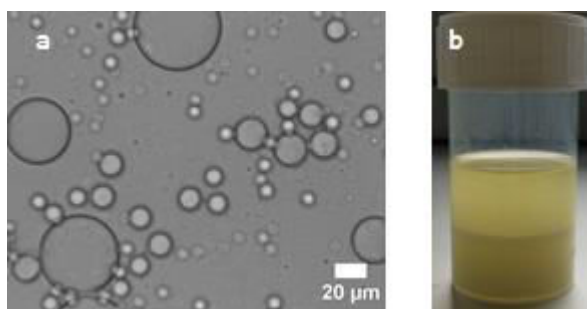


Figure 3-15 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 50%_m de MVK dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl et KPS) et (b) photographie de l'émulsion à t = 45 mn.

A 25%_m (Figure 3-16), l'émulsion inverse est stable au-delà de 20h. De plus, la taille des globules obtenus (14,9 μm à la sortie de la cellule de Couette) est satisfaisante. Ce système a donc été retenu.

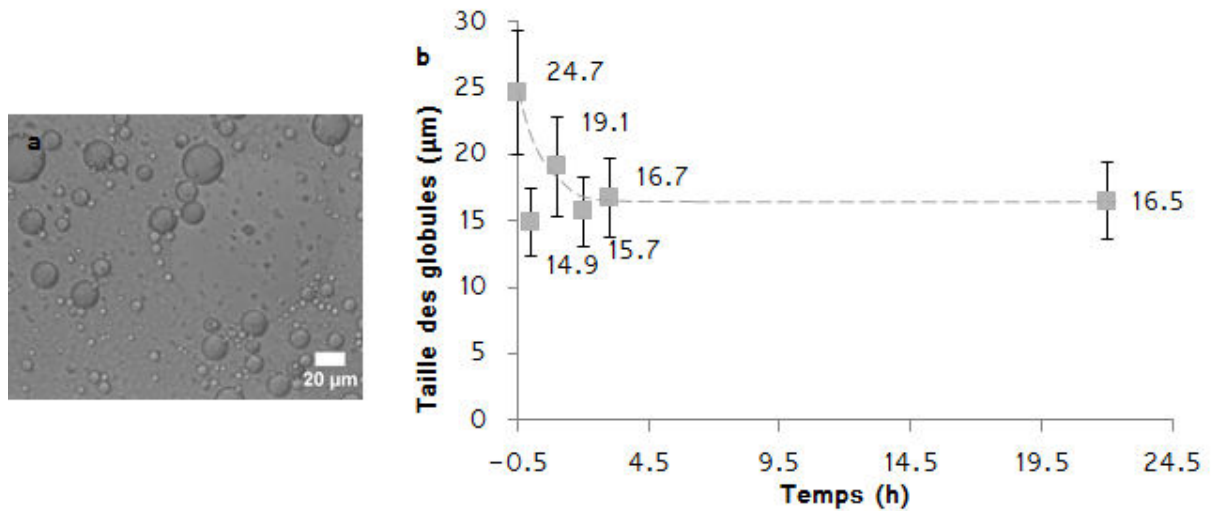


Figure 3-16 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de MVK dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl et KPS) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de MVK dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après cisaillement à l'aide de la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon. Le trait en pointillé représente un guide visuel.

- Le candidat suivant est un macromonomère, l'OEGMA. Deux OEGMAs ont été étudiés l'OEGMA₃₆₀ et l'OEGMA₅₀₀ contenant respectivement 6 et 9 unités éthoxys. Pour ces deux macromonomères, le rapport [M]/[A] a été fixé à 367^[5]. Le caractère amphiphile de ces macromonomères pouvant provoquer leur adsorption à l'interface et gêner la préparation de l'émulsion, les premiers essais de formulation ont été réalisés avec seulement 25%_m d'OEGMA dans la phase aqueuse. Des essais à 50%_m seront ensuite réalisés si ceux à 25%_m permettent d'obtenir une émulsion inverse stable. L'augmentation de la quantité de macromonomère doit permettre d'obtenir des capsules finales plus denses.

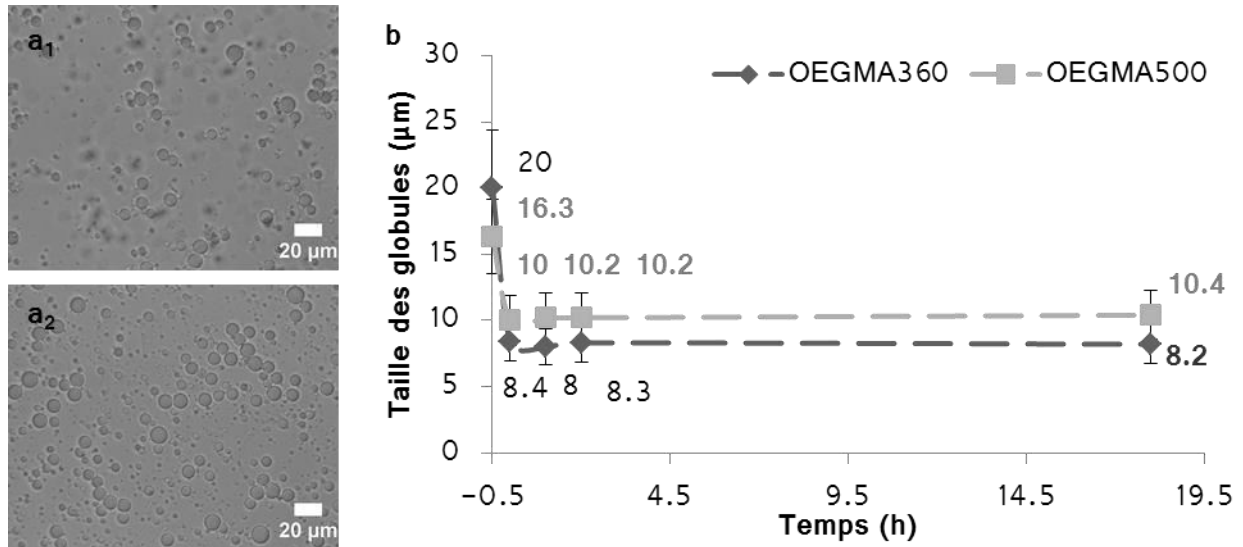


Figure 3-17 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de OEGMA₃₆₀ (a₁) ou de OEGMA₅₀₀ (a₂) dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl et KPS) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de macromonomère dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

Sur la Figure 3-17 (a), il est observé que les émulsions inverses formulées avec l'OEGMA₃₆₀ (a₁) ou l'OEGMA₅₀₀ (a₂) possèdent des globules sphériques de tailles homogènes. Si l'on s'intéresse plus en détail à la Figure 3-17 (b), il est évident que les deux émulsions sont stables sur une durée d'au moins vingt heures et présentent une taille en adéquation avec notre objectif (8,2 µm pour l'OEGMA₃₆₀ et 10,4 µm pour l'OEGMA₅₀₀ après 20 heures). Ces systèmes se révèlent donc, être intéressants pour notre étude.

Les émulsions formulées avec 50%_m de macromonomères dans la phase aqueuse sont représentées sur la Figure 3-18 (a). De tailles comprises entre 9,2 µm pour l'OEGMA₃₆₀ et 10,2 µm pour l'OEGMA₅₀₀ et les émulsions présentant une excellente stabilité (Figure 3-18 (b)), ces deux formulations ont été retenues.

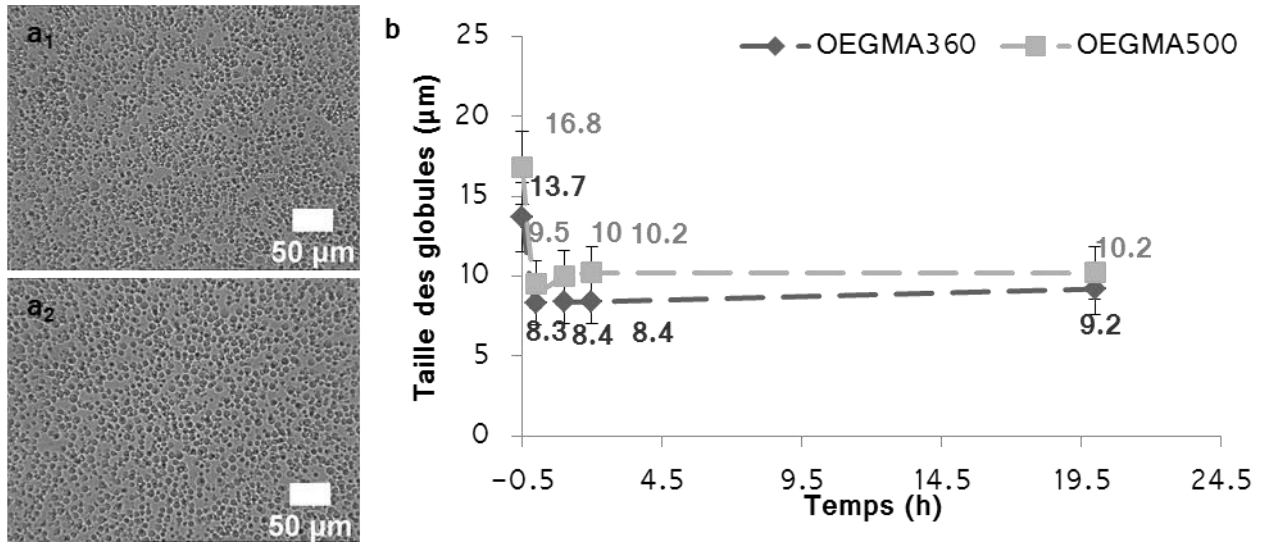


Figure 3-18 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 50%_m de OEGMA₃₆₀ (a₁) ou de OEGMA₅₀₀ (a₂) dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl et KPS) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec 50%_m de macromonomère dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

- Le dernier monomère choisi est l'**HEMA**. Deux concentrations ont été testées : 25%_m et 50%_m. Le rapport [M]/[A] pour ce monomère est de 412^[6]. La Figure 3-19 (a) montre que les tailles des globules des émulsions inverses sont, dans ce cas, très petites. Par ailleurs, sur la Figure 3-19 (b) il est visible que l'émulsion formulée à 25%_m de monomère est très stable, aucun changement de taille n'ayant été observé même après 18 heures, contrairement à l'émulsion à 50%_m de HEMA pour laquelle la taille des globules n'est pas constante au cours du temps. Une interrogation peut, donc, se faire quant au mécanisme de déstabilisation.

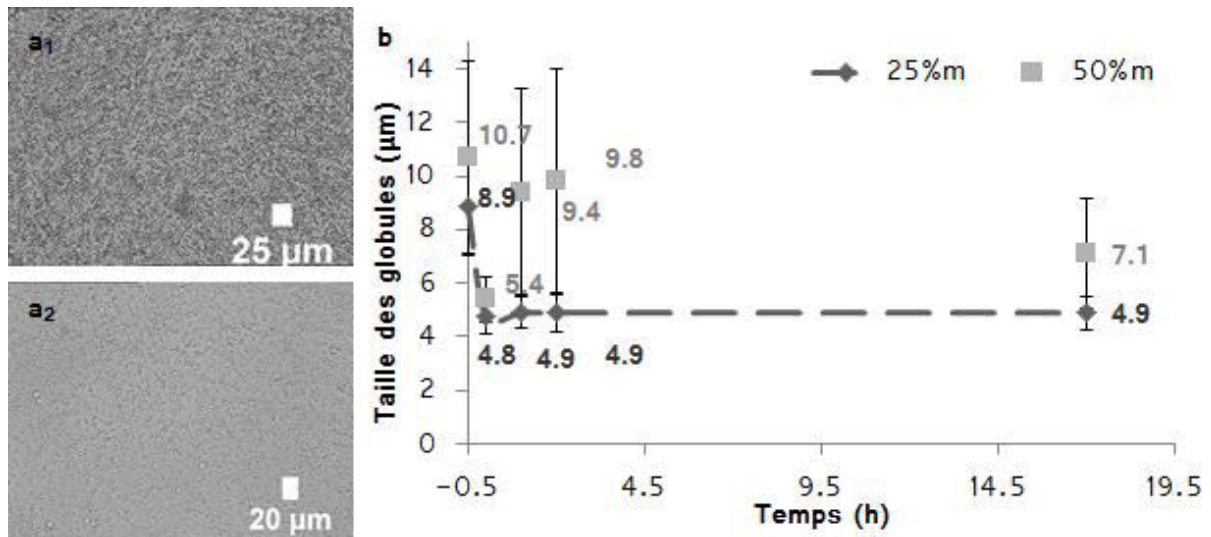


Figure 3-19 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m (a₁) et 50%_m (a₂) de HEMA dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl et KPS) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec différents pourcentages de HEMA dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

A la vue de ces résultats, le choix a été fait de réduire la quantité de TL à 7,5%_m afin d'éventuellement augmenter la taille des globules (Figure 3-20).

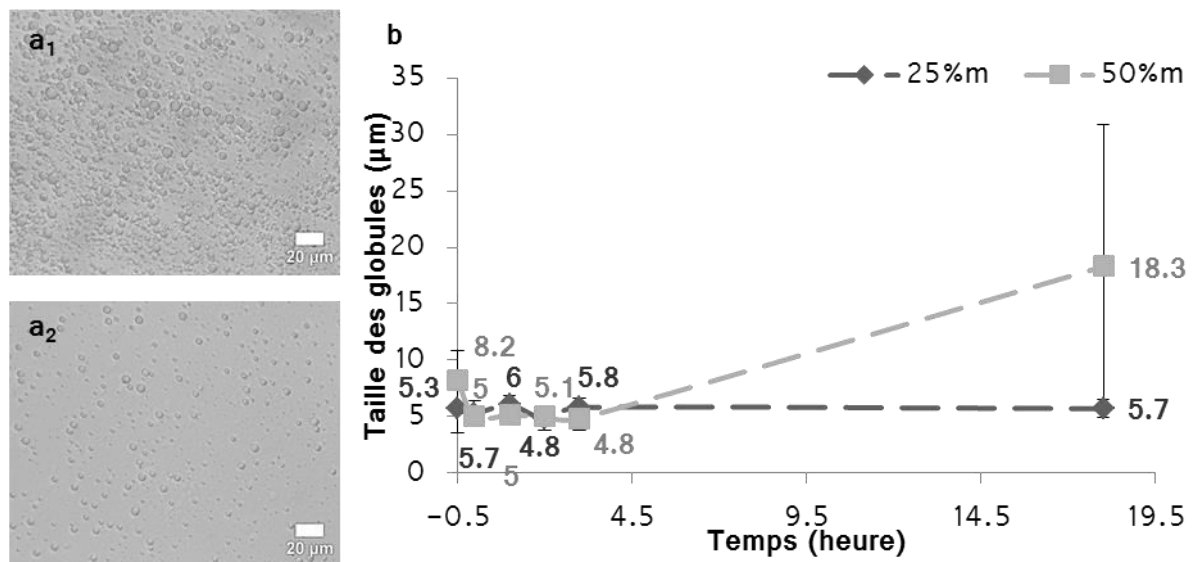


Figure 3-20 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m (a₁) et 50%_m (a₂) de HEMA dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl et KPS) stabilisée avec seulement 7,5%_m de PGPR (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec différents pourcentages de HEMA dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après

passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

Les émulsions obtenues sont relativement monodisperses mais restent de petites tailles (Figure 3-20 (a)). Cela est validé par le graphique représenté sur la Figure 3-20 (b) où les deux émulsions ont une taille de départ aux alentours de 5 µm. Cependant, ici encore, l'émulsion formulée avec 50%_m de HEMA n'est pas stable au cours du temps, la taille des globules étant multipliée par 4 au bout de 18h. L'émulsion formulée à 25%_m de monomère est, quant-à-elle, stable sur une durée au moins égale à 18h mais les globules sont beaucoup trop petits pour pouvoir encapsuler des gouttelettes d'émulsions directes dans une deuxième étape. Tout cela nous oblige à mettre de côté ce monomère. Une étude du comportement interfacial de ce monomère a été réalisée afin de mieux appréhender ces résultats, elle sera présentée dans le paragraphe III.3.

Pour conclure cette partie, la formulation des émulsions inverses avec l'amorceur ionique a permis de montrer que certains monomères ne pourront pas être polymérisés dans nos conditions, comme le MMA qui n'est finalement pas assez soluble dans l'eau et le HEMA qui semble posséder des propriétés interfaciales. Les systèmes retenus pour l'étape de polymérisation sont :

- *Le Méthacrylamide à 15%_m de monomère dans la phase aqueuse.*
- *L' OEGMA₃₆₀/ OEGMA₅₀₀ à 25%_m et 50%_m de monomère dans la phase aqueuse.*
- *La MVK à 25%_m de monomère dans la phase aqueuse.*

III.2.2. Formulation avec le macroamorceur

Le même travail a été réalisé avec le macroamorceur WAKO VPE-0201 de masse molaire 20 000 g.mol⁻¹(¹). Pour chaque monomère, les rapports [M]/[A] sont ceux appliqués dans le cas du KPS. Seules les émulsions à base des 2 macromonomères d'OEGMA ont pu être analysées, les systèmes Méthacrylamide/Wako et MVK/Wako n'étant pas totalement solubles dans l'eau. Ceci est dû à la plus grande masse molaire du macromamorceur qui nécessite l'incorporation d'une plus grande masse de celui-ci dans la phase aqueuse afin de conserver constante sa concentration molaire. Cela augmente donc, la viscosité du système et diminue la solubilité.

¹ La formule de ce macromonomère est disponible dans le Chapitre 2.

Comme précédemment, deux concentrations ont été étudiées, 25 et 50%_m.

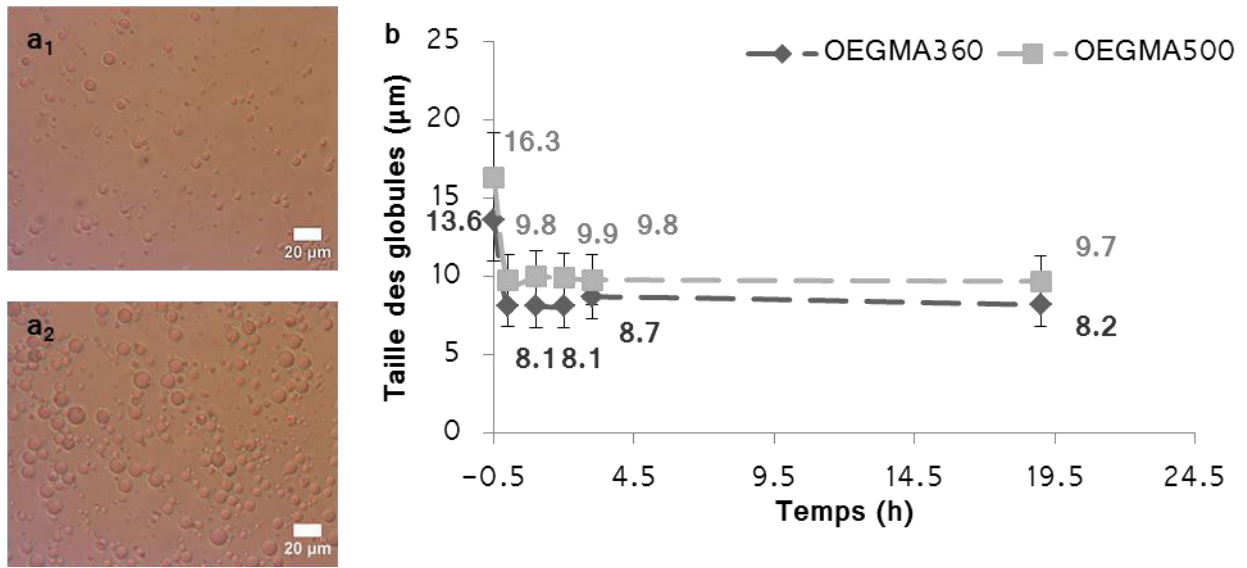


Figure 3-21 : (a) Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de OEGMA₃₆₀ (a₁) ou de OEGMA₅₀₀ (a₂) dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de macromonomère dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

Le fait de remplacer le KPS par l'amorceur WAKO n'a que peu d'effet sur la formulation des émulsions inverses à 25%_m (Figure 3-21) comme à 50%_m (Figure 3-22). Les émulsions obtenues ont les tailles requises pour notre application (9 μm à 25%_m et plus de 10μm à 50%_m) et sont plutôt monodisperses. De plus, la taille des globules ne changent pas dans le temps. Ces quatre formulations sont donc de bonnes candidates pour le reste de l'étude.

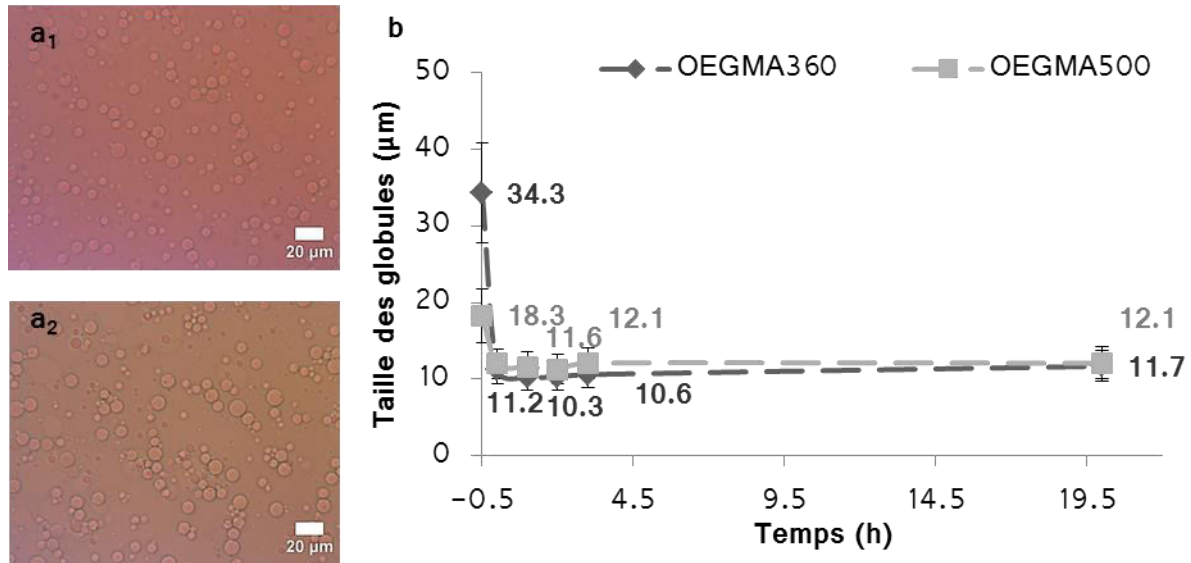


Figure 3-22 : (a) Observation au microscope optique au x20 de l'émulsion inverse formulée avec 50%_m de OEGMA₃₆₀ (a₁) ou de OEGMA₅₀₀ (a₂) dans la phase aqueuse (0,1 M de NaCl) (b) Graphique représentant l'évolution de la taille des globules de l'émulsion inverse formulée avec 50%_m de macromonomère dans la phase aqueuse en fonction du temps. Le point d'abscisse -0,5 représente la taille obtenue durant la réalisation du « prémix ». Et celui d'abscisse 0 représente la taille obtenue après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹. Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon.

Le deuxième amorçeur permet la formulation des systèmes considérés avec les deux OEGMAs soit des systèmes comprenant 25%_m ou 50%_m de macromonomère dans la phase aqueuse. Ces quatre systèmes pourront, donc, être polymérisés.

III.3. Etude interfaciale des émulsions inverses

Comme il a été montré dans la partie précédente, certains monomères (HEMA et OEGMA) provoquent la diminution de la taille des globules lorsqu'ils sont présents dans la phase aqueuse. Cet effet est plus marqué avec le monomère HEMA. Ceci pourrait s'expliquer par une modification de la tension interfaciale. Afin de déterminer si cette hypothèse est correcte, la tension interfaciale entre le MIP et l'eau d'une part, et celle entre le MIP et une phase aqueuse comprenant du HEMA à une concentration de 25%_m (plus petite concentration étudiée) d'autre part a été mesurée par la méthode de la goutte pesée².

² Le protocole de la méthode de la goutte pesée est disponible dans le Chapitre 2

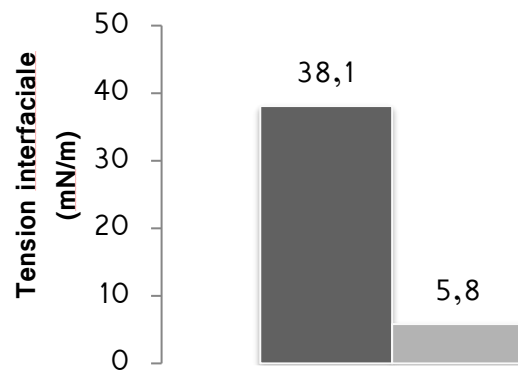


Figure 3-23 : Graphique représentant la comparaison des tensions interfaciales obtenues par la méthode de la goutte pesée entre le MIP et l'eau ● et entre le MIP et une phase aqueuse comportant 25%_m de HEMA ●.

Le fait que la tension interfaciale entre le MIP et la phase aqueuse contenant du HEMA soit environ 6,5 fois plus petite que celle entre le MIP et l'eau (Figure 3-23) signifie que le monomère a une tendance à se placer à l'interface des globules. Il est donc capable de jouer le rôle de co-stabilisant. Des essais ont alors été réalisés afin de vérifier si le HEMA seul pouvait stabiliser l'émulsion inverse. Pour cela, un test d'émulsification à la main a été réalisé avec pour seul stabilisant le HEMA à 25%_m dans la phase aqueuse (Figure 3-24).

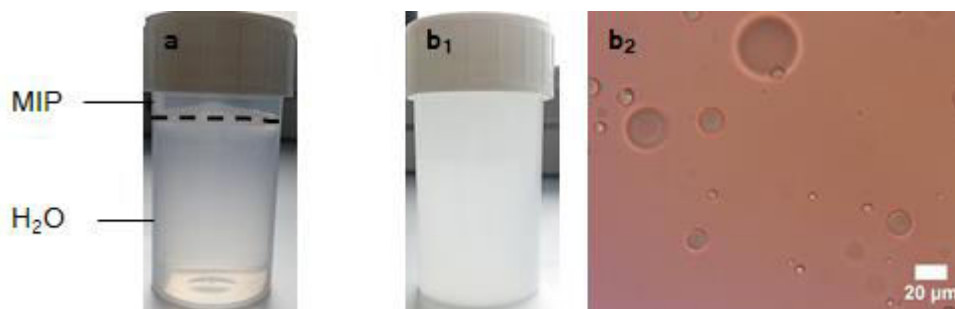


Figure 3-24 : (a) Test d'émulsification manuelle de l'eau dans du MIP sans aucun tensioactif (blanc) (b) Test d'émulsification manuelle de la phase aqueuse à une concentration de 25%_m de HEMA dans du MIP : photographie du milieu obtenue après agitation (b₁), observation au microscope optique du milieu obtenue (b₂). ----- guide visuel pour délimiter la séparation de phase.

Afin d'être certain que le milieu ne s'émulsifie pas en absence de HEMA, un blanc (témoin) a été réalisé en agitant manuellement l'eau et le MIP. Comme le montre la Figure 3-24 (a), le milieu s'est déphasé instantanément, ce qui montre bien qu'aucune émulsification n'est possible entre l'eau et le MIP. En présence d'HEMA (Figure 3-24 (b₁)), une émulsion (Figure 3-24 (b₂)) se forme mais celle-ci

n'est pas stable et conduit à de très gros globules. Ces tests révèlent que bien que le HEMA présente des propriétés interfaciales, il est incapable à lui seul de stabiliser des émulsions inverses. Toutefois, associé à un tensio-actif, il permet de réduire fortement la taille des gouttes de l'émulsion.

L'OEGMA provoquant également une diminution de la taille des globules, les mesures des tensions interfaciales ont également été réalisées en présence et en l'absence d'OEGMA afin d'évaluer son aptitude à se placer à l'interface eau-MIP.

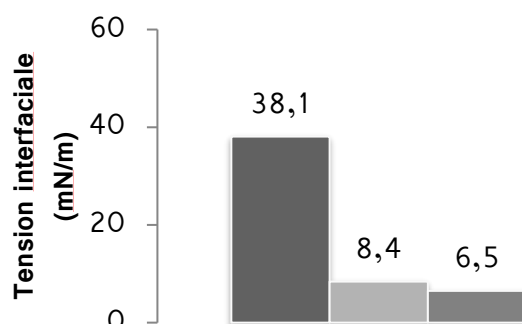


Figure 3-25 : Graphique représentant la comparaison des tensions interfaciales obtenues par goutte pesée entre le MIP et l'eau ●, entre le MIP et une phase aqueuse comportant 25%_m d'OEGMA₃₆₀ ●, entre le MIP et une phase aqueuse comportant 50%_m de OEGMA₃₆₀ ●.

La tension interfaciale est 4 fois plus faible avec le macromonomère que pour le système sans macromonomère (Figure 3-25). Elle est aussi moins importante pour la concentration à 25%_m. Les globules, quant à eux, voient leur taille passer de 14,8 μm sans OEGMA₃₆₀ à 8,4 avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ et à 8,3 μm avec 50%_m d'OEGMA₃₆₀ dans la phase aqueuse. Ces résultats montrent que la propension de l'OEGMA₃₆₀ à se positionner à l'interface est réelle mais est beaucoup moins forte que celle de l'HEMA (5 μm).

La taille des globules de l'émulsion inverse dépend de la nature du monomère utilisé. Si celui-ci présente des propriétés tensioactives alors les gouttes seront plus petites que pour celui qui n'en présente pas. Il faut donc porter une attention particulière au choix des monomères.

IV. Polymérisation de l'émulsion inverse

Comme montré dans la partie précédente, plusieurs systèmes sont propices à la polymérisation. Les monomères et l'amorceur étant solubilisés dans la phase aqueuse de l'émulsion inverse, la polymérisation peut être considérée comme une polymérisation

en phase aqueuse. La phase huile de l'émulsion inverse est composée de 10%_m de PGPR dans du MIP. L'émulsion inverse est composée de 75%_m de phase aqueuse. La concentration en (macro)monomère dans la phase aqueuse est de 15, 25 ou 50%_m. Toutes les tailles des globules obtenues avant et après polymérisation ont été déterminées par Granulométrie Laser.

IV.1. Polymérisation amorcée par le KPS

Les premières polymérisations considérées sont celles des systèmes formulés avec le KPS. De par sa nature ionique, il n'est pas propice à passer dans le MIP et la polymérisation devrait avoir lieu seulement dans les globules. Les (macro)monomères utilisés sont : le Méthacrylamide, la MVK et l'OEGMA.

Le protocole de polymérisation utilisé est décrit en détail dans le Chapitre 2. La polymérisation est réalisée à 70° C durant 24 h sous agitation magnétique (100 rpm). Puis le milieu est exposé à l'air afin de stopper la polymérisation.

IV.1.1. Polymérisation du Méthacrylamide

La polymérisation de l'émulsion inverse comprenant 15%_m de Méthacrylamide a été réalisée dans les conditions résumées dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Tableau récapitulatif de la composition de l'émulsion inverse formulée avec 15%_m de Méthacrylamide dans la phase aqueuse. Tous les pourcentages massiques sont donnés en fonction de la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Amorceur	Sel	H₂O	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
Méthacrylamide	KPS	NaCl	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
11,2% _m	0,2% _m	3,7% _m	59,9% _m	22, % _m	2,5% _m	15/85

La dispersion est examinée au MO avant et après polymérisation (Figure 3-26).

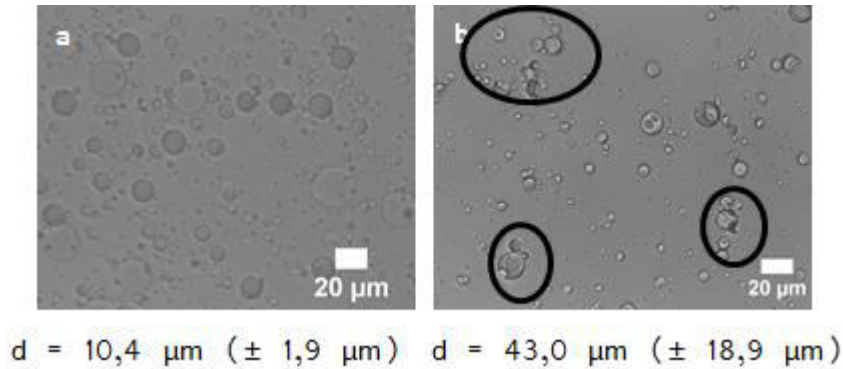


Figure 3-26 : Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 15%_m de Méthacrylamide dans la phase aqueuse avant polymérisation (a) après polymérisation (b). Les tailles sont obtenues par granulométrie laser ○ Indication visuelle des agrégats.

Avant polymérisation, la surface des globules semble lisse et homogène. Au contraire, après polymérisation les globules présentent des sortes de cavités à leur surface et sont plus opaques. Aucun coagulat n'est observé, seuls quelques agrégats sont visibles. Comme observable sur la distribution de taille obtenue par granulométrie (Figure 3-27), après polymérisation trois modes sont présents dans l'échantillon (5 μm, 10 μm et 40 μm). Si l'on considère que la taille des globules polymérisés est représentée par le deuxième mode alors les agrégats sont composés d'en moyenne 47 globules.

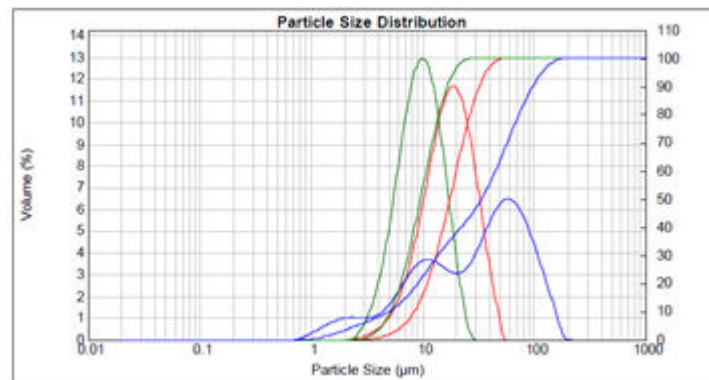


Figure 3-27 : Distributions de taille obtenues par granulométrie laser en utilisant l'approximation de Fraunhofer. — Distribution de taille du pré-mix — distribution de taille de l'émulsion après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹ — distribution de taille de l'échantillon après polymérisation.

Une analyse par DSC du milieu purifié³ a été réalisée (Figure 3-28), trois montées en température ont été effectuées. Lors de la première montée, une transition qui

³ Obtention du polymère exempt de monomère, tensioactif, huile et eau après lavage grâce à des cycles de centrifugation et séchage à l'étuve sous vide à 40°C

disparaît sur les thermogrammes suivants est visible. Ce phénomène peut être attribué à une réticulation physique du polyméthacrylamide conduisant à l'immobilisation des chaînes polymères tel que décrit par Y.Isobe *et al.*^[7]. Ces auteurs ont montré que des liaisons H inter chaînes apparaissaient quand le polyméthacrylamide était soumis à une élévation de température. Il est probable qu'un certain nombre de liaisons H aient déjà eu lieu durant la polymérisation réalisée à 70°C comme en atteste l'impossibilité à solubiliser le polyméthacrylamide obtenu, excepté dans des acides forts.

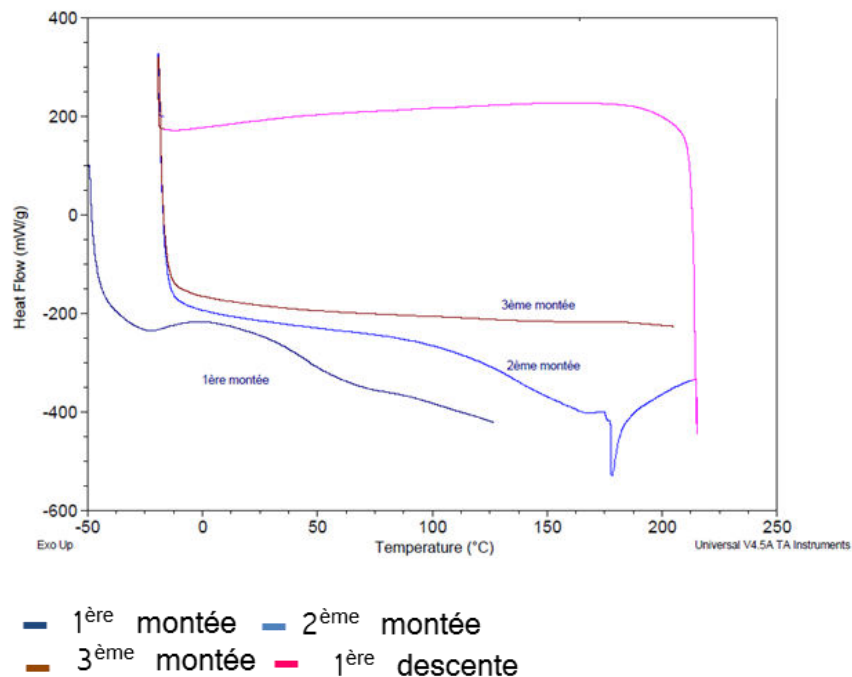


Figure 3-28 : Thermogramme obtenu par DSC du polymère obtenu en polymérisant l'émulsion inverse formulée avec 15%_m de Méthacrylamide.

Lors de notre analyse par DSC (Figure 3-28), le polymère est soumis à une rampe de température de -50°C à 210°C. Durant la première montée en température, des liaisons H continuent à se créer. Ce phénomène se poursuit au cours de la seconde montée pour conduire à un polymère totalement réticulé lors de la troisième montée. Le thermogramme est alors totalement plat.

La conversion du monomère a été estimée par gravimétrie⁴, après séchage du polymère à l'étuve sous vide pendant une nuit. Elle est égale à 64%. Bien que celle-ci ne soit pas totale, ce système pouvant à la fois réticuler physiquement et

⁴ Formule utilisée disponible dans le Chapitre 2

chimiquement grâce à l'ajout d'un monomère bi-fonctionnel, il a été décidé de le conserver pour la formation de capsules.

IV.1.2. Polymérisation de la MVK.

La polymérisation de l'émulsion inverse à 25%_m de MVK dans la phase aqueuse est réalisée suivant les conditions reportées dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Tableau récapitulatif de la composition de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de MVK dans la phase aqueuse. Tous les pourcentages massiques sont donnés en fonction de la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Amorceur	Sel	H ₂ O	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
MVK	KPS	NaCl	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
18,8% _m	0,3% _m	0,2% _m	55,7% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75

Contrairement au monomère précédent, dans ce cas-là, les émulsions avant et après polymérisation semblent identiques (Figure 3-29).

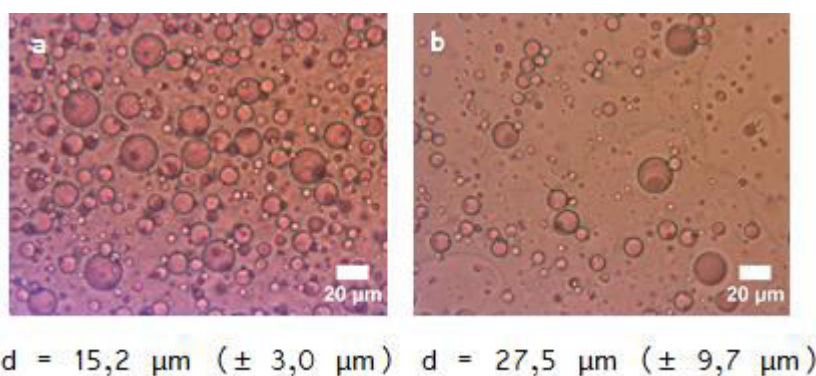


Figure 3-29 : Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec la MVK à 25%_m de monomère dans la phase aqueuse avant polymérisation (a) après polymérisation (b). Les tailles sont obtenues par Granulométrie Laser.

Une petite différence de taille et de polydispersité des globules est observée. Cela est peut être dû à l'agitation dans le ballon qui a pu altérer les globules. Aucune coagulation n'a été observée. Il faut noter que durant la caractérisation au MO de l'émulsion inverse après polymérisation des globules ont explosé et cela même quand l'observation a été faite sans lamelle, ce qui laisserait penser que tous les globules n'ont pas polymérisé.

Une DSC du polymère obtenu a été réalisée. Le thermogramme est représenté Figure 3-30.

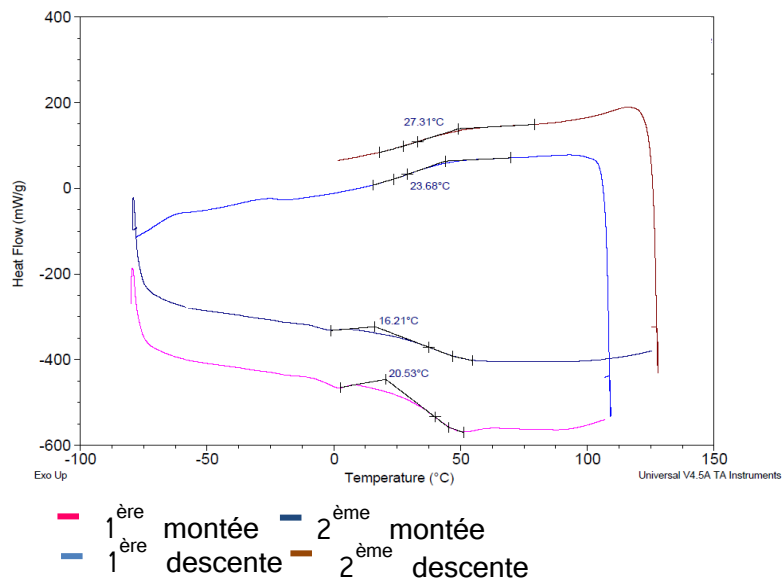
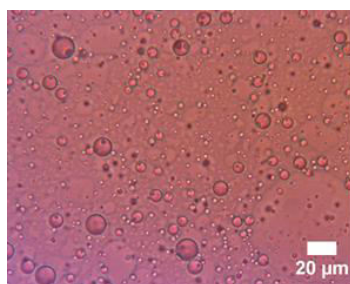


Figure 3-30 : Thermogramme obtenu par DSC du polymère obtenu en polymérisant l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de MVK.

La première chose à noter sur ce thermogramme est la présence d'une température de transition vitreuse aux environs de 20–25°C, caractéristique de la formation de polyMVK.

La conversion du MVK, obtenue par gravimétrie, est de 6%. Une conversion si faible pourrait s'expliquer par une évaporation partielle du monomère lors de la polymérisation en raison de sa faible température d'ébullition ($T_{eb} = 70^\circ\text{C}$). Un second essai de polymérisation a donc été effectué en abaissant la température de 70 à 60°C.



$$d = 9,4 \mu\text{m} (\pm 2,1 \mu\text{m})$$

Figure 3-31 : Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de MVK polymérisée à 60°C.

Comme le montre la Figure 3-31, l'émulsion polymérisée à 60°C est très semblable à celle polymérisée à 70°C. Durant l'observation au MO, des globules ont, encore, explosé sous le poids de la lamelle.

Le polymère obtenu à 60°C a été analysé en DSC (Figure 3-32). Comme pour la polymérisation précédente, la Tg du polyMVK est observable sur le thermogramme. Il y a donc bien eu polymérisation.

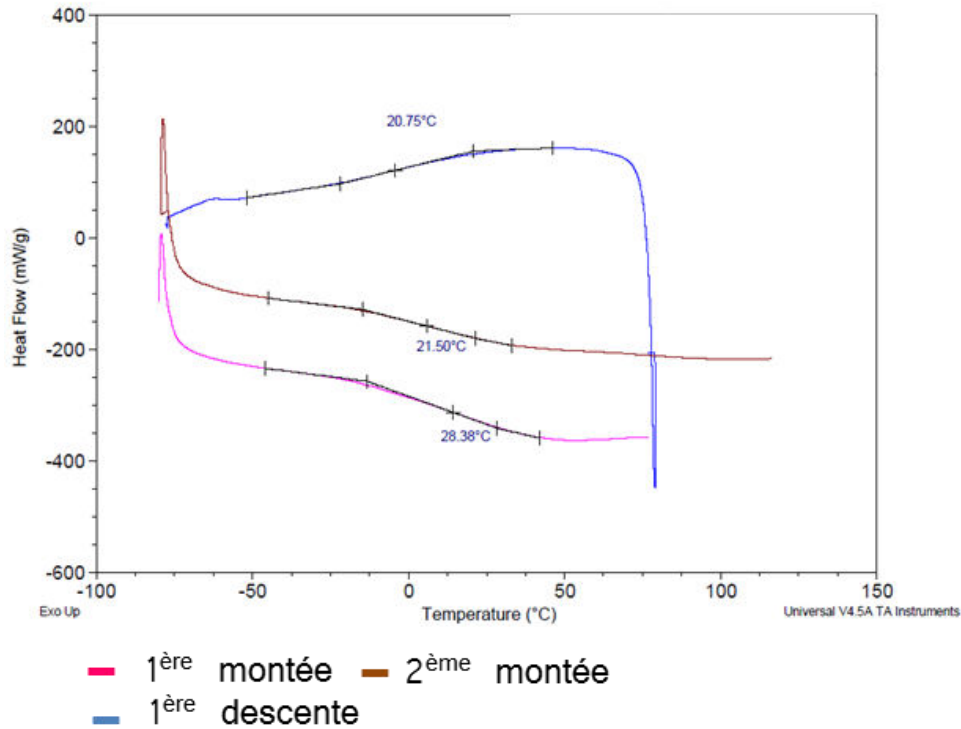


Figure 3-32 : Thermogramme obtenu par DSC du polymère obtenu en polymérisant l'émulsion inverse formulée avec 25%_m de MVK à 60°C.

Malheureusement la conversion du MVK reste très faible 11%.

Dans le même temps, une étude de l'effet de la température sur la taille des gouttes de l'émulsion a été réalisée dans le but de mettre en évidence une éventuelle évaporation du monomère. Pour cela, une émulsion inverse à 25%_m de MVK dans la phase aqueuse a été préparée et chauffée à 60°C pendant 24 heures. La taille a été mesurée avant et après le chauffage.

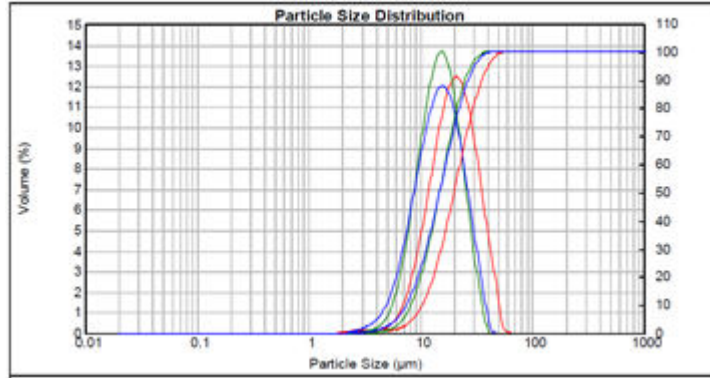


Figure 3-33 : Distributions de taille obtenues par Granulométrie Laser. — Distribution de taille du prémix — distribution de taille de l'émulsion après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹ — distribution de taille de l'émulsion après 24h à 60°C.

Comme le montre les distributions de tailles représentées sur la Figure 3-33, la température n'a aucun effet sur la taille des globules de l'émulsion inverse qui résiste parfaitement à ce traitement thermique (superposition des deux distributions en tailles avant et après chauffage). Ce qui signifie aussi que le monomère ne s'évapore pas.

Il s'est alors posé la question de la solubilité du monomère dans la phase huile. En effet, si le monomère migre dans la phase huile, il ne pourra pas polymériser, l'amorceur étant totalement soluble dans l'eau de par sa nature ionique. Ainsi, afin de vérifier cette hypothèse, un test de solubilité du monomère a été réalisé. Pour ce faire, la phase aqueuse et la phase huile ont été préparées comme pour les polymérisations précédentes. Les deux phases ont ensuite été mises en contact puis mélangées manuellement afin d'éviter la formation d'une émulsion mais permettre les échanges entre les deux phases. La Figure 3-34 représente l'échantillon, une fois l'agitation manuelle réalisée.

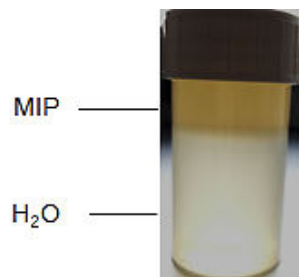


Figure 3-34 : Test de solubilité du MVK.

Comme la MVK a l'avantage d'être un monomère de couleur orangée et que tous les autres composants sont incolores, il a été très facile de voir où se plaçait le monomère. Comme le montre la Figure 3-34, le monomère est en majorité dans la phase huile malgré un LogP de 0,41. Notons que le LogP donne la répartition du

monomère entre de l'octanol et de l'eau. Les deux phases considérées ici sont du MIP contenant du PGPR (10%_m dans l'huile) et de l'eau contenant du KPS et du NaCl (à une teneur en espèce ionique de 0,1 M), milieu relativement différent de celui dans lequel a été mesuré le LogP.

La migration du monomère explique donc les conversions faibles obtenues pendant les différentes polymérisations. Il a, alors, été décidé d'abandonner ce monomère.

IV.1.3. Polymérisation des macromonomères d'OEGMAs.

Dans cette partie et dans la suite du manuscrit, seuls les résultats avec l'OEGMA₃₆₀ seront abordés. Les deux macromonomères ont des comportements similaires donc dans un souci de clarté, tous les résultats avec l'OEGMA₅₀₀ sont disponibles en Annexes. Pour ce macromonomère, deux échantillons ayant des concentrations différentes en macromonomère (25 et 50%_m dans la phase aqueuse) ont été polymérisés.

Tableau 3-6 : Tableau récapitulatif de la composition des émulsions inverses préparées avec l'OEGMA₃₆₀ polymérisées avec le KPS. Tous les pourcentages massiques sont exprimés en fonction de l'échantillon total.

Monomère	Amorceur	Sel	H₂O	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₃₆₀	KPS	NaCl	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
18,76% _m	0,04% _m	0,3% _m	55,9% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75
OEGMA ₃₆₀	KPS	NaCl	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
37,52% _m	0,08% _m	0,2% _m	37,2% _m	22,5% _m	2,5% _m	50/50

Les deux émulsions ont été préparées et polymérisées.

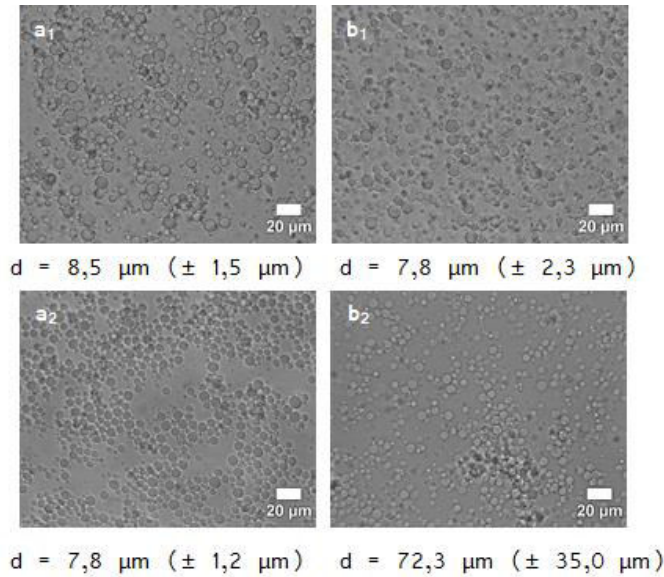


Figure 3-35 : Observation au microscope optique des émulsions inverses formulées avec l'OGMA₃₆₀. (a₁-a₂) Emulsions avant polymérisation respectivement à 25%_m et 50%_m (b₁-b₂) Emulsions après polymérisation respectivement à 25%_m et 50%_m. Les tailles ont été mesurées par granulométrie laser.

Comme le montre la Figure 3-35, le système composé à 50%_m de macromonomère dans la phase aqueuse ne permet pas d'obtenir la bonne taille de goutte par granulométrie laser (pas de cohérence entre la taille des gouttes obtenues par granulométrie laser et par observation au microscope optique). Cela est dû au fait que le milieu s'agrège et que l'agitation dans le granulomètre n'est pas assez importante pour casser ces agrégats (Figure 3-36).

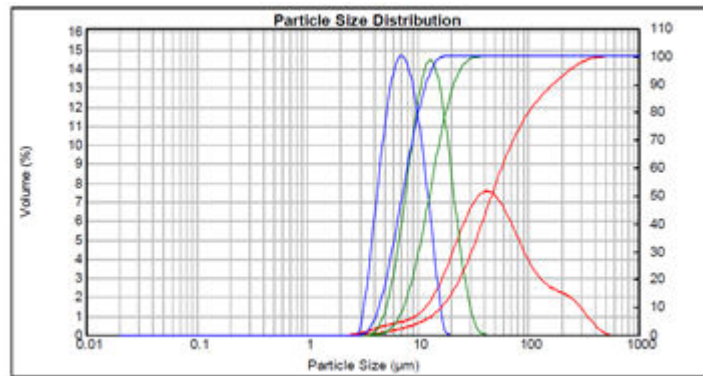


Figure 3-36 : Distributions de taille des différentes émulsions formulées à 50%_m d'OGMA₃₆₀ obtenues par granulométrie laser en utilisant l'approximation de Fraunhofer. — Distribution de taille du pré-mix — distribution de taille de l'émulsion après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹ — Distribution de taille de l'échantillon après polymérisation.

Cependant, il faut noter que pour chacun des deux systèmes, il n'y a pas de coagulat présent dans le milieu réactionnel.

Les deux polymères obtenus et le macromonomère ont été analysés par DSC (Figure 3-37 et Figure 3-38). Les thermogrammes obtenus pour les polyOEGMAs sont caractéristiques de la partie PEG du macromonomère. Tout d'abord une transition vitreuse aux alentours de $-50/ -55^{\circ}\text{C}$ est observée suivie d'une cristallisation aux environs de -7°C et enfin une fusion vers 8°C .

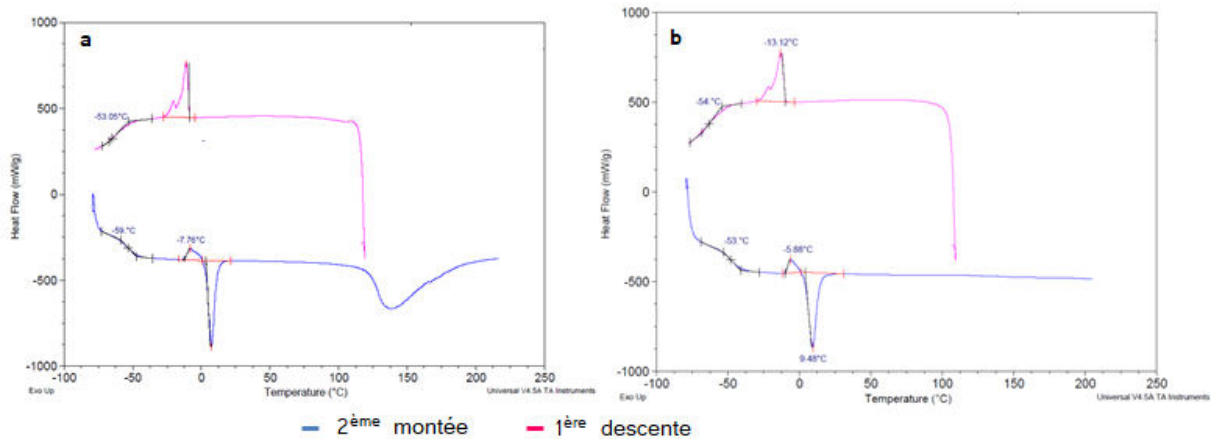


Figure 3-37 : Thermogramme obtenu par DSC des émulsions inverses polymérisées formulées avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ (a) et $50\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ (b).

Le léger décalage, vers les plus hautes températures, observé sur les thermogrammes de polyOEGMA atteste de la polymérisation de l'OEGMA. En effet, la polymérisation de IOEGMA₃₆₀ conduit à la formation d'un polymère en peigne pour lequel la mobilité des chaînes de PEG est réduite par rapport aux chaînes de PEG libres.

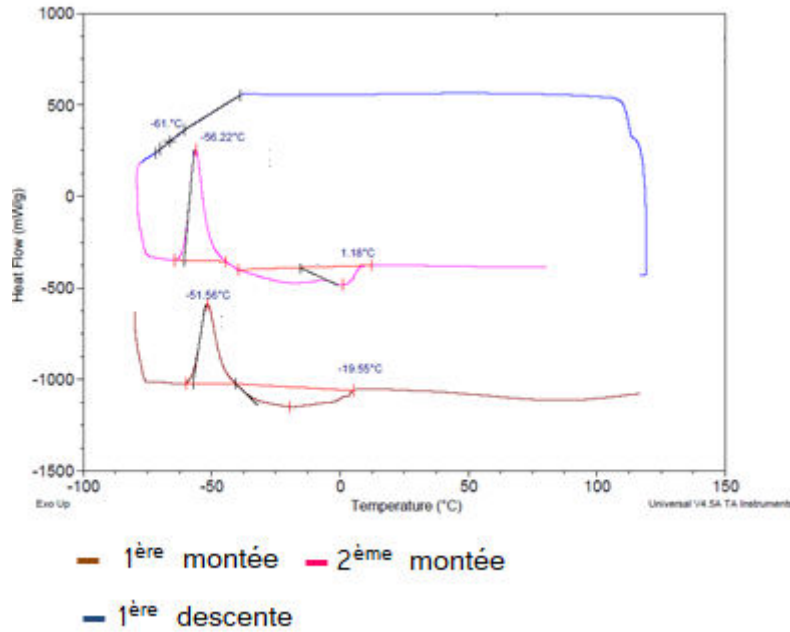


Figure 3-38 : Thermogramme obtenu par DSC de l'OEGMA₃₆₀.

La conversion est de 91% pour la formulation à 25%_m de macromonomère et de 63% pour celle à 50%_m. Cela peut venir du fait que l'augmentation de la quantité de macromonomère dans le milieu peut augmenter la viscosité du milieu et réduire la mobilité des centres actifs.

Il a donc été montré que la polymérisation en phase aqueuse dans une émulsion inverse avec un amorceur ionique était possible pour le **Méthacrylamide** (15/85_{m/m}) et l'**OEGMA₃₆₀** (25/75_{m/m} et 50/50_{m/m}). Dans le cas de la **MVK** le monomère est trop lipophile pour être polymérisé avec un bon rendement dans un système d'émulsions inverses.

IV.2. Polymérisation avec un macroamorceur

Avec ce macroamorceur, seul l'OEGMA₃₆₀ a été polymérisé, les autres monomères n'ayant pas pu être formulés. Parmi les 2 formulations réalisées, seule celle à 25%_m de monomère dans la phase aqueuse a été polymérisée (celle avec la plus haute conversion obtenue avec le KPS). La composition du système polymérisé est disponible dans le Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Tableau récapitulatif de la composition de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ pour la polymériser avec un amorceur polymérique.

Monomère	Amorceur	H ₂ O + NaCl (0,1 M)	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₃₆₀	WAKO	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
18,8% _m	2,8% _m	53,4% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75

Après polymérisation, l'émulsion présente une distribution de taille un peu plus large (Figure 3-39), plusieurs gouttes ayant fusionnées entre elles cela forme une deuxième population. Cette instabilité présente avec l'amorceur WAKO est bien due à celui-ci car ce phénomène n'a jamais été observé avec le KPS.

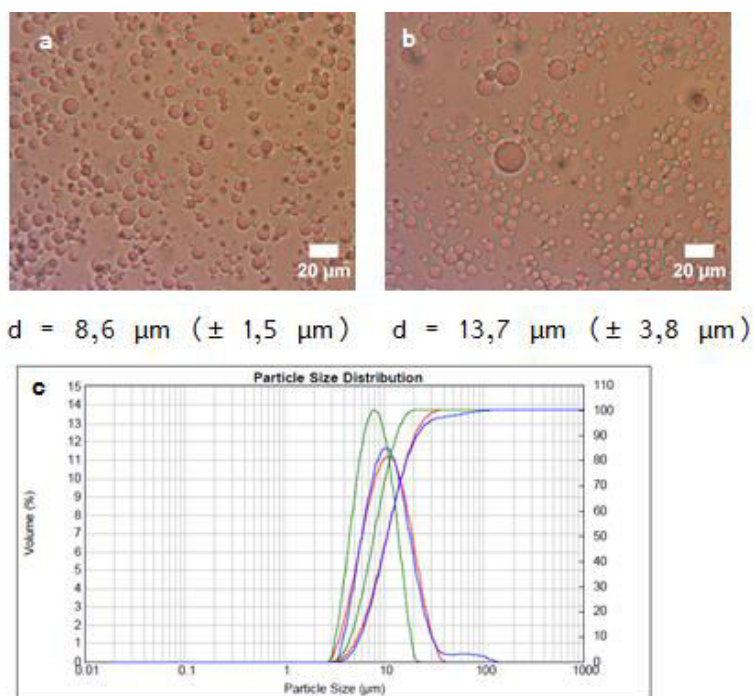


Figure 3-39 : Observation au microscope optique de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ et avec l'amorceur WAKO (a) avant polymérisation et (b) après polymérisation. (c) Distributions de tailles obtenus par granulométrie laser des différentes émulsions. — Distribution de taille du pré-mix — distribution de taille de l'émulsion après passage à la cellule de Couette à 1560 s⁻¹ — Distribution de taille de l'échantillon après polymérisation.

Aucun coagulat n'est présent dans le milieu après polymérisation.

Le polymère obtenu a été analysé par DSC (Figure 3-40).

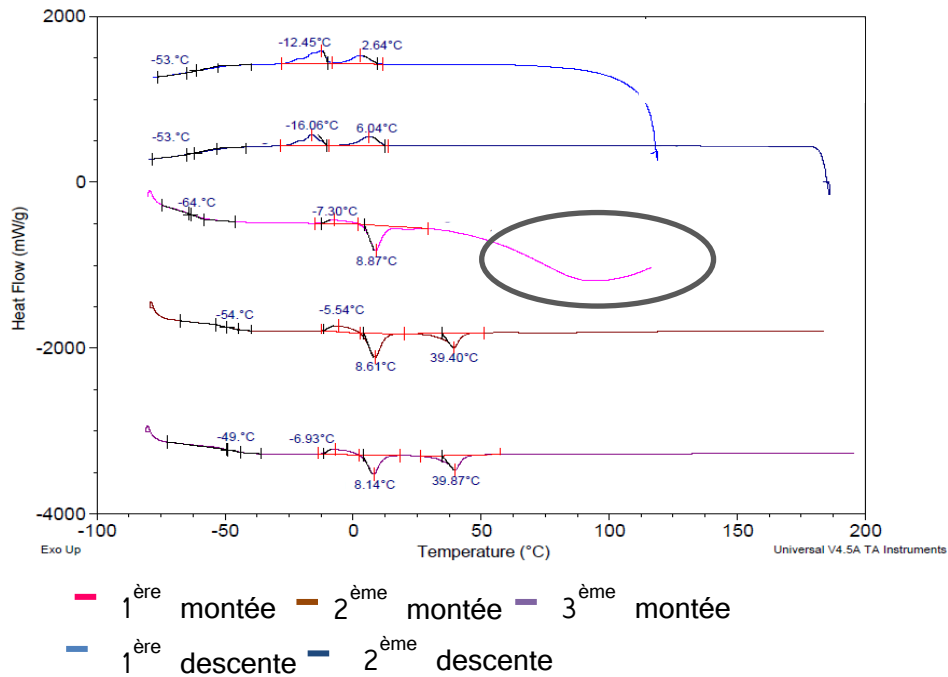


Figure 3-40 : Thermogramme obtenu par DSC du polymère obtenu par la polymérisation de l'émulsion inverse formulée avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ et l'amorceur WAKO. Identification du signal d'évaporation de l'eau.

Les thermogrammes sont similaires à ceux obtenus dans le cas de la polymérisation de l'OEGMA₃₆₀ amorcée avec le KPS à l'exception d'un pic de fusion aux alentours de 39°C caractéristique du macroamorceur WAKO (Figure 3-41).

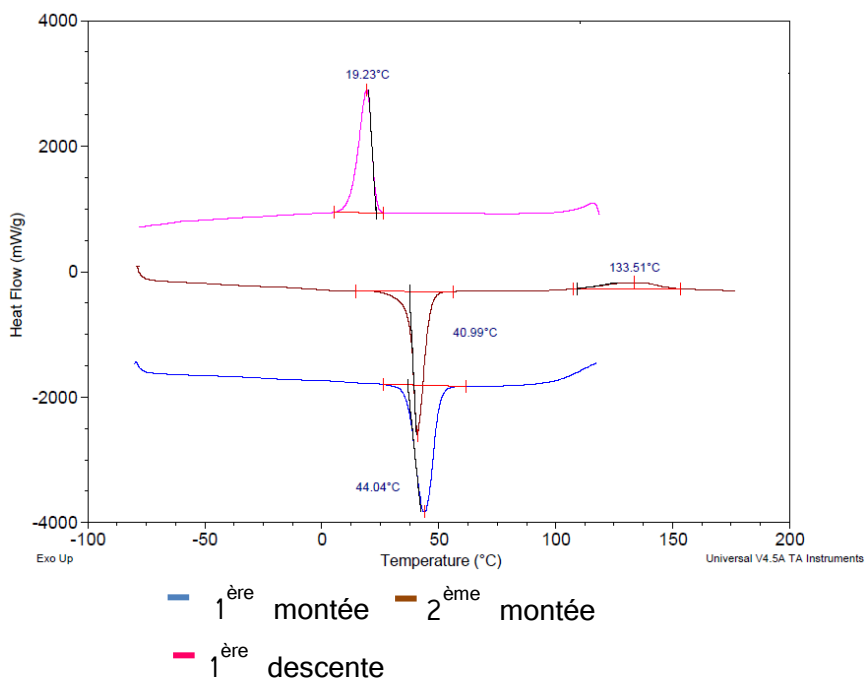


Figure 3-41 : Thermogramme obtenu par DSC de l'amorceur WAKO.

La conversion obtenue, supérieure à 100% (151%) s'explique par la présence d'une forte concentration en eau dans l'échantillon (visible sur la DSC : signal entouré en gris) et ceci malgré un séchage sous vide poussé à 40°C. Un séchage plus long aurait peut-être permis d'éliminer cette eau résiduelle.

Soulignons que la présence de la chaîne polymère et le caractère légèrement amphiphile du WAKO n'a pas perturbé la polymérisation de l'OEGMA₃₆₀ ni déstabilisé l'émulsion.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, la formulation des émulsions simples s'est révélée assez complexe en raison du nombre restreint de tensioactifs capables de stabiliser des émulsions inverses. Cependant, deux tensioactifs ont pu être choisis afin de formuler les émulsions directes (Tergitol 15-S-12 et Tween 20) et un pour la formulation des émulsions inverses (PGPR). De plus, grâce à une étude de la taille des globules en fonction de la vitesse de cisaillement de l'émulsion inverse, un compromis entre la taille des gouttes et la polydispersité a pu être trouvé pour une vitesse de cisaillement fixée pour toute l'étude future à 1561 s^{-1} .

Dans une deuxième partie, le choix des monomères ainsi que leur incorporation dans l'émulsion inverse ont été réalisés. Le HEMA a été rapidement éliminé en raison de ses propriétés interfaciales qui avaient pour conséquences de fortement réduire la taille des globules. Le MMA, que nous pensions assez hydrophile pour demeurer dans la phase aqueuse a dû être abandonné car trop peu soluble dans l'eau. Trois (macro)monomères ont passé brillamment les tests de formulation en présence de l'amorceur ionique:

- Le Méthacrylamide à $15\%_m$ de monomère dans la phase aqueuse
- L'OEGMA₃₆₀/ OEGMA₅₀₀ à $25\%_m$ et $50\%_m$ de macromonomère dans la phase aqueuse
- La MVK à $25\%_m$ de monomère dans la phase aqueuse


Les émulsions inverses à base de méthacrylamide et des OEGMAs ont été polymérisées avec succès par le KPS et ont permis d'atteindre des conversions de 64% et 90% respectivement. Dans le cas de la MVK, des conversions faibles ont été observées en raison de la forte propension de ce monomère à passer dans la phase huile MIP. Il sera donc abandonné pour la suite de l'étude.

Avec le macroamorceur, seul le système OEGMA₃₆₀ à $25\%_m$ de monomère dans la phase aqueuse a pu être polymérisé. Il a conduit à des conversions élevées mais surestimées.

Nous avons donc prouvé que la polymérisation en phase aqueuse dans une émulsion inverse était possible et donnait de bons résultats si le monomère était suffisamment hydrophile et ne possédait pas de propriétés interfaciales.

VI. Références

- [1] « Fiche Toxique Acrylamide ». INRS, 2007.
- [2] « Fiche Toxique Acétate de Vinyle ». INRS, 2013.
- [3] S. P. Manickam, N. R. Subbaratnam, et K. Venkatarao, « Peroxo salts as initiators of vinyl polymerization. IV. Polymerization of methacrylamide initiated by peroxodisulfate ion and metal ion catalysis », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 18, n° 6, p. 1679–1684, 1980.
- [4] G. . Whitby, M. . Gross, J. . Miller, et A. . . Costanza, « Emulsifier-Free Polymerization in aqueous media », *J. Polym. Sci.*, vol. 16, p. 549-576, 1955.
- [5] L. Fakhru, A. Razi, I. Y. Qudsieh, W. M. Z. W. Yunus, M. B. Ahmad, et M. Z. A. Rahman, « Graft copolymerization of methyl methacrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate and potassium persulfate as redox initiator systems », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, n° 6, p. 1375–1381, 2001.
- [6] M. Okubo, Y. Yamamoto, et S. Kamei, « XPS analysis (ESCA) of the surface composition of poly (styrene/2-hydroxyethyl methacrylate) microspheres produced by emulsifier-free emulsion polymerization », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 267, n° 10, p. 861–865, 1989.
- [7] Y. Isobe, Y. Suito, S. Habaue, et Y. Okamoto, « Stereocontrol during the free-radical polymerization of methacrylamides in the presence of Lewis acids », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 41, n° 7, p. 1027–1033, 2003.



**Chapitre 4 :
Formulation, étude et polymérisation des
émulsions doubles**




Table des Matières

Chapitre 4:	133
I. Introduction	137
II. Emulsion double : Formulation	137
II.1. Réalisation des diagrammes de faisabilité avec le parfum A.....	138
II.2. Réalisation des diagrammes de faisabilité avec le parfum B.....	146
III. Emulsion double : Importance des stabilisants et du procédé	151
III.1. Etude des comportements interfaciaux	151
III.2. Etude de la formulation des émulsions doubles	155
IV. Formulation des émulsions doubles avec les monomères.....	156
IV.1. Systèmes formulés avec l'OEGMA ₃₆₀	157
IV.2. Systèmes formulés avec le Méthacrylamide	159
V. Polymérisation des émulsions doubles sélectionnées	160
V.1. Système à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$	160
V.2. Système à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$	166
VI. Conclusion	168
VII. Références	170

I. Introduction

Le chapitre précédent a permis de déterminer les tensioactifs pouvant être utilisés dans la suite de l'étude : le **Tween20** et le **Tergitol 15-S-12** pour les TH et le **PGPR** comme TL. De plus, le choix des monomères a pu être fait grâce à l'étude de la polymérisation de l'émulsion inverse seule. Il a été décidé de garder le **Méthacrylamide** et l'**OEGMA₃₆₀**. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à l'émulsion double (Figure 4-1). Cette émulsion double sera composée d'une phase huile interne (le parfum A ou B) dispersée dans une phase aqueuse composée d'eau, de monomère et de tensioactif. Et tout cela sera dispersé dans une phase huile composée de MIP et de PGPR à une concentration de 10%_m.

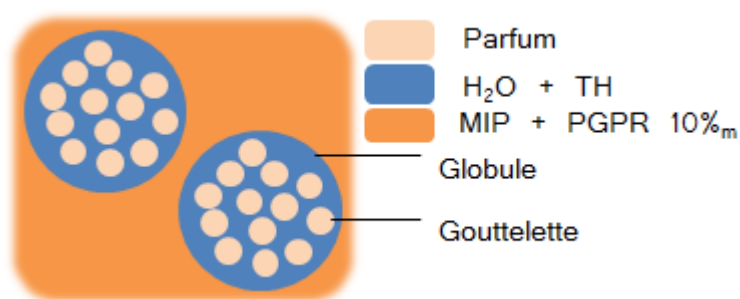


Figure 4-1 : Représentation schématique de notre système d'émulsions doubles

Tout d'abord, d'un point de vue strictement formulation afin de connaître les conditions dans lesquelles un tel système peut être obtenu, une étude des comportements interfaciaux de ces systèmes a été réalisée afin de comprendre les interactions et les échanges des différents constituants de l'émulsion double. Une fois cela achevé, l'incorporation des monomères monofonctionnels dans la phase aqueuse de ces systèmes a été étudiée, le caractère amphiphile de certains d'entre eux pouvant venir perturber la stabilité de la formulation. Enfin la polymérisation des émulsions doubles a été étudiée.

II. Emulsion double : Formulation

La formulation d'une émulsion double^{[1],[2]} n'est pas triviale en raison de la multitude de paramètres qui peuvent intervenir comme : les interactions entre les deux tensioactifs antagonistes, la fuite du contenu des gouttelettes internes dans la phase huile extérieure, le cisaillement appliqué ou encore la quantité de gouttelettes encapsulées. C'est pour ces raisons que des diagrammes de faisabilité ont été établis en faisant varier la quantité de gouttelettes encapsulées et la quantité de tensioactif hydrophile présent à l'intérieur de la phase aqueuse intermédiaire. Ces diagrammes

ont été réalisés pour les deux parfums mis à notre disposition le parfum A et le parfum B (formules disponibles en Annexes). Les diagrammes ont été élaborés en formulant différents systèmes d'émulsions doubles par le procédé en deux étapes présenté dans le Chapitre 2. Pour se faire, nous avons fait varier la quantité de tensioactif hydrophile ($\%TH_x$) et la fraction de parfum qui régit le nombre de gouttelettes encapsulées (ϕ_g). Cela est possible en diluant plus ou moins l'émulsion directe (parfum-dans-eau) avant de l'émulsifier dans la phase huile tout en ajustant la quantité de tensioactif hydrophile voulue. Tout au long de cette étude, seul le « prémix » est analysé, c'est-à-dire que l'émulsion double n'a pas été cisailée en utilisant la cellule de Couette. Les émulsions ont été réalisées plusieurs fois afin d'être sûr de la reproductibilité de ce protocole. Les résultats obtenus sur les doubles émulsions obtenues après cisaillement du « prémix » sont, quant à eux, reportés dans la partie III.2.

II.1. Réalisation des diagrammes de faisabilité avec le parfum A

Le premier parfum considéré est le parfum A. Les données physico-chimiques de ce parfum sont disponibles dans le Chapitre 2. Le premier couple de tensioactif étudié est le couple Tween20/PGPR.

Comme expliqué précédemment, différentes concentrations en tensioactif hydrophile ont été testées. Celles-ci représentent la quantité de TH dans la phase aqueuse intermédiaire de l'émulsion double. De plus, afin d'accéder à des concentrations plus élevées, cette concentration a été ajustée en ajoutant du TH lors de la dilution de l'émulsion directe considérée. Lors de la préparation des différentes émulsions, plusieurs morphologies micro/macrosopiques ont été observées. Elles sont résumées dans le diagramme de faisabilité représenté sur la Figure 4-2.

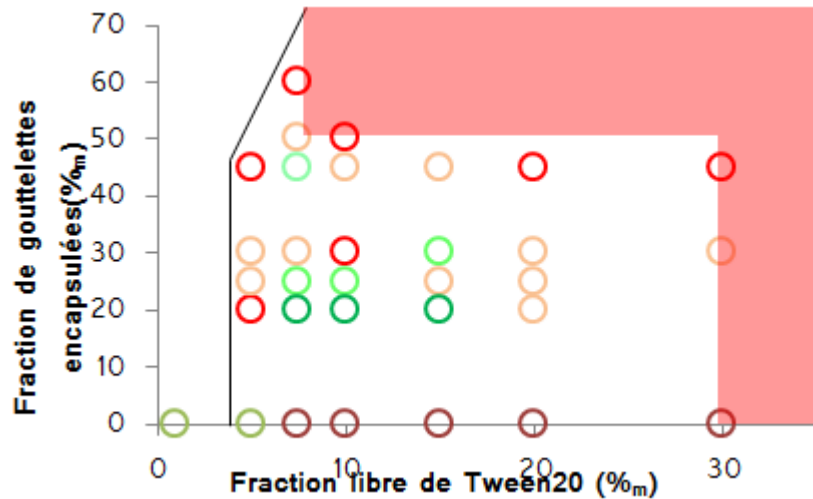


Figure 4-2 : Représentation graphique du diagramme de faisabilité du système Tween20/PGPR (10%_m) pour le parfum A. ○ Très peu de gouttes multiples ○ Peu de gouttes multiples en coexistence avec des gouttes simples ○ Gouttes multiples avec très peu de gouttes simples ○ Emulsion multiple ○ Emulsion multiple (sans introduction de parfum) ○ Emulsion inverse — Ligne de dilution de l'émulsion directe ■ Zone non accessible avec notre système d'émulsion double.

La ligne de dilution de l'émulsion directe (—) représente la limite de concentration en TH à laquelle nous pouvons accéder (*i.e.* elle dépend de la concentration minimale possible pour la stabilisation de l'émulsion directe). Dans le cas du Tween20, la concentration de tensioactif utilisée pour stabiliser l'émulsion directe à 90%_m de gouttelettes varie entre 10%_m dans la phase aqueuse et 30%_m. Par exemple, pour obtenir la composition à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$, une émulsion à 90%_m de gouttelettes stabilisées avec 20%_m de Tween20 a été diluée 3 fois avec de l'eau contenant 0,83%_m de TH_{T20}.

La ligne à 0%_m représente une émulsion formulée avec comme phase aqueuse de l'eau salée (NaCl 0,1 M) et du Tween20 à différentes concentrations et la phase huile est du MIP et du PGPR à 10%_m. Ainsi grâce à la Figure 4-2, il est possible de voir que deux comportements différents sont obtenus. Quand la concentration en TH dans la phase aqueuse est inférieure ou égal à 5%_m, l'émulsion obtenue est une émulsion inverse comme attendue (○ sur la Figure 4-2) alors que lorsque la concentration excède 5%_m, l'émulsion obtenue contient des gouttes multiples (Figure 4-3) ce qui signifie qu'à partir de cette concentration le Tween20 a tendance à interagir avec le PGPR situé à l'interface eau-huile pour former des gouttes multiples (○ sur la Figure 4-2). Cependant, celles-ci ne sont pas très stables dans le temps. Elles se sont formées grâce à une émulsification en une étape décrite dans le Chapitre 1.

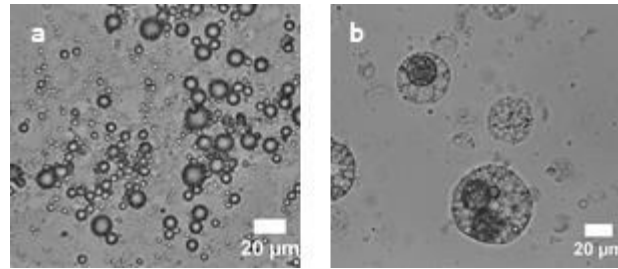


Figure 4-3 : Observation au microscope optique des systèmes d'émulsions préparées avec une phase aqueuse à 1%_m de Tween20 dans la phase aqueuse dispersée dans une phase huile à 10%_m de PGPR (a) et 10%_m de Tween20 dans la phase aqueuse dispersée dans une phase huile à 10%_m de PGPR (b).

L'étape suivante a été d'introduire le parfum.

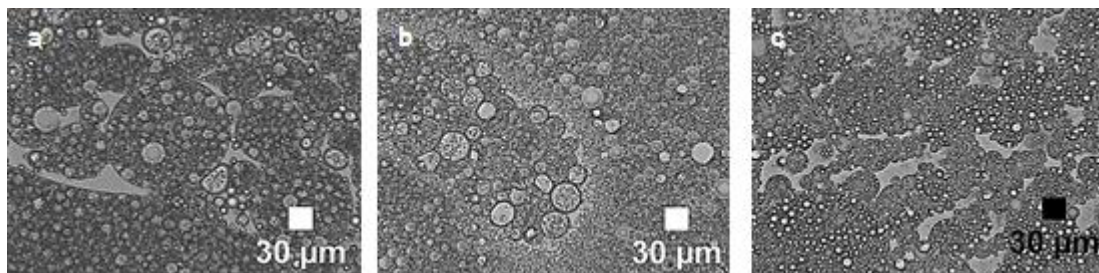


Figure 4-4 : Observation au microscope optique des systèmes d'émulsions doubles permettant l'obtention uniquement de gouttes multiples (a) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$ (b) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 10\%_m$ (c) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 15\%_m$.

Avec ce système, il a été possible de formuler des émulsions constituées exclusivement de gouttes multiples contenant une fraction importante de gouttelettes de parfum (Figure 4-4) et des émulsions contenant en majorité des gouttes multiples en cohabitation avec des gouttes simples mais aussi des émulsions ne présentant que très peu de gouttes multiples comme par exemple la composition à 30%_m de gouttelettes encapsulées et 7,5%_m de tensioactif hydrophile dans la phase aqueuse intermédiaire (Figure 4-5).

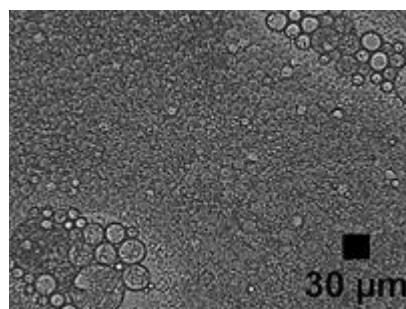


Figure 4-5: Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$.

Un exemple de composition qui permet l'obtention majoritaire de gouttes multiples en cohabitation avec peu de gouttes simples est l'émulsion composée de 25%_m de gouttelettes encapsulées et 7,5%_m de Tween20 dans la phase aqueuse (Figure 4-6).

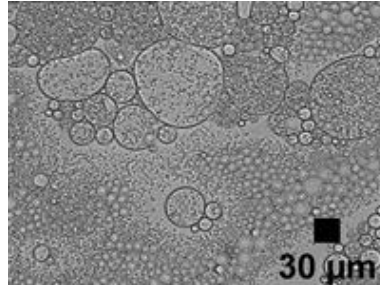


Figure 4-6 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 25\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$.

D'autres compositions n'ont pas pu être formulées soit parce qu'elles sont trop concentrées en gouttelettes soit parce qu'elles ne permettaient l'obtention que de gouttes simples.

Des études précédentes^[3] sur les émulsions E/H/E ont montré que quand le tensioactif stabilisant les globules était en trop grande quantité dans la phase continue alors cela engendrait de la coalescence entre les gouttelettes et les globules ce qui provoquait le vidage de ceux-ci. C'est pour cela qu'un nouveau diagramme de faisabilité a été réalisé en utilisant 7,5%_m de PGPR pour la stabilisation des globules de l'émulsion inverse (Figure 4-7).

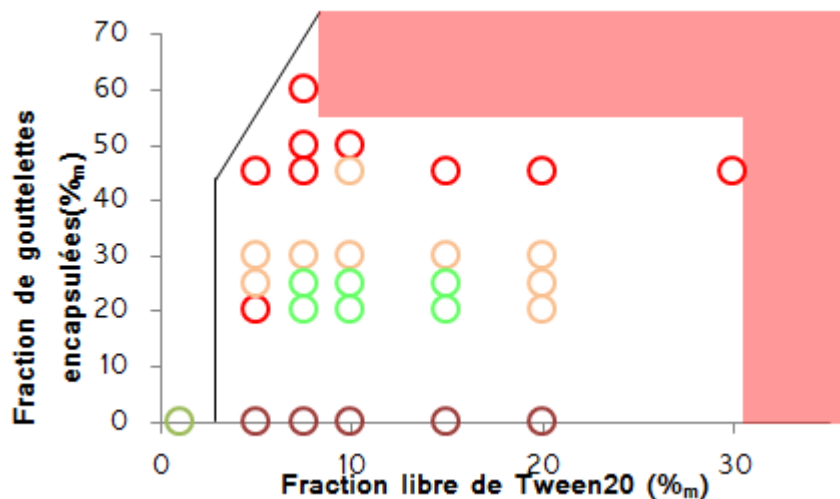


Figure 4-7 : Représentation graphique du diagramme de faisabilité du système Tween20/PGPR (7,5%_m) pour le parfum A. ● Très peu de gouttes multiples ● Peu de gouttes multiples en coexistence avec des gouttes simples ● Gouttes multiples avec très peu de gouttes simples ● Emulsion multiple (sans introduction de parfum) ● Emulsion

inverse — Ligne de dilution de l'émulsion directe ■ Zone non accessible avec notre système d'émulsions doubles.

Le fait d'avoir diminué la quantité de tensioactif hydrophobe de la phase huile a permis de mettre en évidence plusieurs zones bien distinctes avec des comportements différents. Malheureusement, aucune composition n'a permis d'obtenir seulement des gouttes multiples. Cependant, une zone a été déterminée dans laquelle les émulsions contenaient une majorité de gouttes multiples en coexistence avec peu de gouttes simples. Cette zone est comprise entre $20\%_m < \phi_g < 25\%_m$ et $7,5\%_m < \%TH_{T20} < 15\%_m$.

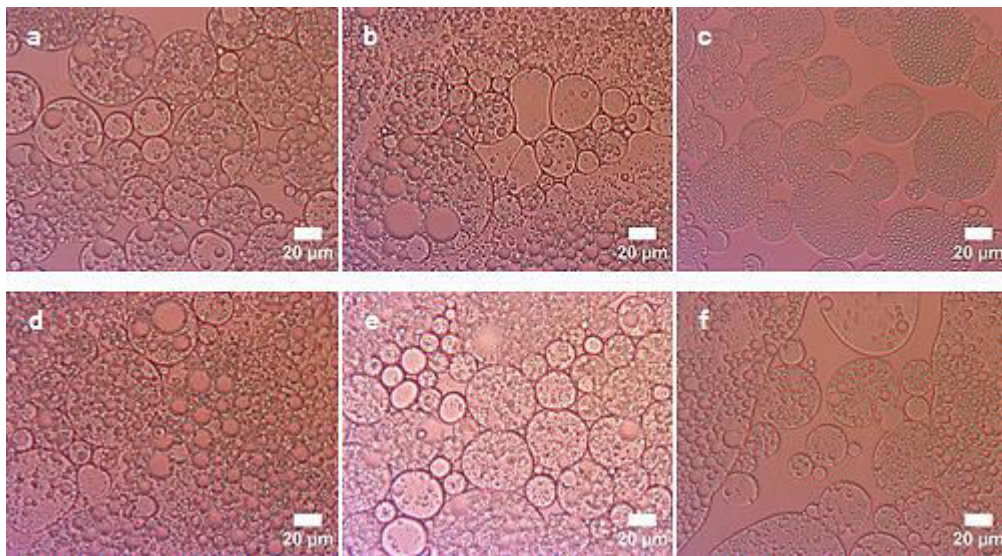


Figure 4-8 : Observation au microscope optique des systèmes d'émulsions doubles permettant l'obtention d'une majorité de gouttes multiples en coexistence avec des gouttes simples (a) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$ (b) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 10\%_m$ (c) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 15\%_m$ (d) $\phi_g = 25\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$ (e) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_{T20} = 10\%_m$ (f) $\phi_g = 25\%_m$ et $\%TH_{T20} = 15\%_m$

La Figure 4-8 représente des exemples de composition permettant l'obtention de tels systèmes. Notons que la zone où la concentration en gouttelettes encapsulées ϕ_g est supérieure ou égale à $45\%_m$ et inférieure à $60\%_m$ correspond à l'obtention d'émulsions simples coexistant avec quelques gouttes doubles (Figure 4-9).



Figure 4-9 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 50\%_m$ et $\%TH_{T20} = 7,5\%_m$.

Enfin, une dernière zone est présente sur ce diagramme. Celle-ci correspond à l'obtention de quelques gouttes multiples en coexistence avec des gouttes simples (exemple Figure 4-10). Cette zone entoure la zone d'obtention de gouttes multiples presque exclusivement. Plus précisément, elle se situe à $\%TH_{T20} < 7,5\%_m$ et $\%TH_{T20} > 15\%_m$ pour $\phi_g < 30\%_m$. Pour $30\%_m < \phi_g < 45\%_m$, il n'y a pas de condition sur la concentration en TH.

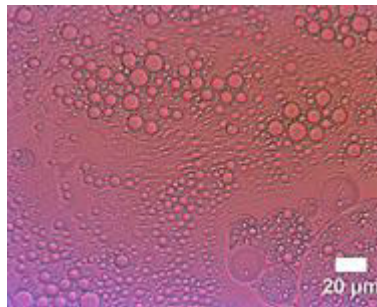


Figure 4-10 : Observation au microscope optique au x20 de l'émulsion à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_{T20} = 10\%_m$.

Le deuxième système d'émulsions doubles étudié avec le parfum A est le système utilisant 10%_m de PGPR dans le MIP pour la stabilisation de l'émulsion inverse (globules dans le MIP) et pour la stabilisation de l'émulsion directe, parfum-dans-eau, le Twen20 a été remplacé par le Tergitol 15-S-12. Le diagramme de faisabilité a été réalisé suivant le même protocole que dans les expériences précédentes. Dans ce cas, moins de systèmes ont pu être formulés (Figure 4-11) car la concentration minimale nécessaire pour stabiliser les gouttelettes d'émulsions directes était plus haute. En effet, la concentration minimale de Tergitol 15-S-12 nécessaire pour stabiliser une émulsion directe à 90%_m de gouttelettes est 20%_m. Cependant, plus de compositions ont donné de bons résultats. La concentration en Tergitol 15-S-12 dans la phase aqueuse sera notée $\%TH_T$.

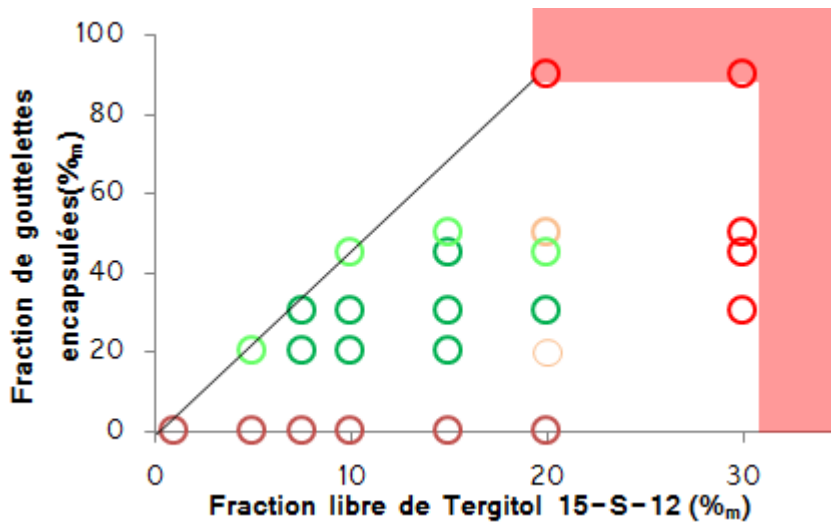


Figure 4-11 : Représentation graphique du diagramme de faisabilité du système PGPR/Tergitol 15-S-12 pour le parfum A. ● Très peu de gouttes multiples ● Peu de gouttes multiples ● Gouttes multiples avec très peu de gouttes simples ● Emulsion multiple Emulsion multiple (sans introduction de parfum) — Ligne de dilution de l'émulsion directe Zone non accessible avec notre système d'émulsion double.

En effet, nous disposons de beaucoup plus de compositions permettant l'obtention d'émulsions comportant seulement des gouttes multiples. Ces compositions permettent l'encapsulation théorique de **15%_m** à **34%_m** de parfum ce qui est conforme au cahier des charges des capsules (Figure 4-12).

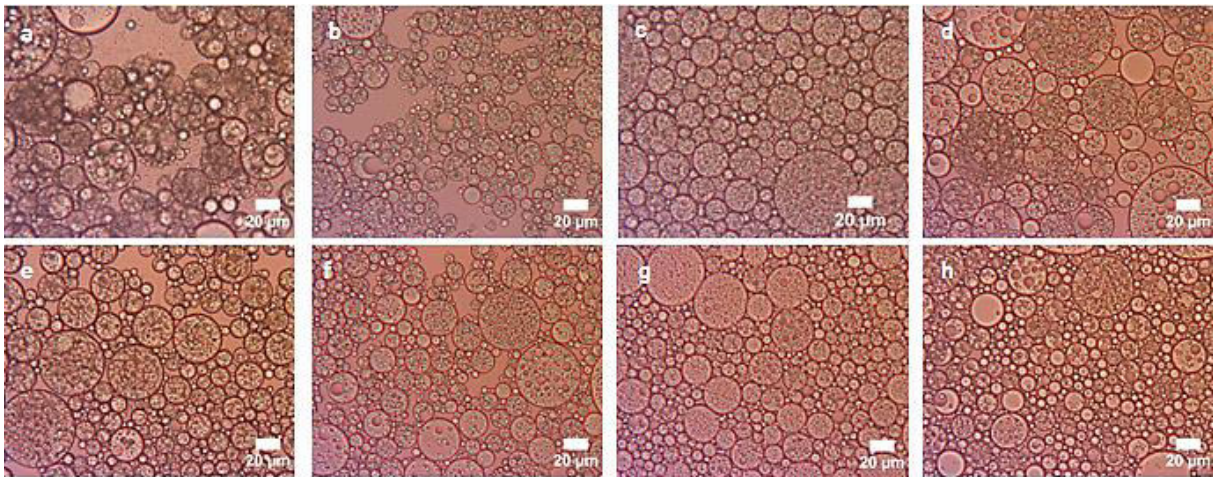


Figure 4-12 : Observation au microscope optique d'exemple de système d'émulsions doubles permettant l'obtention de seulement des gouttes multiples (a) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%T_T = 7,5\%_m$ (b) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 10\%_m$ (c) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 15\%_m$ (d) $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ (e) $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 10\%_m$ (f) $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 15\%_m$ (g) $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 20\%_m$ (h) $\phi_g = 45\%_m$ et $\%TH_T = 15\%_m$.

La Figure 4-12 montre que les gouttes multiples sont plus remplies qu'avec le Tween20. De plus, pour certaines compositions (Figure 4-12 a, c, e et f), les globules semblent remplis de façon homogène. Par ailleurs, même si les émulsions sont uniquement préparées "à la main", certaines compositions permettent d'obtenir des gouttes relativement homogènes en taille.

Le domaine permettant l'obtention de peu de gouttes simples en coexistence avec des gouttes doubles ne change pas par rapport au diagramme de faisabilité réalisé avec le Tween20 mais il est moins étendu. La Figure 4-13 montre un exemple d'émulsion comportant en majorité des gouttes multiples coexistant avec un peu de gouttes simples (a) ainsi qu'une composition permettant l'obtention d'une émulsion contenant en majorité des gouttes simples en coexistence avec quelques gouttes doubles (b).

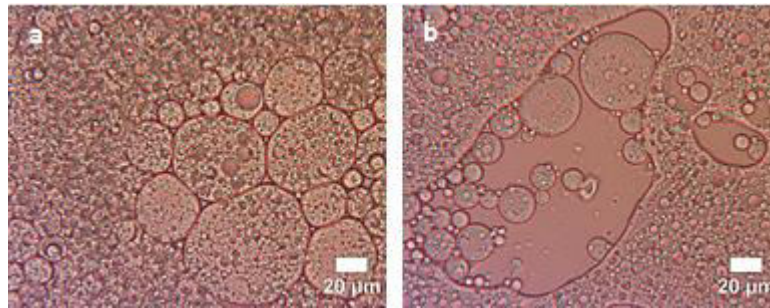


Figure 4-13 : Observation au microscope optique des systèmes d'émulsions doubles (a) $\phi_g = 50\%_m$ et $\%TH_T = 15\%_m$ (b) $\phi_g = 50\%_m$ et $\%TH_T = 20\%_m$.

Même si ce diagramme de faisabilité est très encourageant, certaines compositions ne permettent pas l'obtention d'émulsions multiples. Ces compositions se caractérisent par une concentration élevée en tensioactif hydrophile dans la phase aqueuse intermédiaire ($\%TH_T \geq 30\%_m$) ou à un trop grand nombre de gouttelettes encapsulées ($\phi_g > 50\%_m$). Cela peut s'expliquer par une élévation de la viscosité de l'émulsion directe empêchant une bonne émulsification dans la phase huile de MIP.

Pour résumer, l'utilisation du Tergitol 15-S-12 a permis d'agrandir la zone d'obtention d'émulsions composées seulement de gouttes multiples par rapport au Tween20 pour le parfum A.

II.2. Réalisation des diagrammes de faisabilité avec le parfum

B

La même étude a été réalisée avec le parfum B. Celui-ci possède des molécules très intéressantes pour l'entreprise car les parfumeurs sont intéressés par leurs propriétés olfactives et elles n'ont pas pu être encapsulées par l'entreprise avec leur méthode d'encapsulation actuelle. De plus, le LogP moyen de ce parfum est plus haut que celui du parfum A. La différence principale entre ces deux parfums est que le parfum B possède des molécules réactives en polymérisation radicalaire (alcènes) très présentes dans les parfums. Ces données physico-chimiques sont disponibles dans le Chapitre 2. Le premier couple de tensioactif étudié a été, comme pour le parfum A, le couple Tween20/PGPR (Figure 4-14).

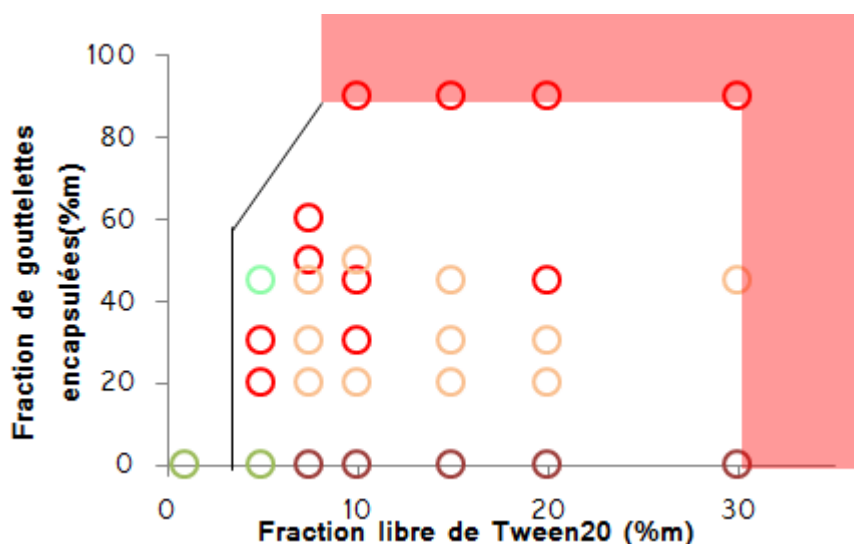


Figure 4-14 : Représentation graphique du diagramme de faisabilité du système Tween20/PGPR pour le parfum B. ● Très peu de gouttes multiples ● Peu de gouttes multiples en coexistence avec des gouttes simples ● Gouttes multiples avec très peu de gouttes simples ● Emulsion multiple (sans introduction de parfum) ● Emulsion inverse — Ligne de dilution de l'émulsion directe ■ Zone non accessible avec notre système d'émulsion double.

Le diagramme de faisabilité représenté sur la Figure 4-14 montre que contrairement à ce qui a été obtenu avec le parfum A (Figure 4-2), le système d'émulsions doubles avec le Parfum B ne montre aucune tendance claire et les zones permettant l'obtention de gouttes multiples sont présentes de façon « aléatoire ». La majorité des émulsions ne permet d'obtenir que peu de gouttes multiples dans une majorité de gouttes simples (Figure 4-15).

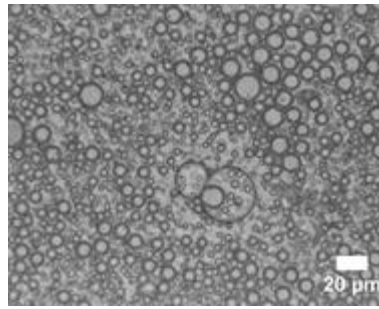


Figure 4-15 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 45\%_m$ et $\%TH_{T20} = 15\%_m$.

Toutefois, un domaine très restreint de ce diagramme permet d'obtenir une majorité de gouttes multiples en coexistence avec quelques gouttes simples. De plus, elle nécessite une faible quantité de TH dans la phase aqueuse. Même si tous les globules sont multiples, ils sont très peu remplis comme cela est visible sur la Figure 4-16.

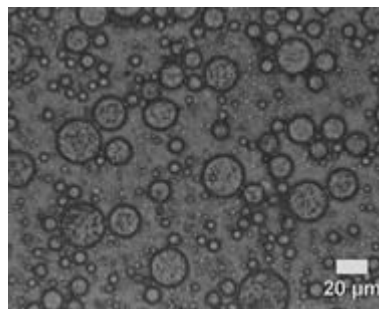


Figure 4-16 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 45\%_m$ et $\%TH_{T20} = 5\%_m$.

Il n'existe pas de zone où l'émulsion multiple n'est pas polluée par des gouttes simples. D'autres zones sont présentes. Comme par exemple, quand les globules sont très concentrés en gouttelettes ($\phi_g > 50\%_m$), très peu de gouttes multiples sont observées. De plus, on peut observer des parties de l'émulsion directe non émulsifiées (Figure 4-17).

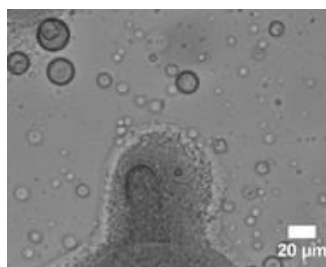


Figure 4-17 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 90\%_m$ et $\%TH_{T20} = 15\%_m$.

Grâce à ce diagramme de faisabilité, il est possible de conclure que, jusqu'à une certaine concentration de gouttelettes encapsulées ($\phi_g < 50\%_m$), plus la concentration en gouttelettes est élevée, plus le nombre de gouttes multiples sera important. De plus, moins il y aura de tensioactif hydrophile dans la phase aqueuse intermédiaire, moins il y aura d'interactions entre les deux tensioactifs antagonistes et plus le nombre de gouttes multiples sera important. En résumé, les gouttes multiples sont favorisées par une faible concentration en tensioactif hydrophile et par des fractions en gouttelettes raisonnables ($< 50\%_m$)

Comme pour le parfum A, afin de réduire les interactions entre tensioactifs antagonistes, le diagramme de faisabilité a été réalisé avec une phase huile contenant seulement $7,5\%_m$ de PGPR (Figure 4-18).

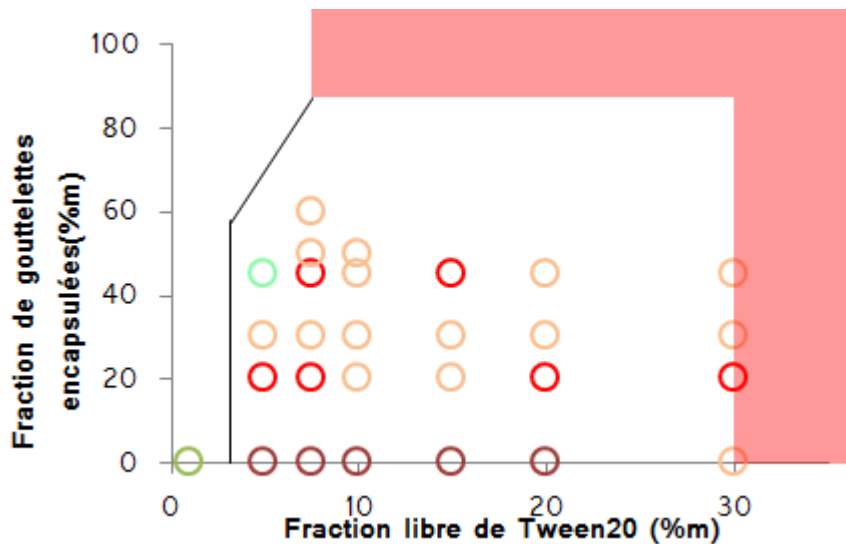


Figure 4-18 : Représentation graphique du diagramme de faisabilité du système Tween20/PGPR ($7,5\%_m$) pour le parfum B. **○** Rouge Très peu de gouttes multiples **○** Orange Peu de gouttes multiples en coexistence avec des gouttes simples **○** Vert Gouttes multiples avec très peu de gouttes simples **○** Rouge Emulsion multiple (sans introduction de parfum) **○** Vert Emulsion inverse — Ligne de dilution de l'émulsion directe **■** Rose Zone non accessible avec notre système d'émulsion double.

Le diagramme de faisabilité réalisé avec $7,5\%_m$ de PGPR pour stabiliser les globules est semblable à celui obtenu avec $10\%_m$ de PGPR, la seule différence notable est que la zone de non obtention de gouttes multiples ou très peu de gouttes multiples (**○** sur la Figure 4-18) a diminué avec la concentration en TL. Cependant, il n'y a pas pour autant un élargissement notable de la zone d'obtention d'émulsion comprenant seulement des gouttes multiples. Celle-ci se situe au même endroit du diagramme de faisabilité.

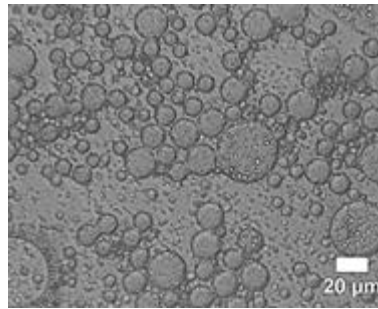


Figure 4-19 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 45\%_m$ et $\%TH_{T20} = 5\%_m$.

Ainsi, au vu des résultats mitigés obtenus avec ce couple de tensioactif et au vu des émulsions directes obtenues avec le Tergitol 15-S-12 (émulsion fine et très petite $\sim 0,8 \mu m$), un diagramme de faisabilité a été réalisé avec le couple Tergitol 15-S-12/PGPR ($10\%_m$) (Figure 4-20).

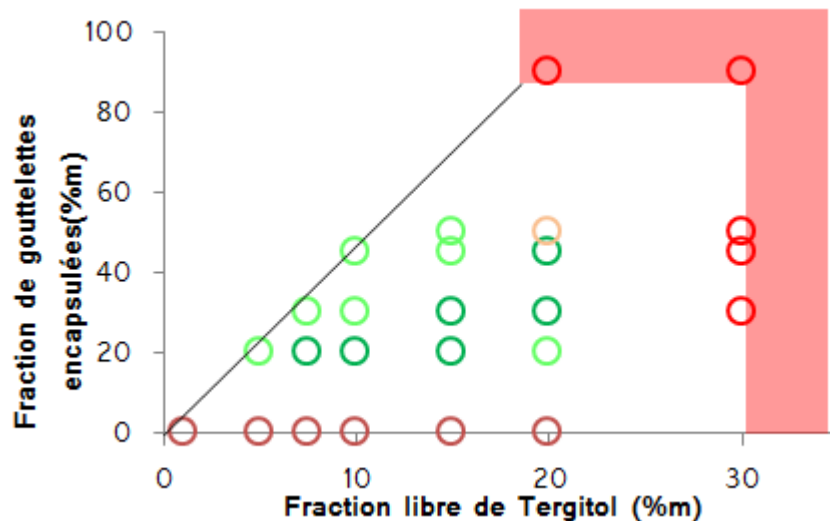


Figure 4-20 : Représentation graphique du diagramme de faisabilité du système PGPR/Tergitol 15-S-12 pour le parfum B. ● Très peu de gouttes multiples ● Peu de gouttes multiples ● Gouttes multiples avec très peu de gouttes simples ● Emulsion multiple ● Emulsion multiple (sans introduction de parfum) — Ligne de dilution de l'émulsion directe ■ Zone non accessible avec notre système d'émulsion double.

La première chose à noter est que la zone de non obtention de gouttes multiples est la même que pour le parfum A, c'est-à-dire pour $\phi_g > 50\%_m$ et/ou $\%TH_T \geq 30\%_m$. Un exemple d'une émulsion ayant ce comportement est représentée sur la Figure 4-21.

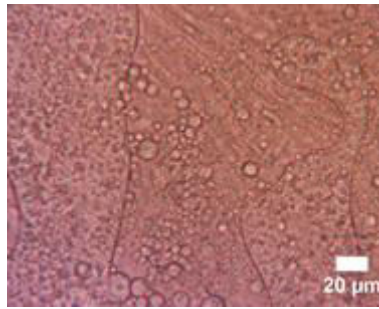


Figure 4-21 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 30\%_m$.

Cela peut être dû à une viscosité trop élevée de l'émulsion directe qui perturbe l'émulsification de l'émulsion double avec notre procédé.

D'autres comportements sont observés sur ce diagramme de faisabilité. A une exception près, tout le diagramme permet d'obtenir des émulsions composées d'une majorité de gouttes multiples. Cependant, il y a une zone du diagramme qui permet l'obtention d'émulsions composées seulement de gouttes multiples. Cette zone permet d'encapsuler en théorie entre $15\%_m$ et $34\%_m$ de parfum (la composition permettant l'encapsulation de $34\%_m$ de parfum est celle qui possède $45\%_m$ de gouttelettes encapsulées). Les différents taux d'encapsulation sont présents sur la Figure 4-22.

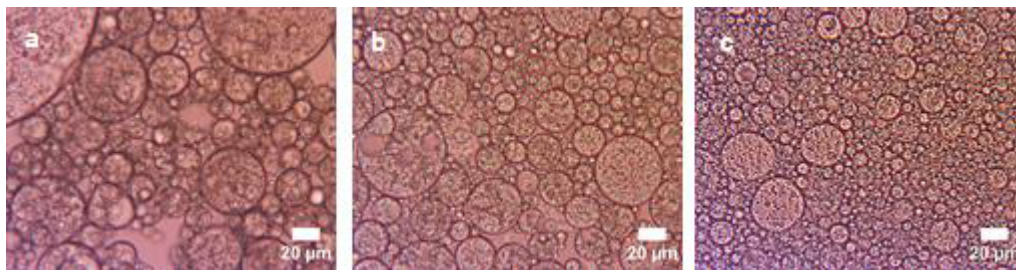


Figure 4-22 : Observation au microscope optique d'exemple de système d'émulsions doubles permettant l'obtention de seulement des gouttes multiples (a) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ (b) $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 15\%_m$ (c) $\phi_g = 45\%_m$ et $\%TH_T = 20\%_m$.

Ainsi, pour ce second parfum, la même conclusion que pour le parfum A a pu être faite. L'utilisation du Tergitol 15-S-12 a permis la formulation d'émulsions doubles comprenant seulement des gouttes multiples.

C'est pour cela, que pour le reste de l'étude, le couple de tensioactif considéré sera toujours le couple **Tergitol 15-S-12/PGPR**. Dans un souci de non répétabilité des expériences, et parce que le **parfum B** contient des molécules plus intéressantes à encapsuler, les formulations présentées ultérieurement seront réalisées avec celui-ci.

III. Emulsion double : Importance des stabilisants et du procédé

Etant donné la complexité des diagrammes et la diversité des morphologies observées, nous avons cherché à mieux déterminer les rôles des parfums, des stabilisants et l'importance du procédé.

III.1. Etude des comportements interfaciaux

Le rôle de la composition sur les comportements interfaciaux de ces différents constituants a été étudié. Toutes les expériences ont été réalisées à l'aide de la méthode de la goutte pesée¹.

Les parfums induisant quelques différences sur les diagrammes de faisabilité, une comparaison de leur tension interfaciale avec l'eau a été réalisée.

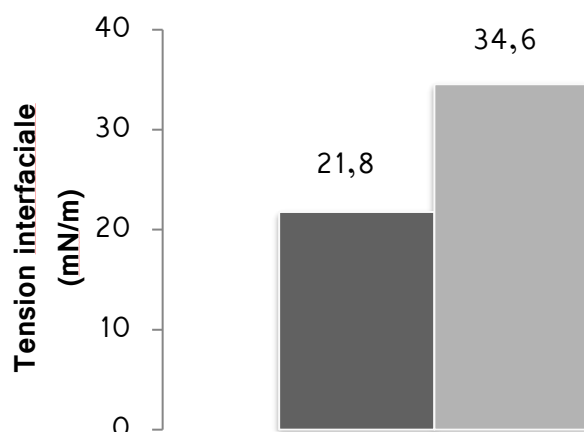


Figure 4-23 : Graphique représentant la comparaison des tensions interfaciales obtenues par goutte pesée entre l'eau et le parfum A ● et entre l'eau et le parfum B ●.

Cela a permis de montrer qu'il existe une différence de comportement entre les deux parfums (Figure 4-23). En effet, la tension interfaciale du parfum A (γ_{parfumA}) est significativement plus basse que celle du parfum B (γ_{parfumB}) ce qui signifie que le parfum A contient d'avantage de molécules ayant des affinités avec l'interface eau/huile que le parfum B. Pour des alcanes classiques^[4], la tension interfaciale entre l'eau et l'huile est aux alentours de 50 mN.m^{-1} . Comme le montre le graphique de la Figure 4-23, nos deux parfums possèdent des tensions interfaciales aux alentours de 30 mN.m^{-1} ce qui signifie que soit l'affinité globalement des parfums avec l'eau est plus importante soit les molécules s'adsorbent plus à l'interface. Or nos deux parfums

¹ La méthode de la goutte pesée est décrite dans le chapitre 2.

sont composés respectivement de 10 et 13 molécules différentes². En examinant la composition des parfums, en regardant la structure chimique ainsi que la tension interfaciale avec l'eau de leur molécule, il apparaît que 35%_m des molécules contenues dans le parfum A peut s'adsorber plus facilement à l'interface car elles possèdent plus d'affinités avec l'interface eau/parfum (decalactone gamme, dimethyl anthranilate, eucalyptol et tetrahydrolinalool) alors que le parfum B lui n'en possède que 10%_m (citronellol et eugenol). Tout ceci validerait le fait que les molécules du parfum A ont plus tendance à se placer à l'interface que celles contenues dans le parfum B.

Comme le système choisi pour la formulation des émulsions doubles est le système Tergitol 15-S-12/PGPR, une étude plus poussée de ce système a été réalisée dans le but de mimer le comportement des molécules de parfum et des tensioactifs au cours de l'émulsification. Pour cela une comparaison des tensions interfaciales entre le parfum et une phase aqueuse contenant de l'eau et du tensioactif à différentes concentrations a été effectuée.

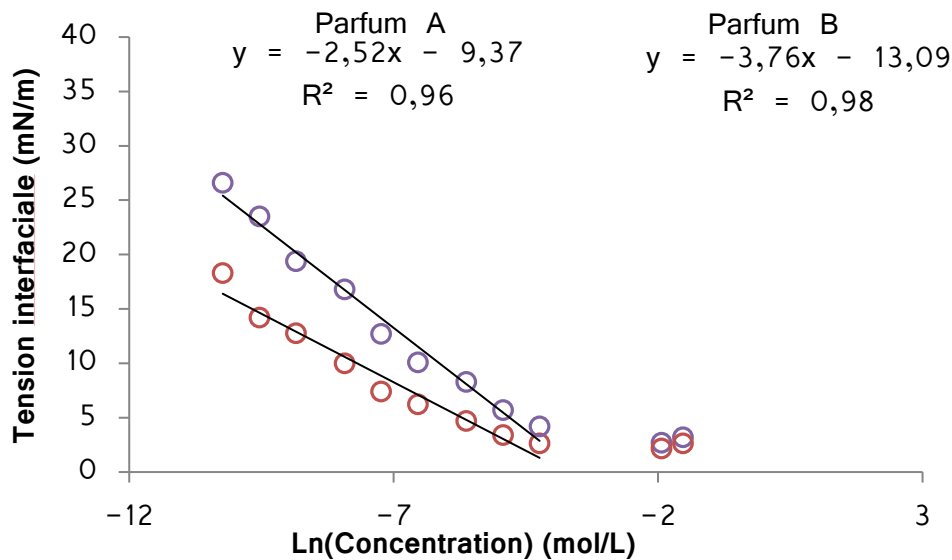


Figure 4-24 : Représentation graphique de l'évolution de la tension interfaciale entre les parfums et l'eau contenant des concentrations différentes de Tergitol 15-S-12 ○ Parfum A ● Parfum B — Régression linéaire (avec l'abscisse exprimée en LnC) des courbes pour les deux parfums.

La première observation qui peut être faite sur le graphique de la Figure 4-24 est que malgré des pentes différentes, la concentration micellaire critique du tensioactif

² Formules disponibles en Annexes

est la même avec les deux parfums (point de rupture de pente) et la tension interfaciale reste la même au-delà de la concentration micellaire (environ 2 mN/m), ces valeurs sont à vérifier avec la méthode de la goutte tournante. La variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration en Tergitol 15-S-12 (Figure 4-24) permet de déterminer l'aire par tête polaire occupée par le tensioactif (a_0 en Å²) dans chacun des 2 parfums grâce à la relation (4-1).

$$\Gamma_{TA} = -\frac{1}{RT} * \frac{d\gamma}{d\ln c_{TA}} \quad (4-1)$$

Avec :

- Γ_{TA} la concentration surfacique en tensioactif (molécules.m⁻²)
- γ la tension interfaciale du système (N.m⁻¹)
- c_{TA} la concentration en tensioactif (mol.L⁻¹)
- R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- T la température (K)

Cette relation représente la concentration surfacique en tensioactif. Celle-ci s'écrit aussi $\Gamma_{TA} = \frac{n_i^0}{a_0}$ avec n_i^0 la quantité de l'espèce i à l'interface (exprimée en nombre de molécules). L'aire par tête polaire peut donc s'écrire $a_0 = \frac{1}{\Gamma_{TA} \cdot N_A}$ (avec N_A le nombre d'Avogadro). Dans l'équation (4-1), $\frac{d\gamma}{d\ln c_{TA}}$ représente le coefficient directeur de la régression linéaire réalisée sur les courbes des deux parfums. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Récapitulatif des valeurs obtenues par la méthode de la goutte pesée pour les deux parfums.

	Parfum A	Parfum B
Pente ($\frac{d\gamma}{d\ln c_{TA}}$) (N.m/molécules)	-2,52x10 ⁻³	-3,76x10 ⁻³
Γ_{TA} (molécules/m ²)	1,016x10 ⁻⁶	1,519x10 ⁻⁶
a_0 (Å ²)	163	109

Pour le parfum contenant plus de molécules identifiées comme potentiellement tensioactives (Parfum A) la densité surfacique de Tergitol 15-S-12 est plus faible (facteur 0,7) et l'aire par tête polaire est environ 1,5 fois plus grande que pour le parfum B.

L'étude de l'interface (H₂O/Tergitol 15-S-12) / (MIP/PGPR) a été réalisée afin de comprendre les différences observées dans les diagrammes de faisabilité (Figure

4-20). La concentration de PGPR dans le MIP est la même que celle fixée pour la détermination des diagrammes de faisabilité : 10%_m. La première série de mesure a été faite directement, c'est-à-dire en faisant une mesure de goutte pesée entre les deux phases sans les mettre en contact préalablement. La deuxième série de mesure a été faite après avoir laissé en contact les deux phases pendant 24 heures. Cette phase de pré-équilibre permet aux molécules d'eau et d'huile de se partager entre les différentes phases. La tension interfaciale du système étant trop faible, il a été impossible de faire des mesures de goutte pesée. Il faudrait utiliser la méthode de la goutte tournante qui permet de mesurer des tensions interfaciales inférieures à 1 mN/m. Ces mesures sont toutefois réalisables en substituant le Tergitol 15-S-12 par le Tween 20 c'est-à-dire pour le système (H₂O/Tween20) / (MIP/PGPR).

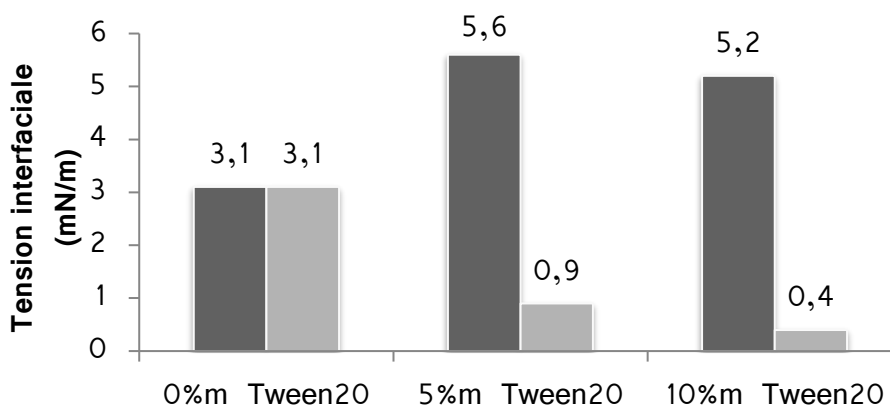


Figure 4-25 : Représentation graphique de l'évolution de la tension interfaciale entre la phase huile (MIP/PGPR) et la phase aqueuse (H₂O/Tween20) à différentes concentrations de tensioactif hydrophile et en maintenant la concentration en tensioactif lipophile constante (10%_m). ● Première série de mesure sans phase de pré-équilibre ● Deuxième série de mesure avec phase de pré-équilibre.

La Figure 4-25 montre que le fait de réaliser une phase de pré-équilibre est indispensable. La tension interfaciale entre les deux phases chute quand la phase de pré-équilibre est réalisée.

Ces études interfaciales ont permis de montrer que pour le parfum A (parfum contenant le plus de molécules ayant des propriétés interfaciales), la densité surfacique du Tergitol 15-S-12 est plus faible que pour le parfum B. De plus, il a été montré que de nombreux échanges entre les tensioactifs à l'interface (MIP/PGPR) / (H₂O/Tween20) avaient lieu comme en atteste la chute des tensions interfaciales après la phase de pré-équilibre.

III.2. Etude de la formulation des émulsions doubles

Comme précisé dans le paragraphe II.1, les émulsions doubles ont été préparées avec une agitation manuelle à la spatule. Afin d'obtenir des globules plus homogènes en taille, il a été décidé de tester plusieurs homogénéiseurs afin d'étudier leur impact sur les émulsions doubles. Le premier à avoir été testé est le mélangeur Rayneri. Ce mélangeur est représenté sur la Figure 4-26.



Figure 4-26 : Photographie d'un mélangeur Rayneri.

Un pré-mix d'une émulsion double a été réalisé à la main et ensuite passé au mélangeur Rayneri à une vitesse de 100 rpm pendant 5 mn. Malgré la faible vitesse, les globules ont beaucoup réduit en taille et se sont vidés (Figure 4-27).

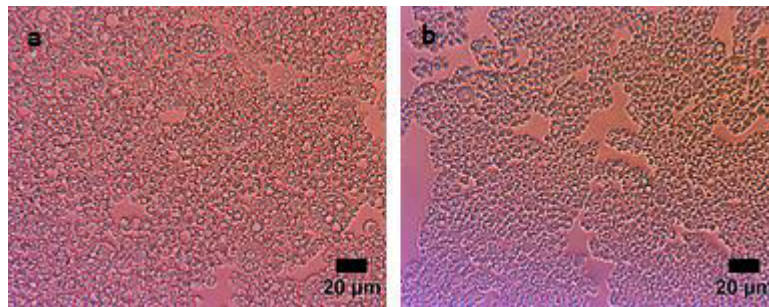


Figure 4-27 : Observation au microscope optique de l'émulsion double avant le cisaillement au mélangeur Rayneri (a) et après le cisaillement à 100 rpm au mélangeur Rayneri (b).

Ces observations au microscope optique montrent qu'avant cisaillement, il y a présence de gouttes multiples et celles-ci sont de la taille escomptée. Mais après cisaillement, les gouttes sont beaucoup plus petites et vides. Cela est en accord avec une étude menée sur des émulsions doubles eau-dans-huile-dans-eau^[2] où il a été montré que pour conserver une forte encapsulation, l'agitation lors de la seconde étape ne devait pas conduire à une fragmentation excessive des globules. Ce qui signifie que le Rayneri n'est pas un bon moyen de formulation pour les émulsions multiples voulues.

Le deuxième appareillage de formulation testé est la cellule de Couette. Celle-ci a été testée à différentes vitesses avec différents rotors (100 μm , 200 μm et 400 μm) afin d'atteindre des tailles d'entrefer différentes et abaisser le cisaillement ($\dot{\gamma}$). Grâce à ces différentes géométries de cisaillement et aux observations en microscopie optique (Figure 4-28), il a été montré que le cisaillement de la cellule de Couette à 780 s^{-1} ne casse pas les globules de l'émulsion multiple, ni ne réduit trop leur taille.

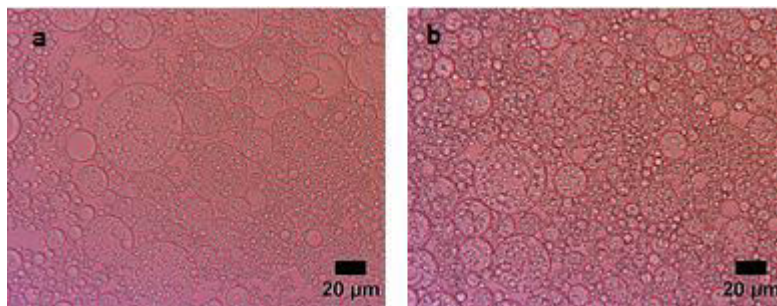


Figure 4-28 : Observation au microscope optique de l'émulsion double avant cisaillement à la cellule de Couette (a) et après cisaillement à 150 rpm avec le rotor 400 μm à la cellule de Couette soit 780 s^{-1} (b).

Donc, tant que le cisaillement ne sera pas supérieur à 780 s^{-1} , les gouttes ne casseront pas. Cette vitesse a été conservée pour toutes les émulsions réalisées par la suite (avec monomère et réticulant). Elle a permis de garder intacte toutes les émulsions sans destruction des gouttes multiples ou vidange des globules. Par ailleurs, cette valeur seuil ne devra pas être dépassée lors de la polymérisation afin de ne pas risquer d'abîmer les émulsions.

Dans cette partie, des études sur les comportements interfaciaux des différents couples de tensioactifs ont été réalisées. Cela a permis de montrer que pour le parfum B, d'avantage de molécules sont présentes à l'interface que pour le parfum A. Concernant le procédé de formulation des émulsions doubles, nous avons montré que l'appareillage le plus adapté est la cellule de Couette avec un entrefer entre le rotor et le stator de 400 μm et une rotation de 150 rpm soit un cisaillement de 780 s^{-1} .

IV. Formulation des émulsions doubles avec les monomères

Cette partie traite de l'incorporation des monomères dans le système d'émulsions doubles formulées avec le parfum B et le couple de tensioactif Tergitol 15-S-12/PGPR. Il a déjà été montré que la formulation des émulsions doubles était délicate et sensible à plusieurs paramètres. Aussi l'ajout de monomères qui peuvent avoir tendance à se placer à l'interface (voir Chapitre 3) peut modifier les propriétés de

l'émulsion double. Deux (macro)monomères vont être utilisés : l'OEGMA₃₆₀ et le Méthacrylamide.

Par ailleurs, le diagramme de faisabilité obtenu pour ce couple de tensioactif et pour le parfum B (Figure 4-20) a montré qu'une seule zone bien définie permet l'obtention d'émulsions doubles composées seulement de gouttes multiples. Cette zone correspond à l'encapsulation de 20%_m de gouttelettes pour des concentrations de TH_T entre 7,5%_m et 15%_m, à l'encapsulation de 30%_m de gouttelettes pour des concentrations en TH_T entre 10%_m et 20%_m et à l'encapsulation de 45%_m de gouttelettes aux alentours de 20%_m de TH_T. Seules des compositions comprises dans cette zone ont donc été testées.

IV.1. Systèmes formulés avec l'OEGMA₃₆₀

Le premier monomère considéré est le macromonomère d'OEGMA₃₆₀, dont la tendance à se placer à l'interface a été montré au Chapitre 3. Deux concentrations en macromonomère par rapport à la phase aqueuse (NaCl et KPS à une concentration en espèce ionique de 0,1 M) ont été testées, 25 et 50%_m afin d'accéder à des capsules plus ou moins denses en polymère. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4-2 :

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des essais de formulation des émulsions doubles avec le monomère OEGMA₃₆₀ ● non obtention de gouttes multiples ● obtention d'une émulsion avec seulement des gouttes multiples ● Formulation non testée (NT).

Composition de l'émulsion double	25% _m d'OEGMA ₃₆₀	50% _m d'OEGMA ₃₆₀
$\phi_g = 45\%_m$ et $\%TH_T = 20\%_m$	●	●
$\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 20\%_m$		NT
$\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 15\%_m$		●
$\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$	●	●
$\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 10\%_m$	●	NT
$\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$		●

Seulement trois compositions différentes ont permis l'obtention d'émulsions avec des gouttes multiples et ce, seulement avec 25%_m de macromonomère dans la phase aqueuse. Le fait d'ajouter 50%_m de macromonomère dans la phase aqueuse déstabilise l'émulsion multiple et conduit à l'obtention de très grosses gouttes instables très peu remplies en présence de gouttes simples (Figure 4-29).

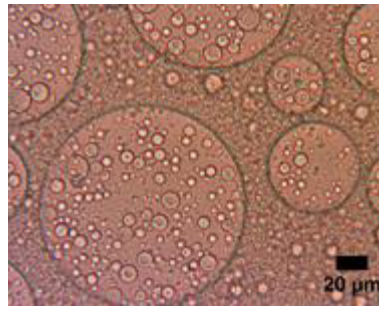


Figure 4-29 : Observation au microscope optique de l'émulsion à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $50\%_m$ de monomère dans la phase aqueuse

Il peut être noté que pour les trois compositions où l'obtention d'émulsions doubles est possible, la quantité de Tergitol 15-S-12 dans la phase aqueuse n'est pas très élevée (inférieure ou égale à $10\%_m$). De plus, ces 3 compositions permettent une encapsulation théorique de parfum entre $15\%_m$ et $22,5\%_m$ de l'échantillon total. Les observations en microscopie optique de ces trois compositions, représentées sur la Figure 4-30, montrent bien que tous les globules sont multiples et qu'ils sont remplis de gouttelettes de façon homogène.

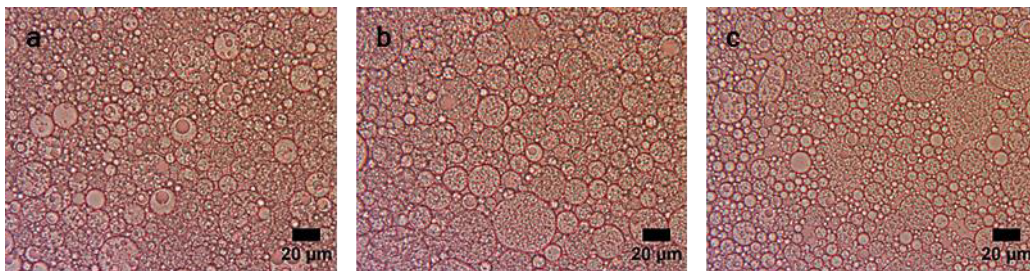


Figure 4-30 : Observation au microscope optique au x20 de l'émulsion avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ dans la phase aqueuse à (a) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$, (b) $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 10\%_m$, (c) $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$.

Il faut noter que la composition $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ permet sans monomère, l'obtention de gouttes multiples avec coexistence de gouttes simples. Elle a quand même été testée afin d'avoir une comparaison en ne faisant varier qu'un seul facteur (la concentration en TH_T restant constante).

Suite à cette étude, deux systèmes ont été conservés pour l'étape de polymérisation.

- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀
- $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀

Il a été décidé de ne pas polymériser le système à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 10\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ car la présence de trop de tensioactif hydrophile dans la phase aqueuse peut être un problème d'un point de vue de l'application.

IV.2. Systèmes formulés avec le Méthacrylamide

Pour ce monomère, une seule composition a été testée au vu des résultats obtenus avec le diagramme de faisabilité (Figure 4-20) et des résultats obtenus pour les formulations avec l'OEGMA₃₆₀. Cette composition est celle où $20\%_m$ de gouttelettes sont encapsulées dans les globules et $7,5\%_m$ de Tergitol 15-S-12 est présent dans la phase aqueuse. Cependant, pour des raisons de solubilité du Méthacrylamide dans l'eau (202 g.L^{-1}), la formulation de l'émulsion double a été réalisée avec seulement $15\%_m$ de monomère dans la phase aqueuse.

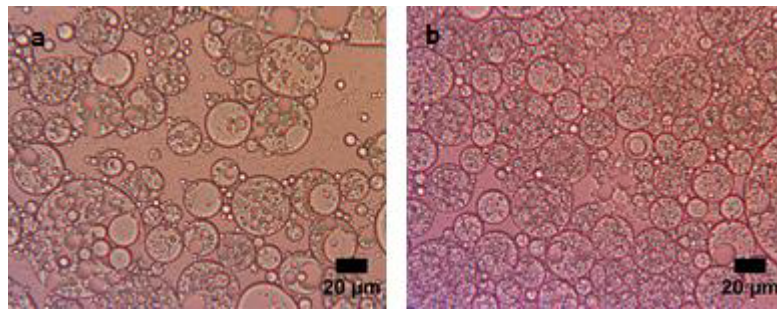


Figure 4-31 : Observation au microscope optique au x20 de l'émulsion à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ sans Méthacrylamide (a) avec $15\%_m$ de Méthacrylamide dans la phase aqueuse (b)

Comme le montre la Figure 4-31, le fait d'ajouter le monomère dans la phase aqueuse n'a en rien empêché la formation de la double émulsion. Au contraire, cela a permis d'obtenir des gouttes de grandes tailles et toutes remplies de gouttelettes de parfum rendant cette composition particulièrement intéressante pour être polymérisée.

Cette partie a permis de montrer que la formulation pouvait être perturbée (augmentation du nombre de gouttes simple et de la taille des globules) par l'addition dans la phase aqueuse d'une trop forte concentration en monomère présentant des propriétés interfaciales.

Ainsi, plusieurs systèmes sont intéressants pour la polymérisation :

- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀
- $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀
- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $15\%_m$ de Méthacrylamide

De plus, afin d'avoir une comparaison des comportements des polymérisations, il a été décidé de formuler le système à 20%_m de gouttelettes encapsulées et 7,5%_m de Tergitol 15-S-12 dans la phase aqueuse et 25%_m d'OEGMA₃₆₀ (Figure 4-32) avec le parfum A.

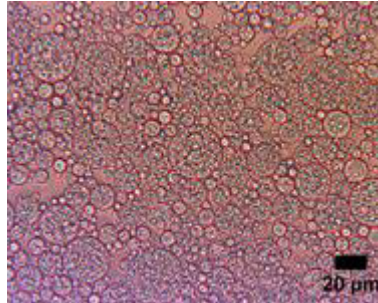


Figure 4-32 : Observation au microscope optique de l'émulsion multiple formulée avec le parfum A à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7.5\%_m$ avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀.

V. Polymérisation des émulsions doubles sélectionnées

Cette dernière partie va traiter de la polymérisation des émulsions doubles. Il a été choisi de polymériser ces systèmes afin de voir si les gouttelettes de parfum à l'intérieur des globules ne gênaient pas la polymérisation. Cette étude a été réalisée sans le réticulant afin de simplifier le système. Les systèmes à polymériser sont les suivants :

- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ formulé avec le parfum B
- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec 15%_m de Méthacrylamide formulé avec le parfum B
- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ formulé avec le parfum A
- $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec 25%_m d'OEGMA₃₆₀ formulée avec le parfum B.

Seul le KPs a été utilisé comme amorceur lors de cette étude.

V.1. Système à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$

Comme convenu dans la partie précédente, trois différents systèmes d'émulsions doubles à cette composition vont être polymérisés :

- Celui à 25%_m d'OEGMA₃₆₀ formulé avec le parfum B
- Celui à 25%_m d'OEGMA₃₆₀ formulé avec le parfum A

- Celui à 15%_m de Méthacrylamide formulé avec le parfum B

Les conditions de polymérisation sont décrites dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Tableau récapitulatif des émulsions doubles polymérisées. Tous les pourcentages massiques sont donnés par rapport à la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₃₆₀	KPS	NaCl	90% _m parfum A/B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
11,3% _m	0,02% _m	0,38% _m	16,7% _m	0,7% _m	45,9% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75
Méthacrylamide	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
9,0% _m	0,17% _m	0,4% _m	16,7% _m	0,7% _m	46,03% _m	22,5% _m	2,5% _m	15/85

Les rapports de la concentration en monomères sur celle de l'amorceur ont été gardés tels que décrits dans le Chapitre 3 soit 205 pour le système avec le Méthacrylamide^[5] et 367 pour celui avec l'OEGMA₃₆₀^[6]. Le protocole de polymérisation a été décrit en détail dans le Chapitre 2 et est le même que celui utilisé pour la polymérisation des émulsions inverses.



Figure 4-33 : Photographie des trois systèmes après polymérisation (a) système formulé avec le Méthacrylamide et le parfum B (b) système formulé avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum B (c) système formulé avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum A.

Sur la Figure 4-33, une différence importante est observée selon le (macro)monomère utilisé pour la polymérisation. Pour le méthacrylamide, deux phases peuvent être distinguées dans le milieu réactionnel (changement de contraste), la phase supérieure (phase liquide) contenant le Méthacrylamide sera appelée phase 1 et l'autre, la phase 2 (Figure 4-34) alors que pour l'OEGMA₃₆₀, une seule phase est observable. Celle-ci se présente sous la forme d'un « gel » en raison de la

concentration élevée en globules de l'émulsion double (75%_m de globules présents dans le milieu réactionnel).



Figure 4-34 : Photographie des deux phases obtenues pendant la polymérisation du système d'émulsions doubles formulé avec 15%_m de Méthacrylamide.

Afin de savoir si les milieux sont composés de gouttes multiples polymérisées, ceux-ci sont re-dispersés dans différents solvants. Tout d'abord, dans le MIP qui est la phase continue de l'émulsion multiple (Figure 4-35).

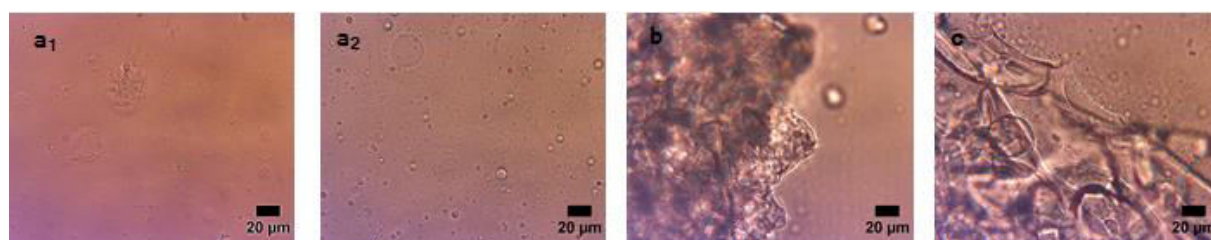


Figure 4-35 : Observation au microscope optique des émulsions multiples polymérisées redispersées dans du MIP (a₁) phase 1 de l'émulsion polymérisée formulée avec le Méthacrylamide (a₂) phase 2 de l'émulsion polymérisée formulée avec le Méthacrylamide (b) émulsion polymérisée formulée avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum B (c) émulsion polymérisée formulée avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum A.

Les 3 systèmes ont le même comportement : ils précipitent. Bien qu'inattendu, le MIP constituant la phase continue de l'émulsion considérée, ce comportement peut s'expliquer par le fait que le MIP est un non solvant des polymères formés. Ces polymères n'ayant aucune affinité avec le solvant, ils précipitent et empêchent la visualisation des gouttes multiples polymérisées. Il se pose alors la question de la localisation du MIP dans l'émulsion double polymérisée. Afin de répondre à cela, une étude plus poussée en ajoutant un colorant dans l'huile et en regardant où le colorant diffuse, a été menée sur les compositions de capsules retenues à la fin de cette étude (voir Chapitre 6).

Les 3 systèmes ont, ensuite, été re-dispersés dans de l'eau (Figure 4-36). Comme on peut le voir sur les images de microscopie optique les gouttes multiples sont toujours visibles. Ce qui veut dire que l'eau, étant un bon solvant des polymères

formés, permet la dilution des capsules. De plus les capsules ne sont pas visibles en microscopie optique tant qu'elles sont très concentrées, elles deviennent visibles après dilution.

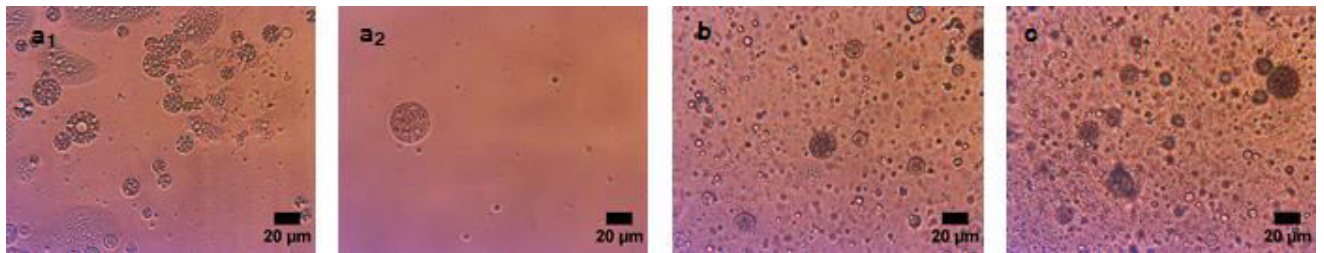


Figure 4-36 : Observation au microscope optique des émulsions multiples polymérisées redispersées dans l'eau (a₁) phase 1 de l'émulsion polymérisée formulée avec le Méthacrylamide (a₂) phase 2 de l'émulsion polymérisée formulée avec le méthacrylamide (b) émulsion polymérisée formulée avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum B (c) émulsion polymérisée formulée avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum A.

En effet, si l'on considère que l'indice de réfraction des polymères est le même que ceux des monomères, alors ceux-ci ont un indice de réfraction aux alentours de 1,40-1,45. Ainsi, le mélange eau-polymère aura un indice de réfraction aux alentours de 1,40. L'indice de réfraction du MIP et des parfums étant respectivement de 1,43 et 1,45-1,47, tous les indices de réfraction sont donc très proches et le manque de contraste empêche la visualisation dans le MIP ou en régime concentré. En revanche, quand le milieu polymérisé est re-dispersé dans de l'eau dont l'indice de réfraction est 1,33, le contraste devient suffisant pour que les gouttes polymérisées deviennent visibles au MO.

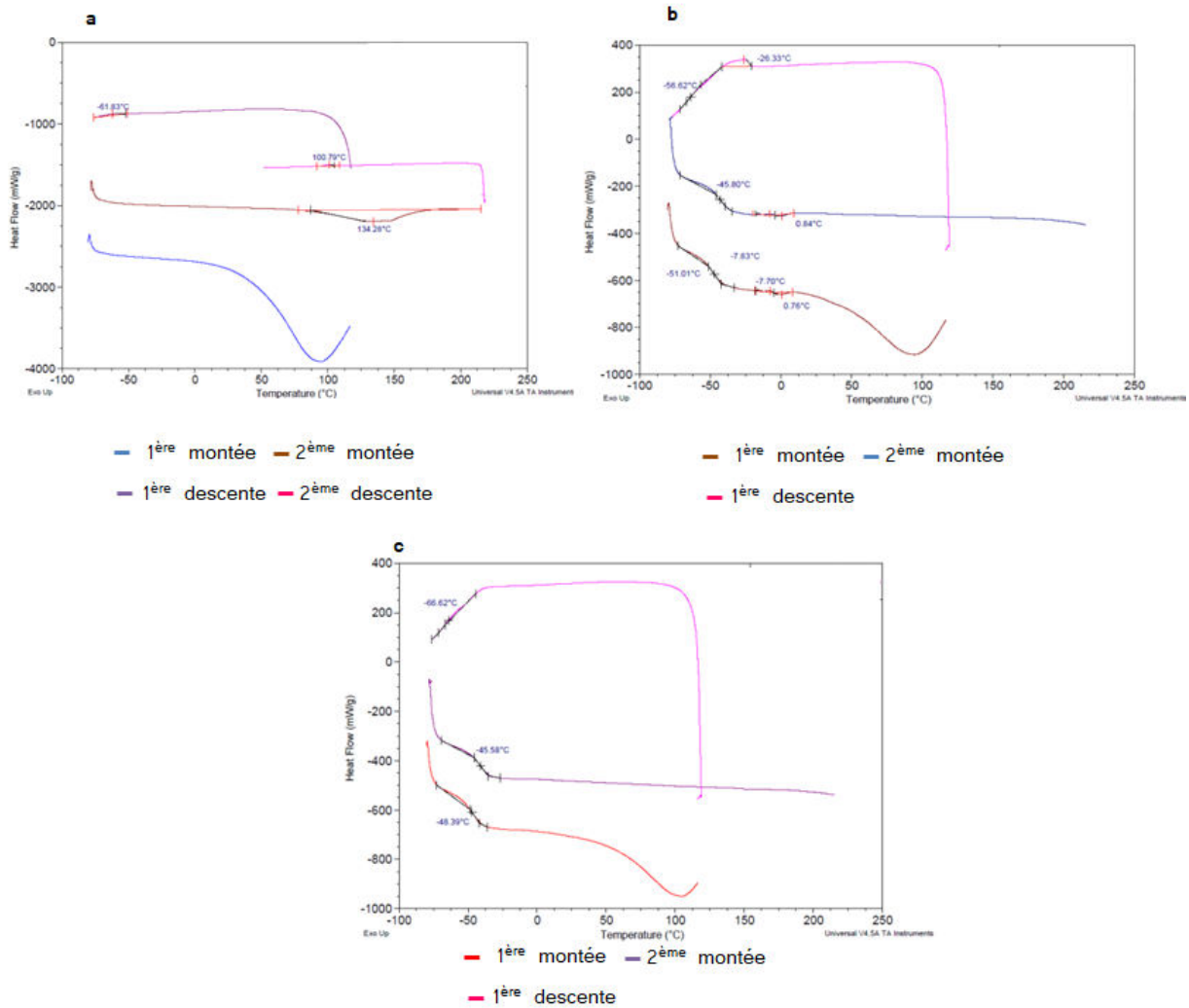


Figure 4-37 : Thermogramme obtenu par DSC des émulsions doubles polymérisées (a) formulée avec le Méthacrylamide et le parfum B (b) formulée avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum B (c) formulée avec l'OEGMA₃₆₀ et le parfum A.

Afin de caractériser le comportement thermomécanique des polymères obtenus, chacun des polymères isolés après lyophilisation³ a été analysé par DSC (Figure 4-37 (a)). Des résultats très similaires à ceux obtenus lors de la polymérisation de l'émulsion inverse des 2 (macro)monomères ont été observés.

Pour le Méthacrylamide, à l'exception du pic de l'eau, le thermogramme est plat. Les thermogrammes (b) et (c) sont tous les 2 très similaires. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la différence entre les deux échantillons vient de la formulation de l'émulsion ce qui ne doit pas amener de modifications des propriétés thermomécaniques des polymères.

³ Le protocole de purification permet d'éliminer le monomère résiduel, l'eau, le parfum, les tensioactifs ainsi que le MIP. Il est disponible dans le Chapitre 2.

Les conversions des (macro)monomères, pour les trois systèmes, sont données dans le Tableau 4-4. Celles-ci sont faibles et mériteraient d'être optimisées cependant le système sans agent réticulant n'étant pas le système final, cette étape n'a pas été réalisée.

Tableau 4-4 : Tableau récapitulatif des conversions obtenues pour les polymérisations des systèmes de doubles émulsions à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$.

Système de double émulsion à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ formulé avec	Conversion
15% _m de Méthacrylamide et le parfum B	18 %
25% _m d'OEGMA ₃₆₀ et le parfum B	35 %
25% _m d'OEGMA ₃₆₀ et le parfum A	6 %

Comme indiqué dans le Tableau 4-4, le fait de passer du parfum B au parfum A fait chuter la conversion de 35% à 6%. Cette diminution brutale pourrait être due aux différences de densités surfaciques du tensioactif. ($1,016 \cdot 10^{-6}$ molécules.m⁻² pour le parfum A contre $1,519 \cdot 10^{-6}$ molécules.m⁻² pour le parfum B). La densité surfacique de tensioactif pour le parfum A étant plus faible que pour le B, des molécules contenues dans A peuvent plus facilement s'échapper dans la phase aqueuse à cause de leur LogP plus faible. Pour limiter cet effet, il faudrait prendre en compte le LogP des molécules lors de l'élaboration du parfum. En effet si pour une molécule donnée, si LogP est trop bas, les molécules auront tendance à migrer dans l'eau. Ces molécules, si elles portent des insaturations, elles peuvent venir perturber la polymérisation et réduire les cinétiques et les conversions.

Ainsi, la polymérisation des systèmes à $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ a montré que ce système était dépendant du parfum encapsulé et a permis de mettre des conditions sur celui-ci. En effet, s'il est composé de molécules possédant des LogP trop bas, ces molécules auront tendance à migrer dans la phase aqueuse et gêner la polymérisation et donc abaisser la conversion de la polymérisation. Il faut aussi noter que la conversion des polymérisations des émulsions doubles est plus basse que celle des polymérisations des émulsions inverses. Cela peut être dû à la présence des gouttelettes. Cependant, les polymérisations ont pu être réalisées et ce, sans formation de coagulat malgré la haute concentration en globules (75%_m).

V.2. Système à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$

Pour cette composition d'émulsions doubles formulées avec le parfum B, un seul monomère a été polymérisé : l'OEGMA₃₆₀ à une concentration de 25%_m dans la phase aqueuse.

Tableau 4-5 : Tableau récapitulatif des conditions de polymérisation pour le système à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ formulé avec l'OEGMA₃₆₀.

Monomère	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₃₆₀	KPS	NaCl	90% _m parfum A/B	Tergitol 15-S-12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
11,3% _m	0,04% _m	0,36% _m	25% _m	0,7% _m	37,6% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75

Le milieu polymérisé est analysé par MO (Figure 4-38). Pour cela, comme précédemment, le milieu a été re-dispersé successivement dans l'eau et dans le MIP.

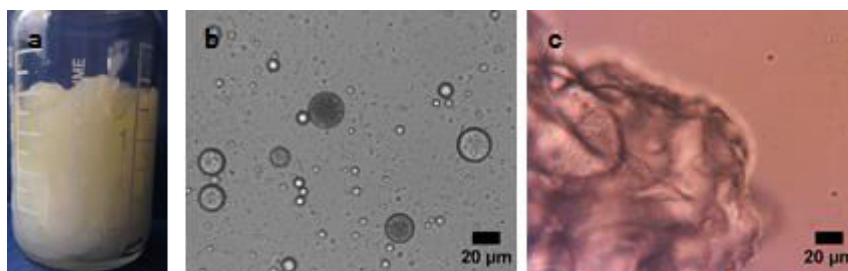


Figure 4-38 : Photographie du milieu après polymérisation (a) Observation au microscope optique au du milieu polymérisé redispersé dans l'eau (b) et dans le MIP (c).

L'eau a permis de rendre visibles les gouttes multiples polymérisées grâce à sa qualité de bon solvant. Dans le MIP, le polymère a, ici encore, précipité. Le polymère obtenu, a été analysé par DSC (Figure 4-39).

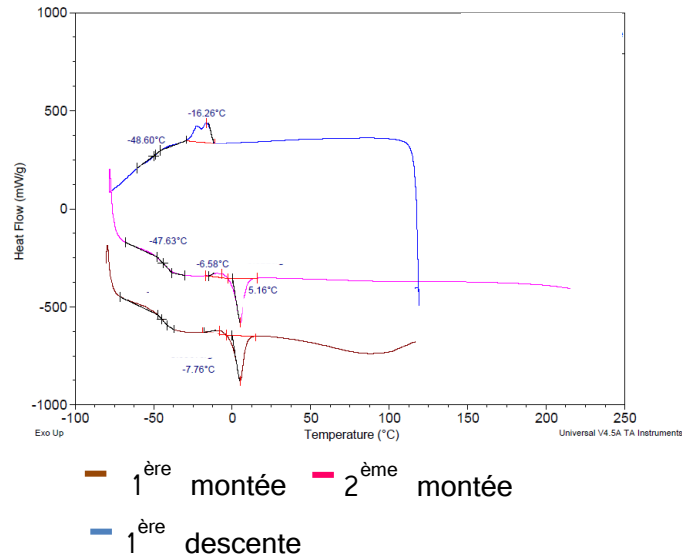


Figure 4-39 : Thermogramme obtenu par DSC de l'émulsion double à $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ polymérisée.

Comme le montre la Figure 4-39, le thermogramme a la même allure que ceux obtenus à la suite de la polymérisation des émulsions inverses formulées avec l'OEGMA₃₆₀. La conversion de la polymérisation est de **80%**.

Il a été montré dans cette partie que la présence des gouttes d'émulsions directes dans la phase aqueuse de l'émulsion inverse ne gêne pas la polymérisation des (macros)monomères. Des gouttes multiples polymérisées ont été observées et ce en absence de coagulât et malgré la teneur importante en globule ($75\%_m$). La caractérisation par DSC des émulsions après l'étape de polymérisation atteste de la formation des polymères.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, l'élaboration de diagrammes de faisabilité a démontré que la formulation des émulsions doubles dépendait de plusieurs paramètres. Tout d'abord, ils sont assujettis à la quantité de tensioactifs utilisés afin de stabiliser chacune des deux émulsions. De plus, les deux tensioactifs pouvant réagir ensemble, ils sont co-dépendants. La structure chimique du TH est un facteur influençant la formulation. Par ailleurs, la formulation des émulsions multiples est dépendante de la quantité de gouttelettes d'émulsions directes contenues dans la phase aqueuse de l'émulsion. Cette quantité peut augmenter la viscosité de l'émulsion directe utilisée pour la formulation et, ainsi, gêner sa formation. Enfin, il a été montré que le parfum lui-même avait un effet sur la formulation. Il a pu être montré que plus le parfum contenait de molécules aux propriétés interfaciales, plus l'aire par tête polaire disponible pour le tensioactif hydrophile est importante ce qui peut faire fuir plus facilement les molécules de parfum dans la phase aqueuse. Tout cela a permis de fixer le système intéressant pour le reste de notre étude au couple de tensioactifs **Tergitol 15-S-12/PGPR** et au **parfum B**.

Une fois ces paramètres obtenus et les zones de formulation des émulsions doubles déterminées, l'incorporation des monomères dans la formulation des émulsions multiples a été réalisée. Plusieurs formulations d'émulsions doubles ont été polymérisées:

- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ et le parfum A et B
- $\phi_g = 30\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $25\%_m$ d'OEGMA₃₆₀ et le parfum B
- $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec $15\%_m$ de Méthacrylamide et le parfum B

Il a été décidé de polymériser un de ces systèmes avec les deux parfums dans un souci d'universalité des capsules vis-à-vis des parfums. Il a été observé que, de par la concentration surfacique du TH plus faible pour le parfum A que pour le parfum B, la conversion de l'OEGMA atteinte en présence de parfum A était beaucoup plus faible qu'avec le parfum B. Notre système permet donc l'encapsulation de parfum ne possédant pas trop de molécules tensioactives et de molécules dont le LogP n'est pas trop élevé.

Pour le système formulé avec le Méthacrylamide et celui avec l'OEGMA₃₆₀ à $30\%_m$ de gouttelettes encapsulées, il a été montré que la polymérisation s'est déroulée avec de bons rendements et sans coagulât. De façon surprenante, les gouttes multiples ont été observables dans l'eau et non pas dans le MIP. Comportement que nous avons attribué à la qualité de solvant du MIP et de l'eau pour les polymères formés

dans le MIP et dans l'eau. Cependant, une étude de la localisation du MIP sera menée ultérieurement (Chapitre 6). L'eau permet de mettre en évidence les gouttes multiples polymérisées alors que le MIP provoque la précipitation du polymère obtenu. Cette visualisation possible dans l'eau résulte d'une différence d'indice de réfraction plus importante dans l'eau que dans le MIP.

La prochaine et dernière étape de l'élaboration des capsules est d'incorporer le réticulant dans la phase aqueuse afin d'obtenir, après la polymérisation des émulsions multiples, des capsules réticulées contenant des gouttelettes de parfum. Il a, donc, été décidé de continuer l'étude de formulation des capsules avec la composition d'émulsions multiples à $75\%_m$ de globules ceux-ci composés de $\phi_g = 20\%_m$ et $\%TH_T = 7,5\%_m$ avec le **parfum B**. Les globules sont stabilisés grâce à $10\%_m$ de **PGPR**.

VII. Références

- [1] C. Goubault *et al.*, « Shear Rupturing of Complex Fluids: Application to the Preparation of Quasi-Monodisperse Water-in-Oil-in-Water Double Emulsions », *Langmuir*, vol. 17, n° 17, p. 5184-5188, août 2001.
- [2] M. Nollet *et al.*, « Water fluxes and encapsulation efficiency in double emulsions: impact of emulsification and osmotic pressure unbalance », *Soft Matter*, vol. 12, n° 14, p. 3412-3424, 2016.
- [3] M. Nollet, « Etude de l'encapsulation de Cydia Pomonella Granulovirus (CpGV) dans des émulsions doubles », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2012.
- [4] A. Goebel et K. Lunkenheimer, « Interfacial tension of the water/n-alkane interface », *Langmuir*, vol. 13, n° 2, p. 369-372, 1997.
- [5] D. Hunkeler, « Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide », *Macromolecules*, vol. 24, n° 9, p. 2160-2171, 1991.
- [6] L. Fakhru, A. Razi, I. Y. Qudsieh, W. M. Z. W. Yunus, M. B. Ahmad, et M. Z. A. Rahman, « Graft copolymerization of methyl methacrylate onto sago starch using ceric ammonium nitrate and potassium persulfate as redox initiator systems », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, n° 6, p. 1375-1381, 2001.



**Chapitre 5 :
Elaboration des capsules de parfum**



Table des Matières

Chapitre 5:	171
I. Introduction	175
II. Formulation des émulsions doubles avec les monomères et réticulants 175	
<i>II.1. Choix des agents réticulants</i>	<i>175</i>
<i>II.2. Formulation des émulsions doubles</i>	<i>176</i>
II.2.1. Le couple OEGMA ₃₆₀ /TEGDA	176
II.2.2. Le couple OEGMA ₃₆₀ /MbA.....	177
II.2.3. Le couple Méthacrylamide/TEGDA.....	178
II.2.4. Le couple Méthacrylamide/MbA	178
III. Elaboration des capsules à base de Méthacrylamide	179
<i>III.1. Système Méthacrylamide/MbA.....</i>	<i>180</i>
III.1.1. Détermination du procédé de polymérisation	180
III.1.2. Variation du rapport [M]/[A]	184
<i>III.2. Système Méthacrylamide/TEGDA</i>	<i>185</i>
IV. Elaboration des capsules à base d'OEGMA ₃₆₀	187
<i>IV.1. Système OEGMA₃₆₀/TEGDA.....</i>	<i>188</i>
<i>IV.2. Système OEGMA₃₆₀/MbA</i>	<i>191</i>
V. Conclusion	195
VI. Références	196

I. Introduction

Dans ce chapitre, l'incorporation des monomères difonctionnels dans le système d'émulsions doubles choisi sera traitée. L'ajout d'agents réticulants a pour objectif, après polymérisation, de ralentir, voire de supprimer, la fuite du parfum des capsules dans la phase dispersée en créant un réseau polymère plus dense et moins perméable. La première action a été de sélectionner les réticulants qui vont être utilisés. Notre choix s'est porté sur le diacrylate de tetra(éthylène glycol) (TEGDA) et le Méthylène-bis-Acrylamide (MbA). Quatre couples ont été sélectionnés : OEGMA₃₆₀/TEGDA, OEGMA₃₆₀/MbA, Méthacrylamide/TEGDA et Méthacrylamide/MbA. Les émulsions ont été réalisées pour différentes concentrations en réticulant, allant de 5%_{mol} à 30%_{mol} suivant les couples étudiés, dans le but de déterminer l'influence de la composition et du taux de réticulation sur les propriétés mécaniques, la morphologie et l'étanchéité des capsules obtenues, propriétés qui seront évaluées dans le chapitre suivant. Pour l'instant, l'accent est mis sur la polymérisation des émulsions doubles.

Toutes les émulsions doubles considérées dans ce chapitre sont composées de **75%_m de globules**, stabilisés par **10%_m de PGPR** dans le MIP, eux-mêmes constitués de **20%_m de gouttelettes de parfum B (ϕ_g) et 7,5%_m de Tergitol 15-S-12 par rapport à la phase aqueuse (%TH_T)**. Le parfum a été choisi en raison de son intérêt par l'entreprise mais aussi parce que des conversions plus élevées ont été obtenues lors des polymérisations des émulsions doubles sans réticulant en présence de ce parfum. Toutes les émulsions considérées dans ce chapitre ont été réalisées à la main (« prémix ») à l'aide d'une spatule, sans cisaillement additionnel par la cellule de Couette car les émulsions obtenues étaient satisfaisantes par rapport à la taille des gouttes et que l'étude porte sur la faisabilité des polymérisations dans les émulsions doubles. Rappelons que dans ces conditions la taille des gouttelettes est de 1 μm de diamètre et celle des globules d'une dizaine de micromètres.

II. Formulation des émulsions doubles avec les monomères et réticulants

II.1. Choix des agents réticulants

Afin d'obtenir des capsules constituées de gouttelettes de parfum dispersées dans une matrice aqueuse polymérisable, les réticulants doivent être solubles dans la phase aqueuse. Par ailleurs, dans le but de circonscrire la polymérisation dans la phase aqueuse, les réticulants ont été choisis pour leur caractère hydrophile prononcé. Enfin, afin de ne pas avoir de trop grandes différences de réactivités entre le monomère et

le réticulant, seuls les monomères difonctionnels présentant des entités polymérisables de type acrylates et acrylamides ont été retenus, leurs homologues portant un substituant méthyl sur l'insaturation n'étant pas assez soluble dans l'eau. L'un des monomères bifonctionnels hydrophiles les plus utilisés dans la famille des acrylamides est le Méthylène-bis-Acrylamide (MbA)^{[1],[2]}. Le deuxième réticulant utilisé est le diacrylate de tétra(éthylène glycol) (TEGDA). Il possède une chaîne PEG (4 unités) entre ses deux fonctions réactives ce qui lui confère une solubilité élevée dans l'eau^{[3],[4]}.

Cela a conduit à l'étude de quatre couples monomères/réticulants :

- Le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA
- Le couple OEGMA₃₆₀/MbA
- Le couple Méthacrylamide/TEGDA
- Le couple Méthacrylamide/MbA

II.2. Formulation des émulsions doubles

De par leurs entités réactives plutôt lipophiles, les deux réticulants sélectionnés peuvent avoir des affinités élevées avec l'interface, ce qui engendrerait des problèmes de formulation de l'émulsion double. C'est pourquoi une étude de la formulation a dû être préalablement réalisée. Plusieurs concentrations molaires ont été testées pour chaque réticulant et pour chaque couple étudié dans le but d'obtenir des capsules ayant des propriétés variables suivant la composition utilisée. Ces concentrations molaires sont définies par le rapport du nombre de moles de réticulant par rapport au nombre de moles de monomère.

II.2.1. Le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA

Le premier couple monomère/réticulant étudié est le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA. Les émulsions doubles suivantes sont toutes formulées pour un ratio massique en monomère par rapport à la phase aqueuse de 25/75 et pour une concentration en TEGDA de 5, 10, et 15%_{mol}.

L'étude en fonction de la concentration a révélé que les émulsions doubles ne pouvaient pas être formulées au-delà d'une concentration seuil de 10%_{mol} en réticulant au-dessus de laquelle les gouttes multiples devenaient minoritaires au profit d'une augmentation du nombre de gouttes simples (Figure 5-1). Une explication possible à ce comportement serait que les entités acrylates du TEGDA viendraient préférentiellement se placer à l'interface eau/MIP entraînant la déstabilisation de

l'émulsion multiple dès lors que la concentration en TEGDA deviendrait trop importante ($>10\%_{mol}$).

Pour des valeurs en TEGDA inférieures à $10\%_{mol}$, les globules sont remplis de façon relativement homogène (Figure 5-1).

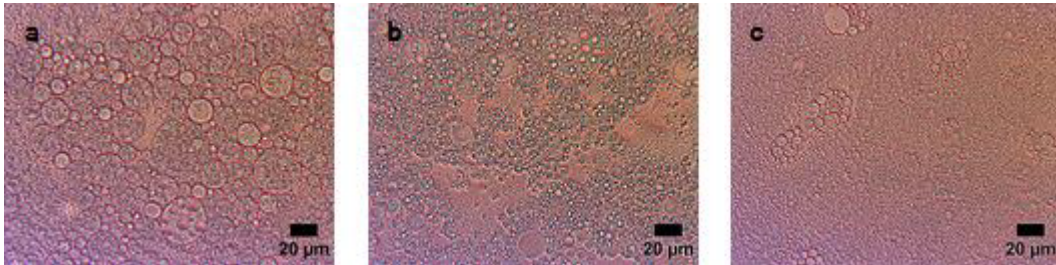


Figure 5-1 : Observations au microscope optique des émulsions multiples obtenues avec le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA pour différentes concentrations en réticulant (a) $5\%_{mol}$ (b) $10\%_{mol}$ (c) $15\%_{mol}$.

II.2.2. Le couple OEGMA₃₆₀/MbA

Le deuxième couple monomère/réticulant est le couple OEGMA₃₆₀/MbA. L'intérêt de ce système est qu'il permet d'associer une réticulation chimique et une réticulation physique. De même que précédemment, le ratio massique en monomère par rapport à la phase aqueuse est maintenu à 25/75 pour toutes les formulations présentées dans cette sous-partie.

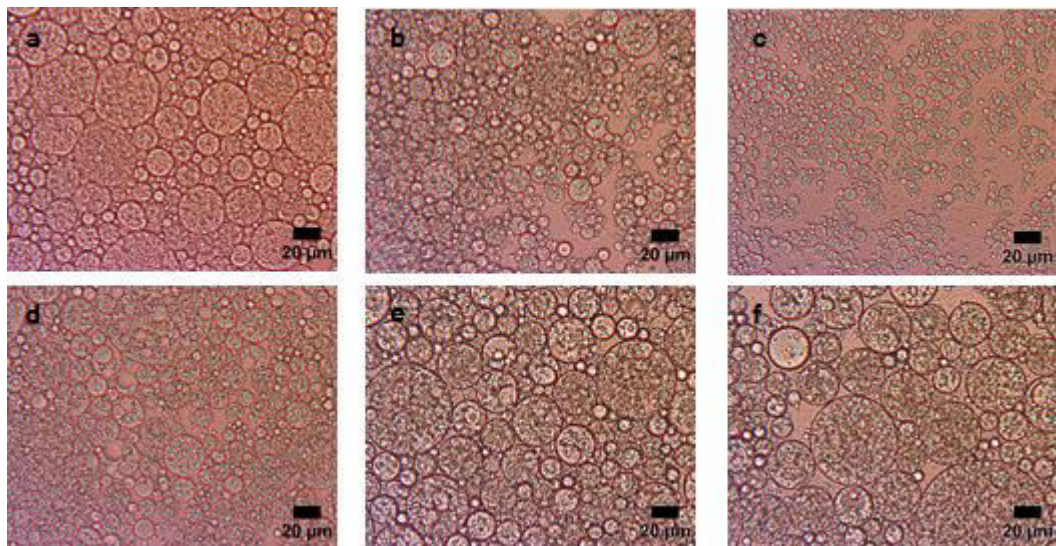


Figure 5-2 : Observations au microscope optique des émulsions multiples obtenues avec le couple OEGMA₃₆₀/MbA pour différentes concentrations en réticulant (a) $5\%_{mol}$ (b) $10\%_{mol}$ (c) $15\%_{mol}$ (d) $20\%_{mol}$ (e) $25\%_{mol}$ (f) $30\%_{mol}$.

L'analyse par MO des six émulsions obtenues pour des concentrations respectives en MbA de 5, 10, 15, 20, 25 et 30%_{mol} a montré de belles émulsions multiples de taille homogène jusqu'à la concentration maximale testée de 30%_{mol} en réticulant (Figure 5-2). De plus, les globules sont remplis de façon assez homogène par les gouttelettes de l'émulsion directe.

II.2.3. Le couple Méthacrylamide/TEGDA

Le troisième couple monomère/réticulant étudié est le couple Méthacrylamide/TEGDA. Pour ce monomère, le ratio massique en monomère par rapport à la phase aqueuse est de 15/85 en raison de la solubilité limitée du Méthacrylamide dans l'eau (202 g.L⁻¹). Il a été possible de formuler des émulsions multiples pour des concentrations en réticulant allant jusqu'à 25%_{mol} (Figure 5-3). Au-delà de ce seuil, l'apparition de gouttes simples dans le milieu a été observée (Figure 5-3 (f)). Il peut être noté que pour ce système, les globules ont une distribution de taille moins homogène que pour les 2 systèmes précédents.

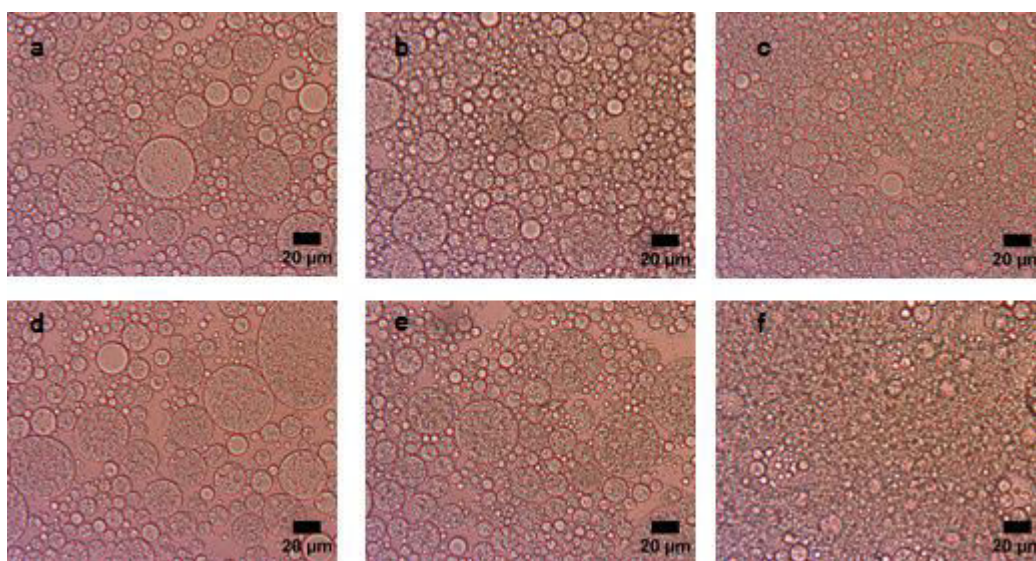


Figure 5-3 : Observations au microscope optique des émulsions multiples obtenues avec le couple Méthacrylamide/TEGDA pour différentes concentrations en réticulant (a) 5%_{mol} (b) 10%_{mol} (c) 15%_{mol} (d) 20%_{mol} (e) 25%_{mol} (f) 30%_{mol}.

II.2.4. Le couple Méthacrylamide/MbA

Enfin, le couple Méthacrylamide/MbA a été considéré. Le ratio massique monomère par rapport à la phase aqueuse est également de 15/85. Malheureusement, en raison de problème de solubilité du MbA dans la phase aqueuse, seule la concentration en réticulant de 5%_{mol} a pu être testée.

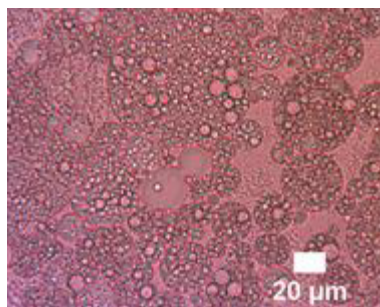


Figure 5-4 : Observation au microscope optique de l'émulsion multiple obtenue avec le couple Méthacrylamide/MbA pour une concentration de 5%_{mol} en réticulant.

L'émulsion multiple obtenue est plutôt homogène en ce qui concerne le remplissage des globules et leur taille (Figure 5-4).

Ainsi, il a été identifié qu'un certain nombre de compositions d'émulsions multiples formulées avec les monomères mono et bifonctionnels étaient possibles :

- Couple OEGMA₃₆₀/TEGDA : possibilité de formuler des émulsions doubles avec au maximum 10%_{mol} de réticulant.
- Couple OEGMA₃₆₀/MbA : possibilité de formuler des émulsions doubles jusqu'à une concentration de 30%_{mol} de réticulant.
- Couple Méthacrylamide/TEDGA : possibilité de formuler des émulsions doubles en incorporant au maximum 25%_{mol} de réticulant.
- Couple Méthacrylamide/MbA : possibilité de formuler des émulsions doubles avec au maximum 5%_{mol} de réticulant pour des raisons de solubilité.

III. Elaboration des capsules à base de Méthacrylamide

Après avoir identifié les systèmes d'émulsions doubles polymérisables, la polymérisation a été réalisée. Le protocole de polymérisation pour tous les systèmes d'émulsions doubles est le même que celui présenté dans le Chapitre 2 à l'exception du temps de polymérisation. Celui-ci a été réduit à 7h, afin d'éviter une prise en masse du milieu résultant d'interactions fortes entre les capsules. En effet, avant polymérisation les globules sont sous forme liquide alors qu'après celle-ci, ils deviennent solides. Des interactions de types Hertz^[5] entre sphères élastiques peuvent alors apparaître et produire cette prise en masse.

Les rapports [M]/[A] sont les mêmes que ceux utilisés pour polymériser les émulsions doubles en absence de réticulants, soit 205 pour les polymérisations avec le Méthacrylamide et 367 pour celles avec l'OEGMA₃₆₀.

III.1. Système Méthacrylamide/MbA

Comme expliqué dans la partie précédente, la quantité de réticulant pour ce système sera fixé à 5%_{mol} pour des raisons de solubilité.

III.1.1. Détermination du procédé de polymérisation

Dans cette partie, l'optimisation du procédé de polymérisation a été étudiée. Deux formulations identiques ont été polymérisées, l'une dans un ballon avec une agitation magnétique, l'autre dans un réacteur double enveloppe de 100 mL avec une agitation mécanique à l'aide d'une pale entraînée par un moteur (Tableau 5-1). Celle-ci est animée d'un mouvement de rotation à la vitesse de 100 rpm ce qui représente un cisaillement estimé grâce à la géométrie du réacteur (entrefer considéré entre la pale et la paroi) de l'ordre de 25 s⁻¹ (ce qui est inférieur au cisaillement maximal déterminé dans le Chapitre 4).

Tableau 5-1 : Tableau récapitulatif de la composition des capsules polymérisées formulées avec le Méthacrylamide et le MbA. Tous les pourcentages massiques sont exprimés par rapport à la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Réticulant	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
Méthacrylamide	MbA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
8,6% _m	0,8% _m	0,2% _m	0,4% _m	16,7% _m	0,7% _m	47,6% _m	22,5% _m	2,5% _m	15/85

La polymérisation réalisée dans un ballon présente deux phases (Figure 5-5 (a)). Une phase solide (a₁) qui représente plus de 50%_m de l'échantillon et une phase liquide (a₂), représentant les autres 50%_m de l'échantillon. La polymérisation réalisée dans le réacteur n'est constituée que d'une seule phase solide représentée sur la Figure 5-5 (b).

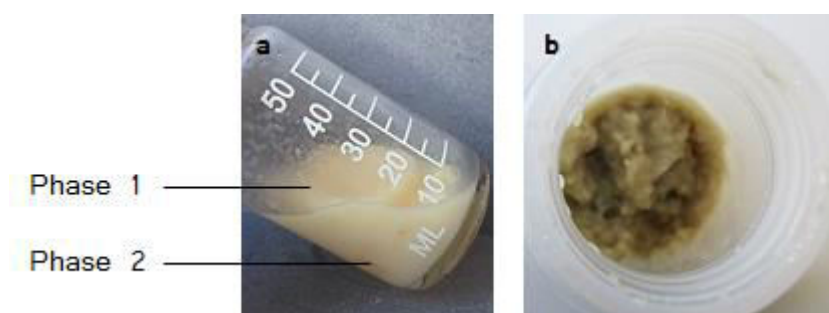


Figure 5-5 : Photographies des capsules obtenues avec du Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA (a) polymérisation dans un ballon avec une agitation magnétique (b) polymérisation dans un réacteur avec une agitation mécanique.

Les deux systèmes ont été caractérisés en microscopie optique afin de déterminer la présence ou non de gouttes multiples polymérisées. Pour se faire, les deux milieux ont été re-dispersés dans le MIP et dans l'eau.

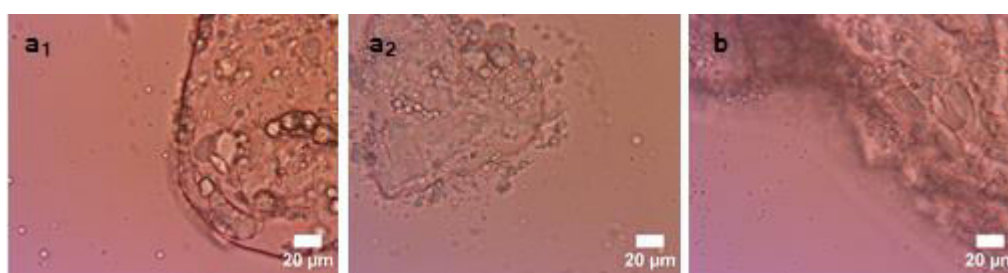


Figure 5-6 : Observation au microscope optique des capsules obtenues avec le Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA re-dispersées dans du MIP (a₁) phase 1 de l'émulsion polymérisée dans un ballon (a₂) phase 2 de l'émulsion polymérisée dans un ballon (b) émulsion polymérisée dans un réacteur.

Lors de la re-dispersion dans le MIP, pour les deux procédés de polymérisation, le comportement de l'émulsion polymérisée est le même et est identique à celui observé avec le système non réticulé (Figure 5-6). Celles-ci précipitent.

Lorsque les différentes phases obtenues sont re-dispersées dans de l'eau, les objets redeviennent visibles en MO (Figure 5-7). La caractérisation en MO des 2 phases obtenues dans le ballon (a₁ et a₂) et de la phase solide (b) obtenue dans le réacteur a mis en évidence que : pour la phase a₁ (phase solide) de l'émulsion polymérisée en ballon, très peu d'objets sont visibles car le solide n'a pas pu être re-dispersé dans l'eau. Pour les deux autres échantillons (a₂) et (b), les objets isolés ont une taille identique aux émulsions de départ, de l'ordre de 25 µm pour a₂ et 15 µm pour b. Ainsi, aucune augmentation significative du volume des capsules n'est induite ni par la polymérisation, ni par l'augmentation de température nécessaire

à l'amorçage (qui aurait pu induire de la coalescence entre globules), ni par la dilution dans l'eau.

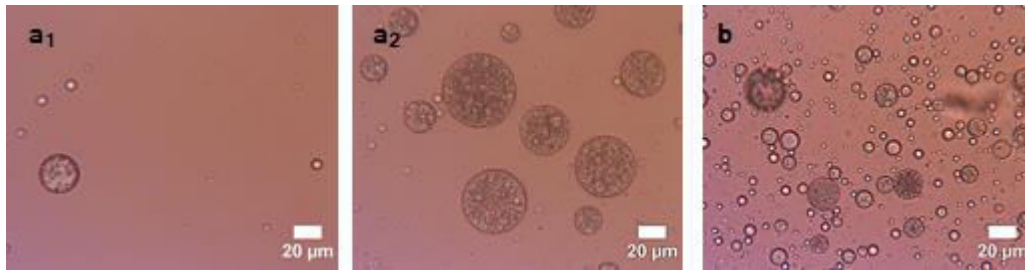


Figure 5-7 : Observation au microscope optique des capsules obtenues avec le Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA re-dispersées dans de l'eau (a₁) phase solide de l'émulsion polymérisée dans un ballon (a₂) phase liquide de l'émulsion polymérisée dans un ballon (b) émulsion polymérisée dans un réacteur.

Une caractérisation en microscopie électronique à balayage (MEB) dans le but d'observer la morphologie des capsules a été réalisée (Figure 5-8). Les échantillons ont été dilués puis séchés à l'air libre.

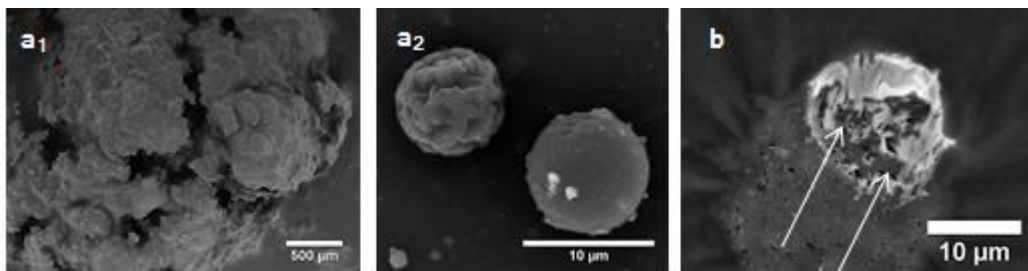


Figure 5-8 : Observation au MEB des capsules obtenues avec le Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA re-dispersées dans de l'eau (a₁) phase 1 de l'émulsion polymérisée dans un ballon (a₂) phase 2 de l'émulsion polymérisée dans un ballon (b) émulsion polymérisée dans un réacteur. —> Les flèches indiquent l'intérieur de la capsule cassée confirmant le caractère matriciel ciblé par la stratégie de polymérisation proposée.

Des capsules ont pu être observées pour la phase a₂ (liquide) de l'émulsion polymérisée en ballon et pour l'émulsion polymérisée en réacteur (b). Ces capsules ont des dimensions similaires à celles obtenues au microscope optique et sont sphériques. Dans le cas de la photo b de la Figure 5-8, une capsule cassée a pu être observée. Il est, ainsi, possible de dire que les capsules qui ont été synthétisées ont bien une morphologie matricielle et non de cœur-écorce, ce qui est en accord avec la stratégie utilisée. L'analyse de l'image MEB de la phase a₁ nous confirme la formation de coagulat.

Les polymères isolés, lavés et séchés par lyophilisation¹, ont été caractérisés par DSC.

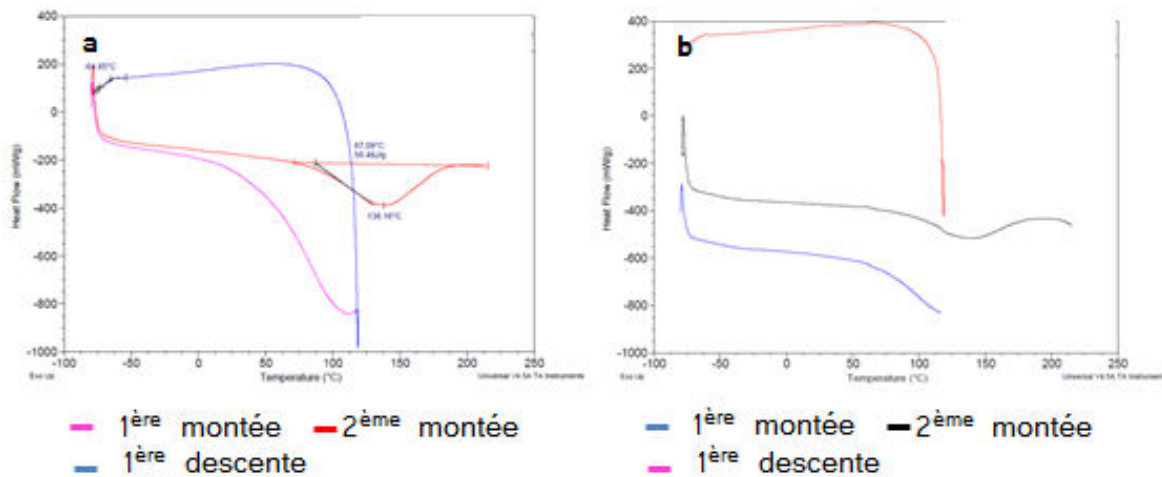


Figure 5-9 : Thermogramme obtenu par DSC des capsules obtenues avec le système Méthacrylamide / 5%_{mol} de MbA (a) polymérisé dans un ballon (b) polymérisé dans un réacteur.

Les thermogrammes présentés Figure 5-9 sont plats pour les deux polymères à l'exception du pic d'évaporation de l'eau résiduelle. Par ailleurs, ces thermogrammes sont similaires à ceux obtenus dans le cas de la polymérisation des émulsions doubles à base de Méthacrylamide ; la présence de l'agent réticulant semble donc sans effet sur les propriétés physiques du polymère probablement en raison de la réticulation physique induite par le Méthacrylamide.

La dernière étape a été de déterminer la conversion en polymère des émulsions. Devant la difficulté à sécher totalement le polymère, une ATG du produit lyophilisé a été réalisée afin d'évaluer la quantité d'eau résiduelle présente dans l'échantillon².

Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif des conversions obtenues pour les émulsions doubles polymérisées formulées avec du Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA.

Système	Conversion
Polymérisation dans un ballon avec agitation magnétique	43%
Polymérisation dans un réacteur avec une agitation mécanique	82%

¹ Protocole disponible dans le Chapitre 2.

² La formule utilisée est celle décrite dans le Chapitre 2 dans la section polymérisation d'une émulsion double.

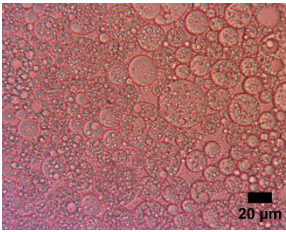
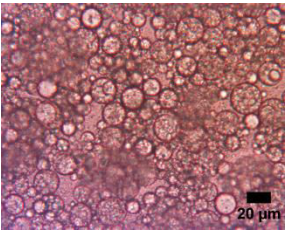
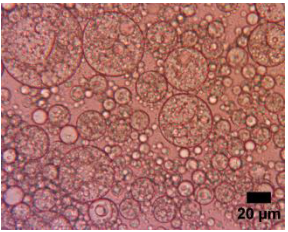
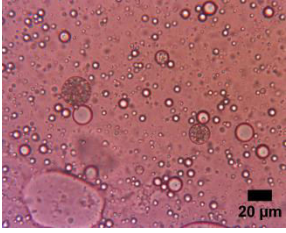
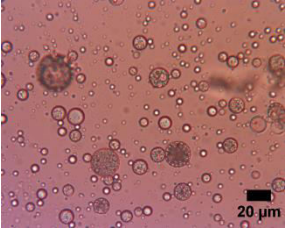
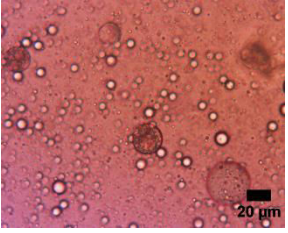
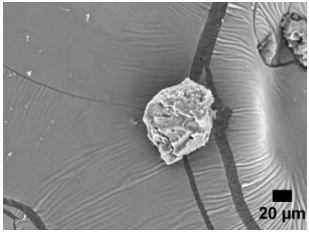
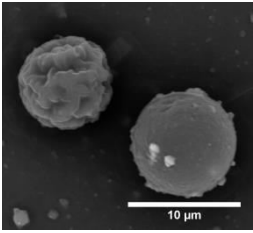
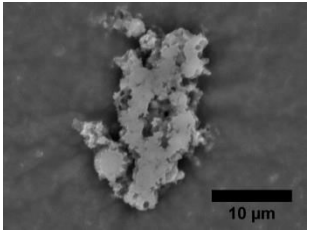
Le Tableau 5-2 montre que le fait d'effectuer la polymérisation dans le réacteur a permis de multiplier par deux la conversion obtenue et de complètement éliminer le coagulât présent (50%_m en ballon contre 0%_m en réacteur) quand la polymérisation est effectuée en ballon. En effet, la pâle permet une meilleure agitation (plus homogène).

Les polymérisations réalisées dans la suite de l'étude auront donc lieu dans un réacteur avec une agitation à l'aide d'une pâle tournant à 100 rpm c'est-à-dire un cisaillement estimé à 25 s⁻¹ bien inférieur à celui capable de dégrader les émulsions multiples.

III.1.2. Variation du rapport [M]/[A]

Une fois le procédé de polymérisation amélioré, il a été décidé de faire varier la quantité d'amorceur présent dans la phase aqueuse afin de déterminer s'il était possible d'améliorer la conversion. Trois rapports [M]/[A] ont été testés : 100, 205 et 367.

Tableau 5-3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus pour les capsules obtenues avec le couple Méthacrylamide/MbA (5%_{mol}) pour différents rapports [M]/[A].

	[M]/[A] = 100	[M]/[A] = 205	[M]/[A] = 367
Emulsion avant polymérisation			
Observation après polymérisation (re-dispersée dans l'eau)			
Observation au MEB			
Conversion	84%	82%	53%

Comme attendu, la conversion des monomères augmente de 53% à 82% lorsque le rapport $[M]/[A]$ varie de 367 à 205. En effet, la vitesse de propagation de la polymérisation étant proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur et le rapport de valeur 205 correspondant à une concentration en amorceur plus grande que celui à 367, la vitesse de propagation, et donc la conversion, est plus grande pour le rapport 205 que pour celui à 367. Une diminution plus importante de $[M]/[A]$ est sans effet sur la conversion qui stagne à 84%. Un rapport de 205 sera donc conservé pour le reste de l'étude.

La caractérisation au MO des émulsions doubles avant et après polymérisation révèle que celles-ci sont visuellement similaires pour les 3 concentrations (Tableau 5-3). Les observations au MEB confirment la formation d'objets sphériques avec cependant des tailles de capsules plus petites lorsque le rapport $[M]/[A]$ est élevé. Cette observation est en accord avec la conversion en monomère beaucoup plus faible observée dans ce cas. Les capsules contenant plus de monomères résiduel s'effondrent plus facilement sur elles-mêmes lors de leur séchage sous vide pour conduire à des capsules plus petites.

Les thermogrammes obtenus par DSC (disponibles en Annexes) ont tous la même allure et sont semblables à ceux obtenus dans la section précédente.

III.2. Système Méthacrylamide/TEGDA

Pour ce système, l'intérêt s'est porté sur une seule composition : le Méthacrylamide avec 20%_{mol} de TEGDA (Tableau 5-4).

Tableau 5-4 : Tableau récapitulatif de la composition de l'émulsion double polymérisée formulée avec du Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA. Tous les pourcentages sont exprimés en fonctions de la masse totale de l'échantillon

Monomère	Réticulant	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
Méthacrylamide	TEGDA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
7,5% _m	5,3% _m	0,2% _m	0,4% _m	16,7% _m	0,7% _m	44,2% _m	22,5% _m	2,5% _m	15/85

Après polymérisation le milieu se présente sous la forme d'un solide plutôt pâteux (Figure 5-10 (a)).

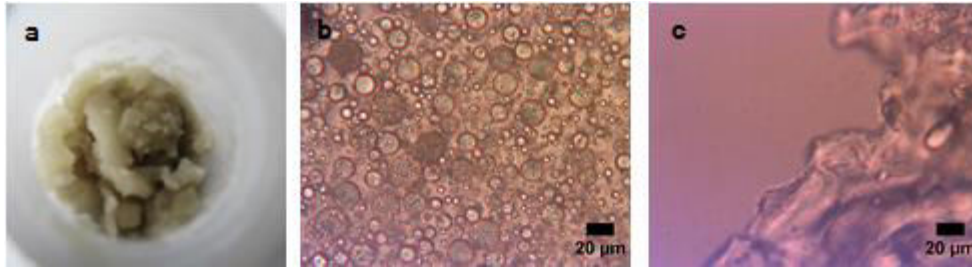


Figure 5-10 : Photographie des capsules obtenues avec le Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA (a) Observation au microscope optique des capsules formulées avec le Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA re-dispersées dans de l'eau (b) et dans du MIP (c).

Comme pour le système Méthacrylamide/MbA polymérisé en réacteur, les capsules ont précipité dans le MIP (Figure 5-10 (c)) mais l'eau a permis de mettre en évidence les capsules synthétisées (Figure 5-10 (b)). Il faut souligner que, bien que la quantité en TEGDA soit élevée, aucune coagulation n'a eu lieu.

Ces objets, re-dispersés dans l'eau et séchés à l'air libre, ont ensuite été analysés en MEB (Figure 5-11).

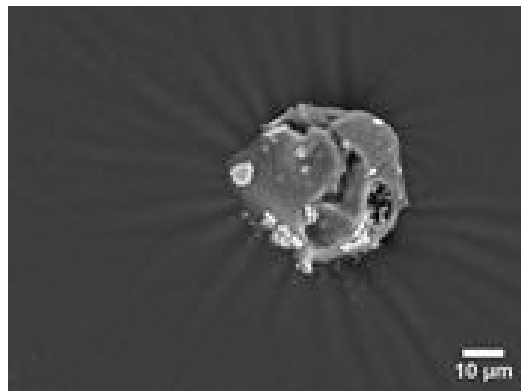


Figure 5-11 : Observation au MEB des capsules formulées avec le Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA.

Sur ce cliché MEB, une capsule de parfum de l'ordre d'une dizaine de micromètres est observable. Sa surface lisse laisse apparaître quelques défauts qui pourraient être l'empreinte des gouttelettes de parfum.

La caractérisation par DSC des capsules lavées et lyophilisées a été réalisée (Figure 5-12).

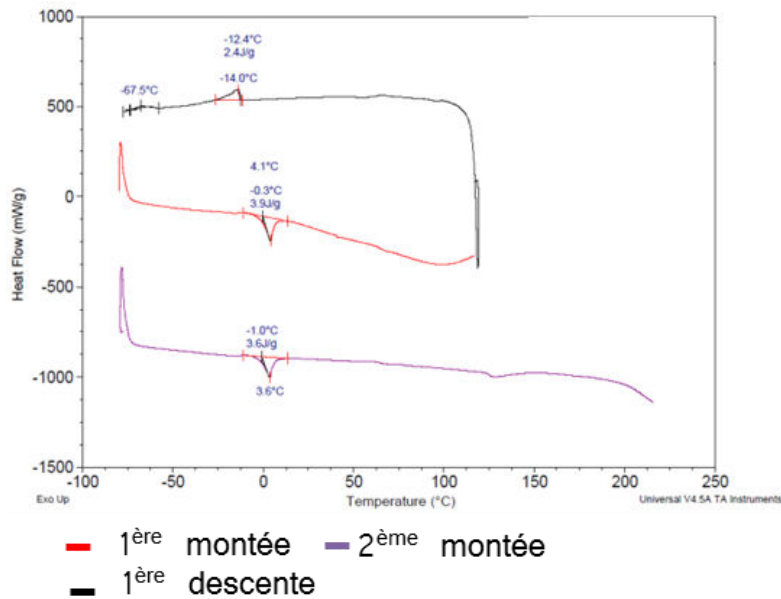


Figure 5-12 : Thermogramme obtenu par DSC des capsules lavées et lyophilisées formulées avec le Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA.

Sur le thermogramme un pic de fusion correspondant aux unités PEG du TEGDA apparaît clairement.

La conversion globale est de 81%.

La polymérisation des systèmes à base de Méthacrylamide a permis de montrer que si la polymérisation a lieu dans un réacteur plutôt que dans un ballon, cela permet de ne pas avoir de coagulât et ce, malgré une concentration en globules élevée (75%_m). En conséquence, cela permet de doubler la conversion de la polymérisation. Comme attendu, le rapport $[M]/[A]$ est très important : une valeur petite de la concentration d'amorceur (367) conduit à des conversions trop faibles, une valeur intermédiaire (205) permet d'obtenir des conversions satisfaisantes tandis qu'une augmentation supplémentaire (367) de la quantité d'amorceur ne permet pas une augmentation significative de la conversion (+ 2%). Ainsi un phénomène de saturation est observé. Un point important à noter est l'obtention de capsules pour chacun des couples étudiés avec le Méthacrylamide (Méthacrylamide/MbA 5%_{mol} et Méthacrylamide/TEGDA 20%_{mol}).

IV. Elaboration des capsules à base d'OEGMA₃₆₀

Le deuxième monomère choisi est l'OEGMA₃₆₀. Pour ce monomère, le rapport $[M]/[A]$ restera égal 367 tout au long de l'étude. Toutes les polymérisations ont

duré 7h et ont été réalisées en réacteur avec une agitation mécanique amenant à un cisaillement de 25 s^{-1} .

IV.1. Système OEGMA₃₆₀/TEGDA

Le premier couple étudié pour ce monomère, a été le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA. Deux formulations ont été étudiées, l'une à 5%_{mol} de réticulant et l'autre à 10%_{mol} (Tableau 5-5).

Tableau 5-5 : Tableau récapitulatif des synthèses à base de OEGMA₃₆₀ et de TEGDA. Les deux premières lignes du tableau correspondent au système à 5%_{mol} de réticulant et les deux dernières lignes correspondent au système à 10%_{mol} de réticulant. Tous les pourcentages sont exprimés en fonction de la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Réticulant	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₃₆₀	TEGDA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
10,7% _m	0,5% _m	0,04% _m	0,46% _m	16,6% _m	1,1% _m	45,6% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75
OEGMA ₃₆₀	TEGDA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
10,2% _m	0,9% _m	0,04% _m	0,46% _m	16,7% _m	1,1% _m	45,6% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75

Comme le montre la Figure 5-13, les deux milieux polymérisés conduisent à des gels. Cependant, il faut noter qu'ils ne sont pas semblables à ceux obtenus pour les systèmes à base de Méthacrylamide. Ils paraissent moins compacts.

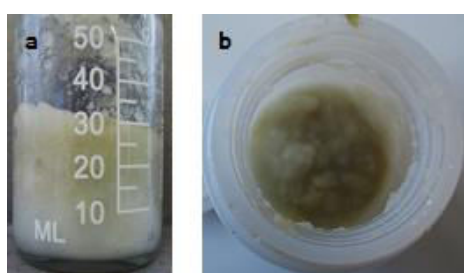


Figure 5-13 : Photographies des milieux polymérisés à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA (a) 5%_{mol} (b) 10%_{mol}.

Ces deux échantillons ont été analysés par MO après dispersion dans du MIP (Figure 5-14).

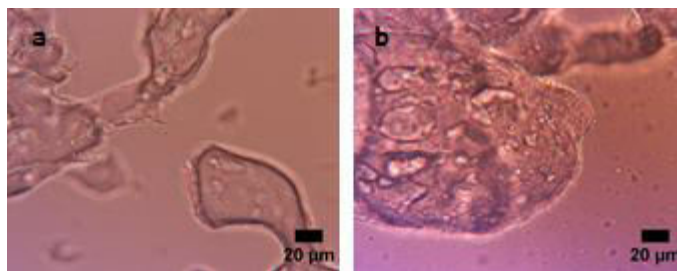


Figure 5-14 : Observation au microscope optique des capsules polymérisées re-dispersées dans du MIP formulées avec l'OEGMA₃₆₀ et du TEGDA à une concentration de 5%_{mol} (a) et de 10%_{mol} (b).

Les deux émulsions réagissent de la même façon à la dispersion dans le MIP. Les polymères formés précipitent. Alors que, quand ces mêmes capsules sont re-dispersées dans de l'eau (Figure 5-15), la visualisation d'objets individuels est possible.

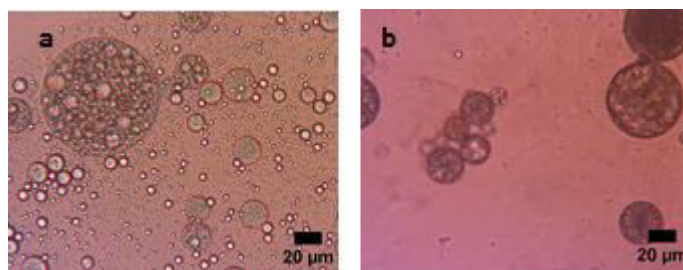


Figure 5-15 : Observation au microscope optique des capsules polymérisées re-dispersées dans de l'eau formulées avec l'OEGMA₃₆₀ et du TEGDA à une concentration de 5%_{mol} (a) et de 10%_{mol} (b).

La taille de ces capsules, voisine des 15 µm est sensiblement la même pour les 2 concentrations en réticulant.

Les observations en MEB des capsules re-dispersées dans l'eau³ (Figure 5-16) ne sont pas facilement interprétables. En effet si l'on compare les clichés obtenus en microscopie optique et en microscopie électronique, il semblerait que les capsules soient déformées par le MEB. Il est envisageable que l'utilisation de l'OEGMA₃₆₀ amène un caractère déformable aux capsules synthétisées et que le vide du MEB (10^{-5} Pa) les altèrent jusqu'à former des films polymères sur le porte échantillon du MEB. Une solution serait de caractériser les différentes capsules par cryo-microscopie électronique à balayage (CryoMEB). En effet cette technique qui consiste à congeler l'échantillon à des températures très basses (-140°C) avant de le fracturer à froid et de l'observer sans faire de réplique rendrait possible la visualisation de ces capsules sans qu'elles ne subissent de déformation (voir Chapitre 6).

³ Séchées à l'air libre avant observation

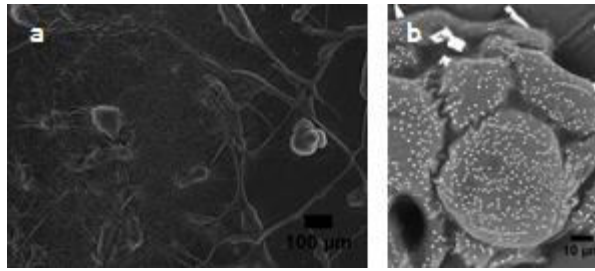


Figure 5-16 : Observation au MEB des capsules polymérisées re-dispersées dans de l'eau formulées avec de l'OEGMA₃₆₀ et du TEGDA à une concentration de 5%_{mol} (a) et de 10%_{mol} (b).

La DSC des polymères isolés (Figure 5-17) montre une Tg à -50°C ainsi qu'un pic de cristallisation à -7°C et un pic de fusion à 6,8°C caractéristiques d'une structure en peigne des chaînes d'OEGMA₃₆₀.

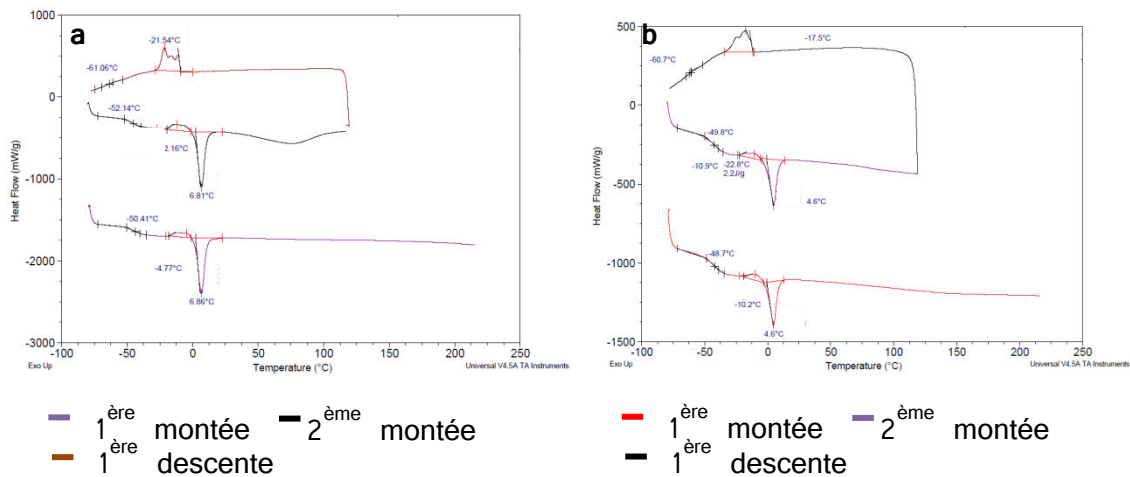


Figure 5-17 : Thermogrammes obtenus par DSC des capsules synthétisés avec de l'OEGMA₃₆₀ et du TEGDA à une concentration de (a) 5%_{mol} et (b) 10%_{mol}.

Enfin la gravimétrie a permis de déterminer la conversion globale des deux systèmes polymérisés (

Tableau 5-6)⁴.

Tableau 5-6 : Tableau récapitulatif des conversions obtenues pour les systèmes polymérisés à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA.

Capsules

Conversion

⁴ La formule permettant de calculer la conversion est disponible dans le Chapitre 2

OEGMA₃₆₀/TEGDA 0%_{mol} de réticulant⁵	35%
OEGMA₃₆₀/TEGDA 5%_{mol} de réticulant	52%
OEGMA₃₆₀/TEGDA 10%_{mol} de réticulant	73%

L'ajout de réticulant dans le milieu a permis d'augmenter la conversion globale du système. Cela peut-être lié à la réactivité intrinsèque des deux monomères. Pour contrôler la pertinence de cette hypothèse, et comme les rapports de réactivité de ces deux monomères ne sont pas disponibles, nous nous sommes intéressées aux systèmes Méthacrylate de butyle (monomère A) et acrylate de butyle (monomère B) proches du système étudié OEGMA₃₆₀/TEGDA^[6]. La température de polymérisation étant de 70°C, les coefficients de réactivité r_A et r_B sont respectivement de 2,2 et 0,3. Le polymère formé sera donc majoritairement constitué de blocs d'OEGMA avec des insertions de motifs TEGDA moins volumineux. Plus l'émulsion sera concentrée en TEGDA, plus le nombre de motifs TEGDA par chaîne est important et plus le site propageant sera accessible ce qui a pour effet d'augmenter la conversion. De plus, la réactivité des acrylates étant supérieur à celle des méthacrylates, cela permet d'augmenter la conversion en augmentant la quantité de réticulant présent dans le milieu.

IV.2. Système OEGMA₃₆₀/MbA

En conservant le monomère précédent, le réticulant a été remplacé par du MbA. Deux concentrations en MbA ont été étudiées, 5 et 10%_{mol}, afin d'obtenir des capsules plus ou moins réticulées.

⁵ Conversion obtenue dans le Chapitre 4

Tableau 5-7 : Tableau récapitulatif des systèmes polymérisés avec l'OEGMA₃₆₀ et le MbA à différentes concentrations en réticulant. Les deux premières lignes décrivent le système à 5%_{mol} de réticulant tandis que les deux dernières lignes décrivent le système à 10%_{mol} en réticulant. Tous les pourcentages massiques exprimés sont en fonction de la masse totale de l'échantillon.

Monomère	Réticulant	Amorceur	Sel	Emulsion Directe	TH	Eau	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₃₆₀	MbA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
10,7% _m	0,2% _m	0,04% _m	0,36% _m	16,7% _m	1,1% _m	45,9% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75
OEGMA ₃₆₀	MbA	KPS	NaCl	90% _m parfum B	Tergitol 15-S- 12	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
10,2% _m	0,4% _m	0,04% _m	0,36% _m	16,7% _m	1,1% _m	46,2% _m	22,5% _m	2,5% _m	25/75

Après polymérisation, les dispersions de capsules obtenues sont macroscopiquement très semblables et présentent la même texture de gel que pour les deux systèmes polymérisés avec l'OEGMA₃₆₀ et le TEGDA (Figure 5-18).

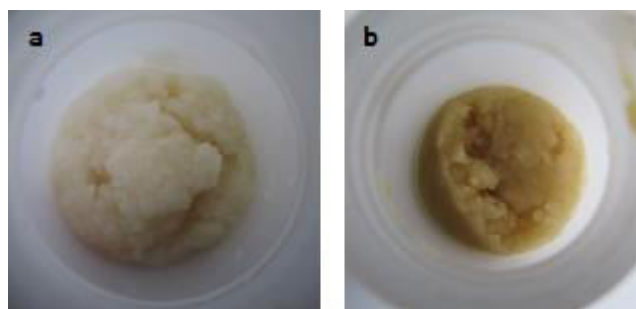


Figure 5-18 : Photographies des milieux polymérisés formulés vus du dessus avec l'OEGMA₃₆₀ et le MbA à différentes concentrations en réticulant (a) 5%_{mol} et (b) 10%_{mol}. La différence de couleur est due aux différents contrastes des photographies

Leur caractérisation dans les différents solvants a, ensuite, été réalisée.

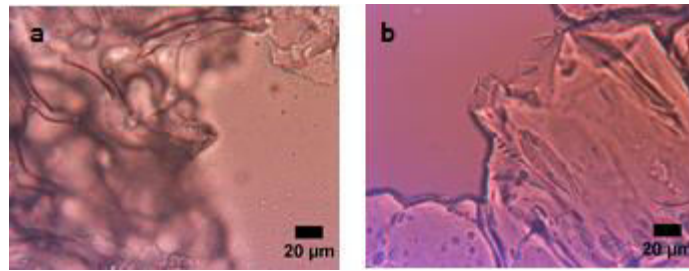


Figure 5-19 : Observation au microscope optique des capsules re-dispersées dans du MIP formulées avec l'OEGMA₃₆₀ et du MbA à 5%_{mol} (a) et 10%_{mol} (b).

Comme le montre la Figure 5-19, les capsules précipitent dans le MIP comme pour les systèmes à base d'OEGMA₃₆₀.

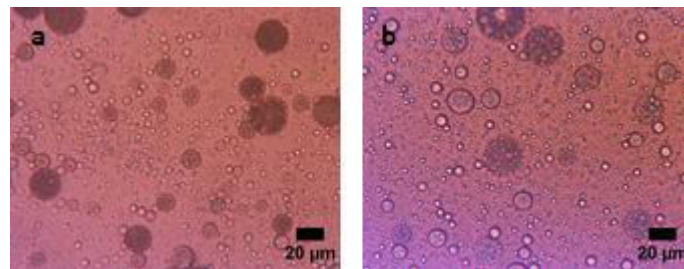


Figure 5-20 : Observation au microscope optique des capsules re-dispersées dans de l'eau formulées avec l'OEGMA₃₆₀ et du MbA à 5%_{mol} (a) et 10%_{mol} (b).

La re-dispersion dans l'eau (Figure 5-20) a permis la visualisation des capsules. Celles-ci possèdent la même taille pour les deux concentrations en MbA utilisées et sont en accord avec la taille des globules initiaux (Figure 5-2).

Pour une concentration en MbA de 5%_{mol}, les analyses en MEB n'ont pas été concluantes et peuvent à nouveau être attribuées au caractère déformable et sensible au vide des capsules contenant de l'OEGMA (Figure 5-21).

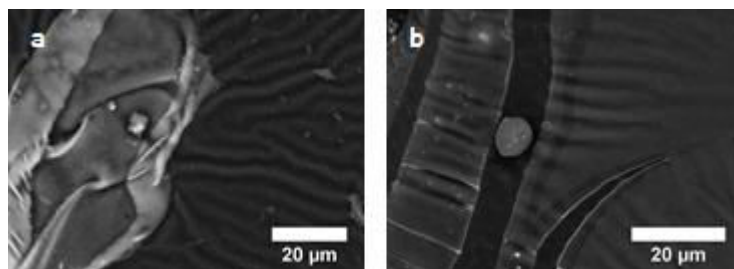


Figure 5-21 : Observations au MEB des capsules obtenues re-dispersées dans l'eau formulées avec l'OEGMA₃₆₀ et du MbA à 5%_{mol} (a) et 10%_{mol} (b).

Cependant, en augmentant la quantité de réticulant dans la formulation à hauteur de 10%_{mol} des objets sphériques ont pu être observés. L'augmentation de MbA dans le

milieu, en augmentant le nombre de nœud et la réticulation du système, rend probablement celui-ci plus résistant à la déformation.

Les analyses par DSC ont révélé que les capsules obtenues pour une concentration en MbA de 5%_{mol} présentent des thermogrammes similaires à ceux des systèmes réticulés avec le TEGDA (Figure 5-22 (a)).

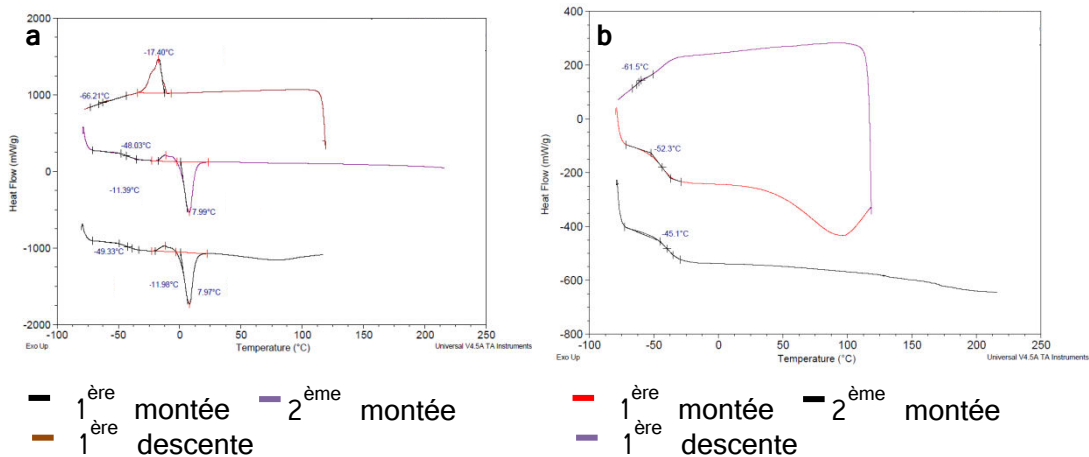


Figure 5-22 : Thermogrammes obtenus par DSC des capsules synthétisées avec de l'OEGMA₃₆₀ et du MbA à une concentration de (a) 5%_{mol} et (b) 10%_{mol}.

Au-delà de 5%_{mol}, on peut observer la disparition des pics de fusion et de cristallisation caractéristiques des entités PEG du macromonomère (Figure 5-22 (b)). Ce phénomène indique une diminution de la mobilité des chaînes de PEG en accord avec l'hypothèse émise que le MbA apporte une plus grande rigidité au système par rapport au TEGDA (chaînes de polymères moins mobiles).

Les conversions globales (OEGMA₃₆₀/MbA) des polymérisations à 5 et 10%_{mol} de MbA sont quasi identiques mais très supérieures à la conversion en OEGMA₃₆₀ obtenue en absence de MbA (Tableau 5-8). Ce résultat peut s'expliquer par la différence de taille entre le macromonomère et le MbA.

Tableau 5-8 : Tableau récapitulatif des conversions obtenues pour les systèmes polymérisés à base d'OEGMA₃₆₀ et de MbA.

Capsules	Conversion
OEGMA ₃₆₀ /MbA 0% _{mol} de réticulant ⁶	35%

⁶ Conversion obtenue dans le Chapitre 4

OEGMA₃₆₀/ MbA 5%_{mol} de réticulant	83%
OEGMA₃₆₀/ MbA 10%_{mol} de réticulant	84%

Ainsi, il a été montré que, quel que soit le réticulant et la concentration étudiés, des capsules sont obtenues avec le monomère OEGMA₃₆₀.

V. Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer que la formulation des émulsions multiples en présence des agents réticulants était possible grâce à un choix judicieux de ceux-ci et ce même à des concentrations élevées en monomères difonctionnels.

Il a été mis en lumière, grâce à la polymérisation du système Méthacrylamide /MbA (5%_{mol}), que la polymérisation en réacteur était plus efficace qu'en ballon (augmentation de la conversion et élimination du coagulât). De plus, avec les deux réticulants (MbA ou TEGDA) utilisés avec le Méthacrylamide (même fonction chimique ou non), il est possible d'obtenir des capsules plus résistantes que celles synthétisées avec l'OEGMA₃₆₀ en raison de la réticulation physique qui s'ajoute à la réticulation chimique.

Dans le cas de l'OEGMA₃₆₀, les deux réticulants (TEGDA, MbA) permettent d'accéder à des capsules. Cependant, celles-ci semblent plus sensibles au vide que celles formulées avec le Méthacrylamide.


Les 4 types de capsules précédemment sélectionnés sont donc pertinents. Pour ne pas multiplier le nombre de systèmes étudiés, nous avons choisi de fixer les taux de réticulations. Les capsules que nous allons étudier plus spécifiquement sont donc celles composées de :

- Méthacrylamide/MbA à 5%_{mol} de réticulant,
- Méthacrylamide/TEGDA à 20%_{mol} de réticulant,
- OEGMA₃₆₀/MbA à 5%_{mol} de réticulant,
- OEGMA₃₆₀/TEGDA à 10%_{mol} de réticulant.

Le choix de ces systèmes devrait permettre de déterminer l'influence du taux de réticulation et l'influence de la nature des réactifs sur les propriétés des capsules obtenues.

Références

- [1] C. Picard *et al.*, « Organization of Microgels at the Air–Water Interface under Compression: Role of Electrostatics and Cross–Linking Density », *Langmuir*, vol. 33, n° 32, p. 7968-7981, août 2017.
- [2] M. Destribats *et al.*, « Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties », *Langmuir*, vol. 29, n° 40, p. 12367-12374, oct. 2013.
- [3] K. L. Shantha et D. R. K. Harding, « Preparation and in–vitro evaluation of poly [N–vinyl–2–pyrrolidone–polyethylene glycol diacrylate]–chitosan interpolymeric pH–responsive hydrogels for oral drug delivery », *Int. J. Pharm.*, vol. 207, n° 1, p. 65–70, 2000.
- [4] N. C. Padmavathi et P. R. Chatterji, « Structural characteristics and swelling behavior of poly (ethylene glycol) diacrylate hydrogels », *Macromolecules*, vol. 29, n° 6, p. 1976–1979, 1996.
- [5] E. Dintwa, E. Tijskens, et H. Ramon, « On the accuracy of the Hertz model to describe the normal contact of soft elastic spheres », *Granul. Matter*, vol. 10, n° 3, p. 209-221, mars 2008.
- [6] J. C. Bevington et D. O. Harris, « Reactivities of acrylates and methacrylates », *J. Polym. Sci. [B]*, vol. 5, n° 9, p. 799–802, 1967.



Chapitre 6 :
Etude comparative des capsules obtenues




Table des Matières

Chapitre 6:	197
I. Introduction	201
II. Etude de la nature des capsules	202
<i>II.1. Etude de la localisation du MIP.....</i>	<i>202</i>
<i>II.2. Détermination de la taille des capsules.....</i>	<i>206</i>
II.2.1. Capsules à base de Méthacrylamide.....	208
II.2.2. Capsules à base d'OEGMA360.....	209
<i>II.3. Morphologie des capsules.....</i>	<i>212</i>
<i>II.4. Etude préliminaire de la porosité des capsules obtenues</i>	<i>215</i>
III. Etude du taux d'encapsulation et de la libération du parfum	216
<i>III.1. Taux d'encapsulation</i>	<i>216</i>
III.1.1. Détermination du taux de parfum total de l'échantillon	216
III.1.2. Détermination du taux de parfum encapsulé dans les capsules	219
<i>III.2. Libération du parfum à l'état sec</i>	<i>224</i>
III.2.1. Libération du parfum à 20°C.....	224
III.2.2. Libération du parfum à 40°C.....	229
IV. Etude des propriétés mécaniques des capsules.....	233
<i>IV.1. Impact du vide sur les capsules</i>	<i>233</i>
<i>IV.2. Impact de la pression mécanique sur les capsules.....</i>	<i>235</i>
V. Tests préliminaires dans les bases applicatives	237
VI. Conclusion.....	242
VII. Références	244

I. Introduction

Les quatre différents systèmes intéressants pour notre étude ont été choisis dans le chapitre précédent et sont :

- Système Méthacrylamide/MbA avec 5%_{mol} de réticulant
- Système Méthacrylamide/TEGDA avec 20%_{mol} de réticulant
- Système OEGMA₃₆₀/MbA avec 5%_{mol} de réticulant
- Système OEGMA₃₆₀/TEGDA avec 10%_{mol} de réticulant

Le but de ce chapitre est de proposer une étude comparative des propriétés des capsules obtenues. Leurs différences en termes de taux de réticulation et de combinaison de fonctions chimiques devraient permettre d'accéder à des différences en termes de rétention du parfum et de propriétés mécaniques. De plus, il a été montré dans le chapitre précédent que l'utilisation de l'OEGMA₃₆₀ permettait l'obtention de capsules plus sensibles au vide que celles obtenues en utilisant le Méthacrylamide.

Grâce à des études de formulation et des diagrammes de faisabilité nous avons fixé le système d'émulsions doubles étudié à celui d'une émulsion composée de **75%_m** de globules stabilisés grâce à **10%_m de PGPR**. Ces globules sont eux-mêmes composés de **20%_m de gouttelettes** et **7,5%_m** de tensioactif hydrophile (Tergitol 15-S-12). Le parfum étudié est le **parfum B**.¹

Tout d'abord, l'étude de la morphologie des capsules en fonction de leur formulation va être menée. Cela prend en compte la localisation de l'huile qui constituait la phase « continue » des émulsions doubles ainsi que la détermination de la taille des capsules et des observations de Cryo-microscopie électronique à balayage (CryoMEB). Un point important pour caractériser les capsules est la détermination du taux d'encapsulation du parfum et son évolution au cours du temps. Cette étude sera possible grâce à des analyses de chromatographie en phase gazeuse (GC). Les propriétés mécaniques des capsules vont être évaluées en termes de résistance au vide et à l'exercice d'une compression mécanique. Finalement, les premiers tests dans les "bases" ou milieux d'application possibles vont être réalisés afin de trouver un possible domaine d'application pour nos systèmes.

¹ Formule disponible en annexes

II. Etude de la nature des capsules

Le chapitre précédent a montré que les capsules ne se re-dispersaient pas dans le MIP (phase continue de l'émulsion multiple) et ce quels que soient les monomères utilisés. Cela a soulevé des questions quant à la localisation du MIP, des tests à l'aide d'un colorant hydrophobe ont donc été réalisés.

La deuxième étude de cette partie a été la détermination de la taille de nos capsules. Cela a été réalisé par des mesures de granulométrie laser.

Par ailleurs, les capsules ne réagissaient pas au vide de la même manière ce qui a gêné leurs observations en microscopie électronique et a empêché la détermination de leurs morphologies (effondrement lors de leurs observations au MEB pour les capsules formulées avec l'OEGMA₃₆₀). Une observation des capsules au Cryo-MEB a alors été décidée. Celui-ci permet de figer le système en dessous de sa T_g afin qu'il ne s'effondre pas durant l'observation.

Enfin, une étude préliminaire de la porosité de nos capsules par absorption a été réalisée afin de pouvoir établir un lien entre porosité et cinétique de libération du parfum.

II.1. Etude de la localisation du MIP

Nos capsules ont été synthétisées grâce à une polymérisation radicalaire de la phase aqueuse intermédiaire d'une émulsion double H/E/H (Figure 6-1) dont la phase continue est le MIP.

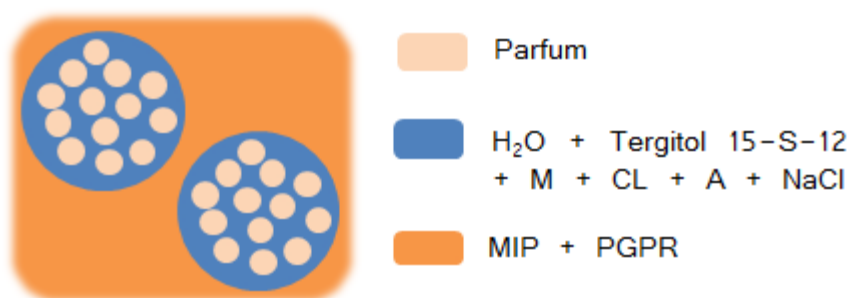


Figure 6-1 : Représentation schématique du système d'émulsions doubles utilisé. M : Monomère, CL : Réticulant, A : Amorceur.

Or dans les chapitres précédents, il a été montré que les capsules ne se re-dispersaient pas dans cette huile. L'hypothèse proposée pour expliquer cette observation est que le MIP n'est pas un bon solvant des polymères formés. Ainsi, ceux-ci précipitent et les capsules ne se re-dispersent pas. Il s'est alors posé la question

de la localisation du MIP qui représente 25% en masse de l'émulsion double initiale. Le MIP est-il entré dans les capsules et a-t-il diffusé dans les gouttelettes de parfum ? Dans ce cas, la fraction de globules ($75\%_m$) augmente lors de la polymérisation et la fraction en capsules devient proche de 100%. La consistance pâteuse des capsules pourrait ainsi provenir de la solidification des globules et de l'augmentation de la fraction de phase dispersée. Au contraire, le MIP reste-t-il présent dans la phase continue des échantillons ? Si tel est le cas, comme aucune couche d'huile n'a été observée, est-il localisé ponctuellement à certains endroits de la surface des capsules induisant des interactions attractives de mauvais solvant entre les capsules, comme cela est schématisé sur la Figure 6-2 ?

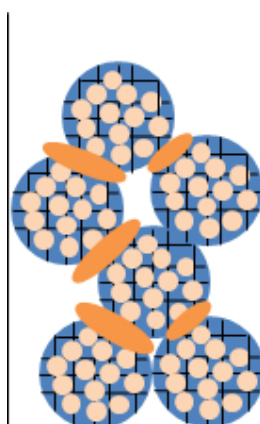
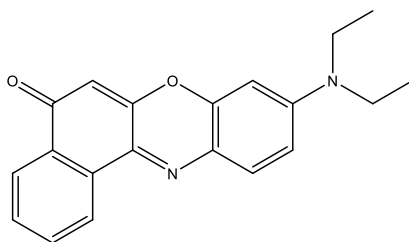


Figure 6-2 : Représentation schématique de la répartition possible du MIP dans les échantillons ● localisation du MIP.













Pour essayer de mieux visualiser et ainsi localiser le MIP, un colorant lipophile a été ajouté aux capsules. Du Rouge du Nil (Formule Chimique 6-1) a été dilué à $1\%_m$ dans du MIP avant d'être déposé sur les échantillons de capsules.



Formule Chimique 6-1 : Formule chimique du colorant le Rouge du Nil.

Les échantillons ont été observés tels quels après déposition du colorant lipophile, mais ils ont aussi été coupés afin de déterminer si le MIP pouvait se localiser à l'intérieur. Les résultats des tests sont résumés dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Tableau récapitulatif des tests au colorant lipophile réalisés sur chacun des échantillons de capsules. Toutes les photographies ont été prises vues du haut.

Capsules	Sans colorant (blanc)	Avec colorant / intactes	Avec colorant / coupées
Méthacrylamide – MbA 5% _{mol}			
Méthacrylamide – TEGDA 20% _{mol}			
OEGMA ₃₆₀ – MbA 5% _{mol}			
OEGMA ₃₆₀ – TEGDA 10% _{mol}			

La première chose à noter est que le comportement observé est le même quelles que soient les capsules étudiées. En effet, comme cela est visible sur la colonne « avec colorant/intactes » du Tableau 6-1, le colorant a traversé l'ensemble de l'échantillon cependant la coloration de l'échantillon n'est pas homogène, il reste des zones non colorées. Afin de mieux visualiser le chemin parcouru par le colorant dans l'échantillon et donc la localisation du MIP, l'échantillon a été coupé à la spatule (troisième colonne du Tableau 6-1). Il est visible que, l'intérieur est coloré en laissant des zones « blanches ». Tout ceci montre qu'il reste du MIP à l'extérieur des capsules et que le MIP n'est pas réparti de façon homogène dans l'échantillon, il se trouve dans des «chemins préférentiels » entre les capsules.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons choisi d'augmenter de façon significative la quantité de MIP initiale et nous avons donc effectué des polymérisations de capsules à des concentrations plus faibles en globules (25%_m et 50%_m). Pour ce faire, la même émulsion double a été réalisée puis diluée afin d'obtenir les concentrations voulues puis la polymérisation a été amorcée de façon similaire à celle des émulsions plus concentrées. Si le système est dilué, c'est-à-dire si le MIP reste à l'extérieur, les échantillons obtenus après polymérisation pour des concentrations en globules plus faibles auront moins cet aspect de « pâte » et présenteront un aspect plus liquide. Et c'est ce qui a été observé. Cependant, pour chacun des systèmes, à nouveau une seule phase a été observée. Les clichés des capsules obtenues sont reportés sur la Figure 6-3.

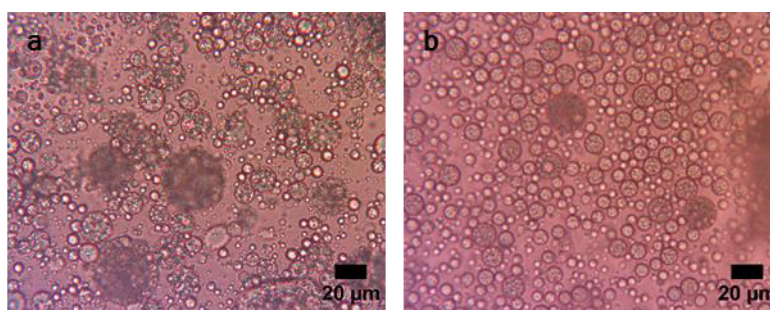


Figure 6-3 : Observation au microscope optique des capsules re-dispersées dans l'eau formulées à 25%_m en globules dans du MIP (a) et à 50%_m en globules dans du MIP (b) pour le système Méthacrylamide-MbA à 5%_{mol} de réticulant.

Une étude statistique de photos permet d'extraire la taille moyenne en volume des capsules et la polydispersité :

Tableau 6-2 : Récapitulatif des tailles obtenues pour chaque polymérisation²

Fraction de globule (% _m)	Diamètre moyen en volume (µm)	Indice de polydispersité (%)
75	24,6	105
50	17,4	48,9
25	26,4	103
Double émulsion de départ	28,7	27,4

Si tout le MIP pénétrait à l'intérieur des gouttelettes de parfum, celles-ci augmenteraient de taille et les globules également. En effet, à nombre de globules constant, la taille finale des globules est donnée par :

² Le diamètre moyen en volume ainsi que la polydispersité sont définis dans le Chapitre 2

$$D_{\text{globule}}^{\text{final}} = D_{\text{globule}}^{\text{initial}} \sqrt[3]{\frac{\phi_{\text{globules}}^{\text{finale}}}{\phi_{\text{globules}}^{\text{initiale}}}} \quad (6-1)$$

où $D_{\text{globule}}^{\text{initial}}$ est la taille initiale des globules (avant incorporation éventuelle du MIP) donnée dans le Tableau 6-2 de l'ordre de 29 μm , $\phi_{\text{globules}}^{\text{initiale}}$ est la fraction volumique en globules (75%_v, 50%_v et 25%_v) et $\phi_{\text{globules}}^{\text{finale}}$ est la fraction après incorporation (c'est-à-dire 100%). Les tailles finales des globules seraient donc respectivement de 31,5 μm , 36,1 μm et 45,5 μm pour des fractions initiales de 75, 50 et 25%_v. Dans les deux derniers cas, la différence de taille devient signification et détectable. Or si on compare les deux observations à 25%_m de globules et 50%_m dans la phase continue, ceux-ci ont à peu près la même taille. Ces deux polymérisations complémentaires permettent donc d'affirmer que le MIP ne pénètre pas, ou alors seulement partiellement, dans les gouttelettes de parfum. Ainsi, lorsque les capsules sont diluées dans l'eau, le MIP présent à l'extérieur devient très minoritaire, de plus il est probablement à l'origine de gouttelettes qui ont pu être observées.

Ces expériences démontrent que, malgré l'aspect de pâte des échantillons obtenus et l'impossibilité de les re-disperser dans l'huile, le MIP se situe très majoritairement dans la phase continue des échantillons, nous pensons qu'il se situe dans des chemins « préférentiels » entre les capsules obtenues.

II.2. Détermination de la taille des capsules

Afin d'avoir une idée de la taille exacte des capsules synthétisées, il a été décidé de tenter de déterminer les distributions de taille par granulométrie laser avec une agitation de l'ordre de 1350 rpm (Figure 6-4).

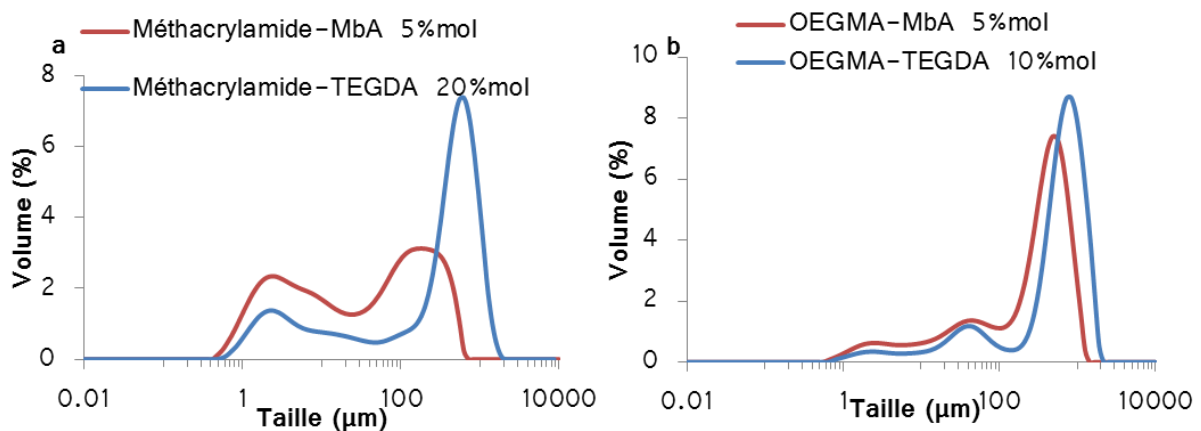


Figure 6-4 : Courbes de la distribution de la taille pour les capsules synthétisées (a) Capsules à base de Méthacrylamide (b) Capsules à base d'OEGMA₃₆₀.

Comme il est visible sur la Figure 6-4, les capsules à base de Méthacrylamide possèdent la même allure de distribution de taille, 2 modes sont observés : un aux alentours de 5 μm et l'autre centré sur 200-300 μm . Les capsules à base d'OEGMA₃₆₀ possèdent aussi la même allure. Cette fois-ci, trois modes sont discernables : le premier vers 3 μm , le deuxième aux alentours de 30 μm et le dernier à 650 μm . Cependant, si l'on se réfère aux observations au microscope optique des capsules réalisées dans le Chapitre 5 et à la Figure 6-5, nos capsules ont plutôt une taille d'environ 20-30 μm et aucune formulation ne possède des objets de taille de la centaine de micromètre alors qu'au granulomètre, elles ont un poids important. Les plus petites tailles observées peuvent venir du fait de la re-dispersion dans l'eau. En effet, comme montré dans la partie précédente, le MIP est toujours dans la phase continue des capsules et quand le milieu est re-dispersé dans l'eau, alors il est possible d'obtenir des petites gouttes de MIP dans l'eau.

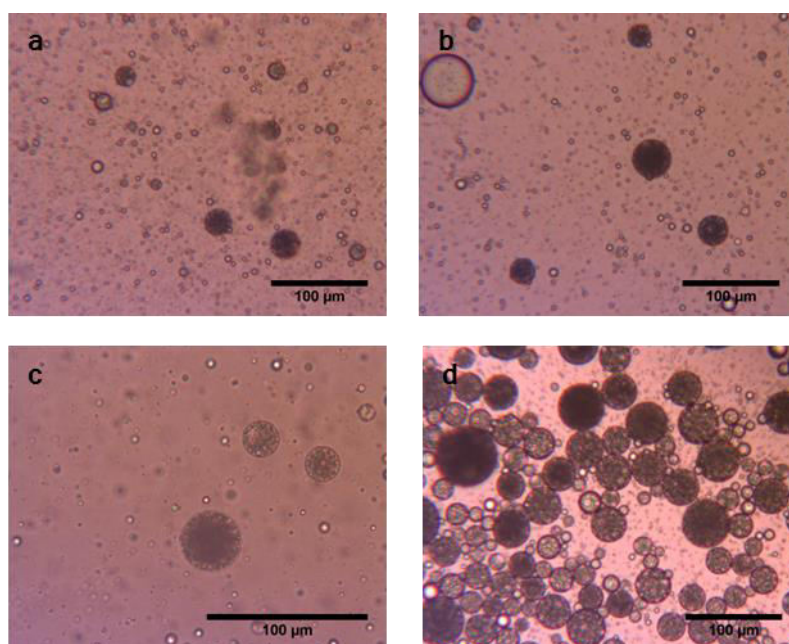


Figure 6-5 : Exemples d'observations au microscope optique des capsules (a) capsules à base de Méthacrylamide et de MbA à 5%_{mol} (b) capsules à base de Méthacrylamide et de TEGDA à 20%_{mol} (c) capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de MbA à 5%_{mol} et (d) capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA à 10%_{mol}.

L'existence de ce pic, centré sur des grandes tailles et visible en granulométrie alors que de tels objets ne sont pas visibles en microscopie optique, peut s'expliquer par le fait que le milieu est concentré à 75%_m de capsules, quand la dispersion dans l'eau est réalisée, il reste quelques agrégats dans le milieu. C'est pour cela qu'une étude de la distribution de la taille en fonction de l'agitation a été réalisée pour chacune des capsules considérées. Un autre paramètre a, aussi, été examiné :

l'obscurisation du faisceau incident. En effet, ce paramètre dépend de la quantité d'objets présents dans le volume de diffusion lors de la mesure. Ainsi, si la distribution de taille est décalée vers la gauche (diminution de la taille moyenne des objets diffusants) mais que l'obscurisation diminue cela signifie que les objets sont plus petits et qu'il y en a beaucoup moins. Ceci est compatible avec une sédimentation malgré l'agitation. En revanche, si la distribution de taille est décalée vers la gauche et que l'obscurisation augmente, cela signifie que les agrégats se sont cassés pour donner des objets plus petits, ce qui multiplie le nombre d'objets analysés.

II.2.1. Capsules à base de Méthacrylamide

La mesure a, dans un premier temps, été réalisée sur les capsules à base de Méthacrylamide (Figure 6-6).

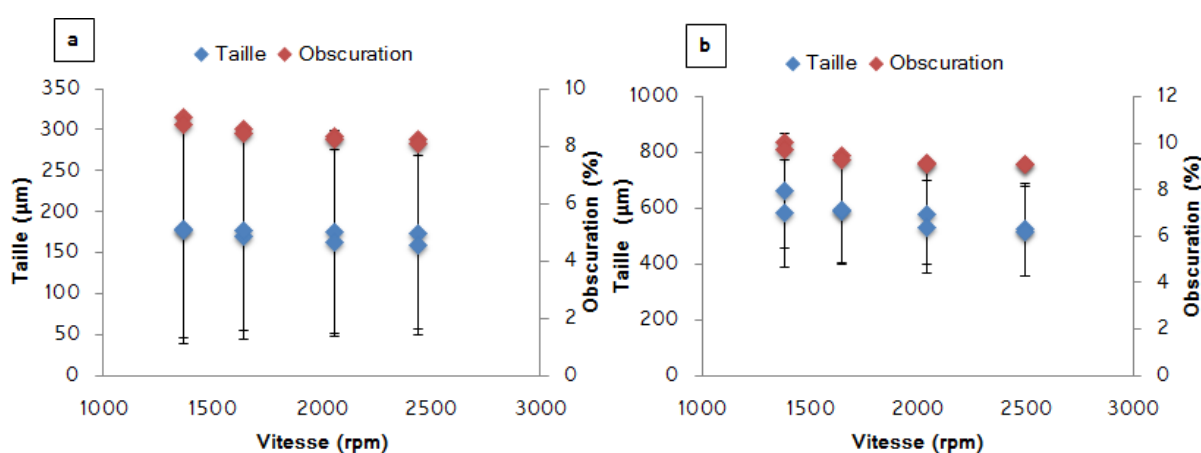


Figure 6-6 : Représentation graphique des résultats obtenus pour les capsules à base de Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA (a) de Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA (b). Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon. Pour chaque vitesse d'agitation, la mesure a été réalisée deux fois afin de voir la répétabilité. Les barres d'erreur représentent la largeur de distribution de taille.

La première remarque à faire sur les graphiques représentés sur la Figure 6-6 est que, quelles que soient les capsules à base de Méthacrylamide considérées, le comportement à l'agitation est le même. Cela amène à la deuxième remarque qui est que la taille moyenne des objets diffusants ne diminue pas ou très peu (les distributions de tailles sont disponibles en Annexes). Il en est de même pour l'obscurisation du faisceau incident. Cela signifie que l'agitation du granulomètre ne parvient pas à casser les interactions entre les capsules. Cependant, celles-ci ne sédimentent pas pour autant car il n'y a pas de diminution de l'obscurisation. Nous pouvons, donc, supposer que, de par la nature du monomère, des liaisons H entre

capsules peuvent se faire. Ainsi, l'agitation du granulomètre ne serait pas assez forte pour casser ce genre d'interactions (énergie de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Il est nécessaire de rappeler qu'aucun coagulât n'est présent dans les échantillons de capsules. En effet ces agrégats sont visibles au microscope entre lame et lamelle (Figure 6-7) mais il est possible de les casser en appliquant un cisaillement manuel.

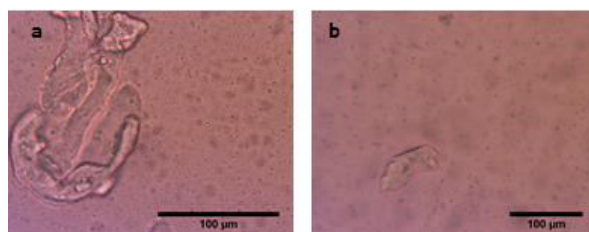


Figure 6-7 : Observation au MO des agrégats (a) système Méthacrylamide-MbA 5%_{mol} (b) système Méthacrylamide-TEGDA 20%_{mol}

II.2.2. Capsules à base d'OEGMA₃₆₀

La même étude a été réalisée pour les capsules formulées à base d'OEGMA₃₆₀ (Figure 6-8).

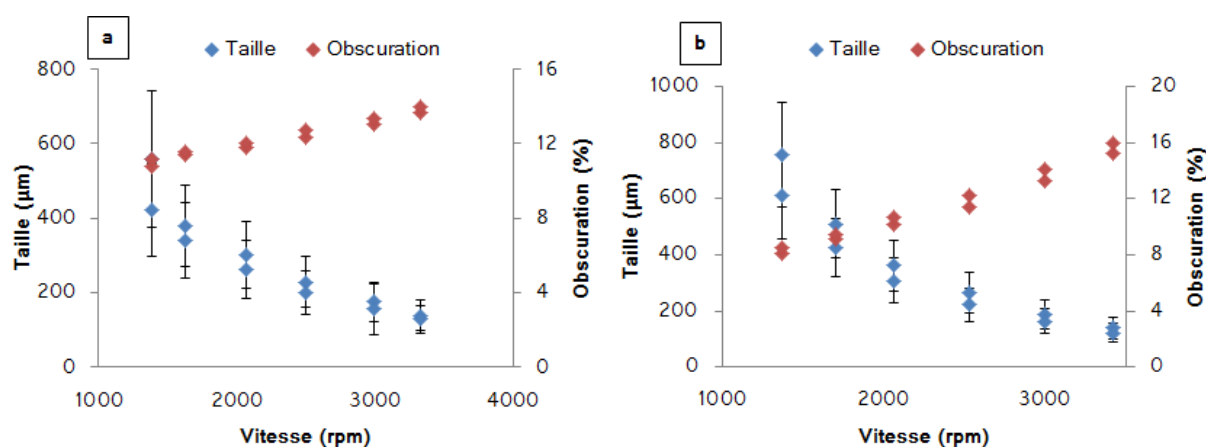


Figure 6-8 : Représentation graphique des résultats obtenus pour les capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et 5%_{mol} de MbA (a) d'OEGMA₃₆₀ et 10%_{mol} de TEGDA (b). Les barres d'erreur représentent la polydispersité de l'échantillon. Pour chaque vitesse d'agitation, la mesure a été réalisée deux fois afin de voir la répétabilité. Les barres d'erreur représentent la largeur de distribution de taille.

La première chose à noter est l'évolution complètement différente de l'obscurité et de la taille moyenne des objets en fonctions de la vitesse d'agitation par rapport aux capsules formulées avec du Méthacrylamide. En effet, quelles que soient les capsules à base d'OEGMA₃₆₀ considérées, la taille moyenne des objets présents dans

l'échantillon diminue avec l'augmentation de la vitesse. L'obscuration, elle, augmente dans tous les cas quand la vitesse augmente.

Si l'on s'intéresse tout d'abord aux distributions de tailles des capsules synthétisées avec de l'OEGMA₃₆₀ et 5%_{mol} de MbA (Figure 6-9), il est possible de dire que pour la plus faible vitesse d'agitation, la distribution de taille possède 3 modes différents comme montré ci-dessous. Cependant, quand la vitesse d'agitation est augmentée, le troisième mode (population de 550 µm au départ) se décale vers la gauche (diminue en taille) pour au final fusionner avec le deuxième mode. Ainsi, pour la plus haute vitesse d'agitation, cela donne une distribution de taille possédant 2 modes. Le premier qui n'a pas bougé aux alentours de 1,5 µm (gouttelettes de MIP dans l'eau lors de la re-dispersion) et le deuxième à 130 µm avec un épaulement aux alentours d'une trentaine de micromètre. Ainsi, si la vitesse était encore augmentée, il se peut que le deuxième mode soit complètement centré sur 30 µm qui est la taille des capsules observées au microscope optique.

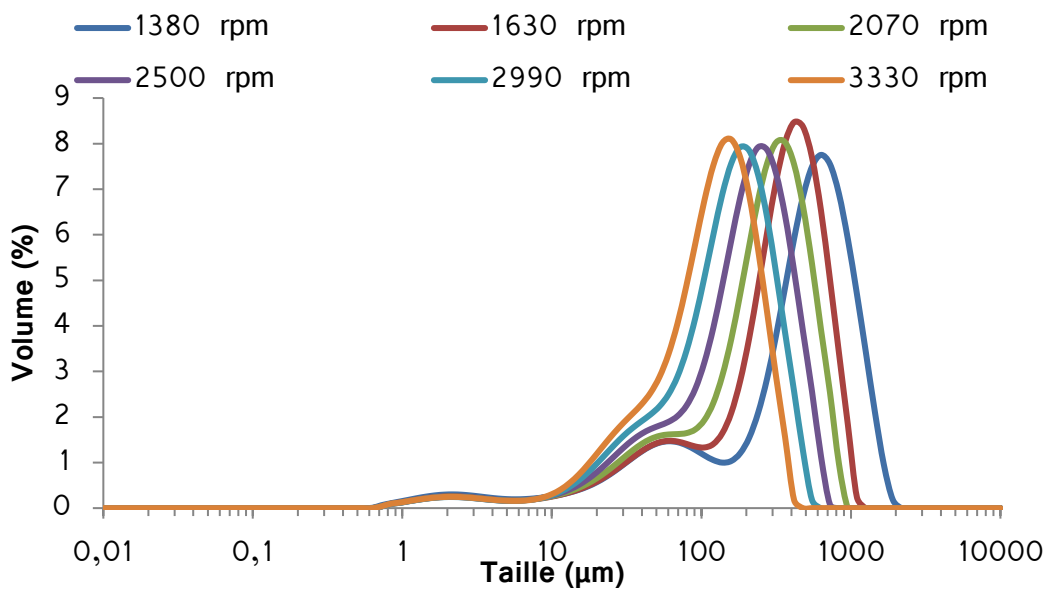


Figure 6-9 : Représentation graphique de l'évolution de la distribution de taille des capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et 5%_{mol} de MbA en fonction de la vitesse de cisaillement du granulomètre.

Si l'on considère que la taille des capsules est la taille représentée par le deuxième mode (30 µm) et qu'elles sont agrégées en formant des agrégats ayant la compacité maximale (74%), alors le nombre de capsules par agrégat est donné par la relation suivante :

$$n_{capsules} = 0,74 \left(\frac{D_{agrégat}}{D_{capsules}} \right)^3 \quad (6-2)$$

Les agrégats sont composés d'environ 4560 capsules pour la plus faible agitation alors qu'avec la plus importante, ils sont composés d'environ 60 capsules. Bien évidemment, la compacité peut être plus faible, cependant cette estimation démontre l'efficacité de l'agitation même s'il reste des agrégats pour la vitesse la plus élevée.

Maintenant, si l'on s'intéresse au système de capsules formulées avec de l'OEGMA₃₆₀ et du TEGDA à une teneur de 10%_{mol} (Figure 6-10), l'évolution de la distribution de la taille en fonction de la vitesse d'agitation est la même. En effet, la vitesse d'agitation va provoquer le décalage du troisième mode de population vers la gauche. Au départ, celui-ci est centré autour de 720 µm pour au final se situer aux alentours de 140 µm. Avec la même considération que précédemment, cela fait passer d'agrégats de 10 230 capsules à des agrégats de 101 capsules avec l'agitation la plus importante.

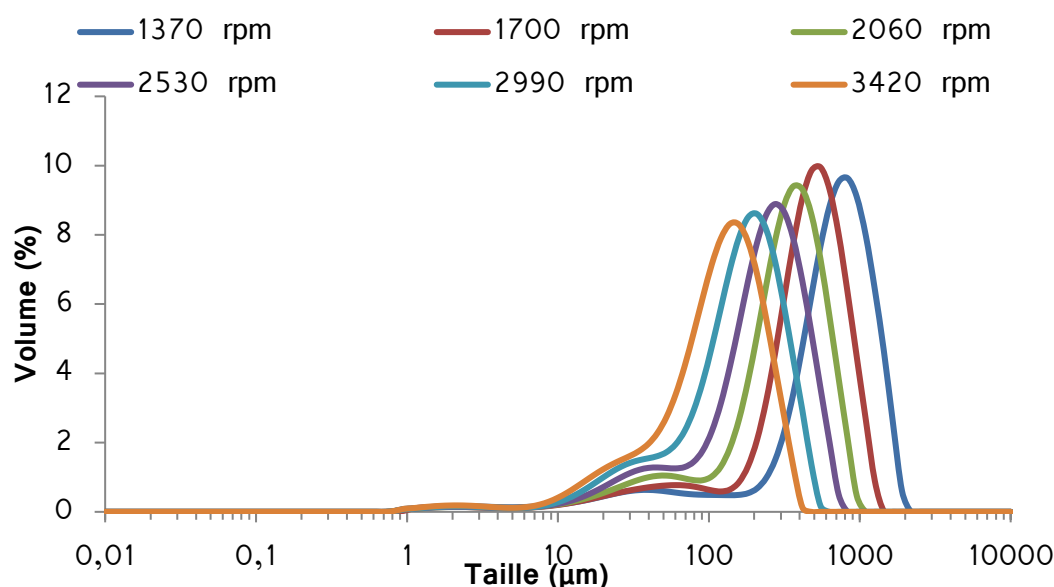


Figure 6-10 : Représentation graphique de l'évolution de la distribution de taille des capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et 10%_{mol} de TEGDA en fonction de la vitesse de cisaillement du granulomètre.

Les seules différences notables par rapport aux autres capsules synthétisées à base d'OEGMA₃₆₀ est la présence en plus petite proportion du premier mode de population (gouttelette de MIP dans l'eau formées lors de la re-dispersion) et la diminution plus grande de la taille avec la vitesse de cisaillement : passage d'une taille moyenne de départ à 559 µm à 127 µm pour les capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de MbA alors que pour le système avec le TEGDA comme réticulant, la taille moyenne passe de 758 µm à 122 µm. Comme pour le système à base de Méthacrylamide, le MbA peut induire des liaisons hydrogène dans le milieu qui sont plus difficiles à casser et

ainsi la taille moyenne de l'échantillon diminue moins (diminution de 76 fois du nombre capsules par agrégats pour le système OEGMA₃₆₀/MbA contre 101 fois pour le système OEGMA₃₆₀/TEGDA).

La détermination de la taille des capsules par granulométrie a mis en évidence que quelques agrégats pouvaient être présents dans les dispersions de capsules. Il a, donc, été montré que la formulation des capsules avait un impact important sur la nature et la difficulté à casser les agrégats présents dans les dispersions de capsules. En effet, les capsules formulées à base de Méthacrylamide auront plus tendance à créer des liaisons hydrogène entre elles et, donc, cela sera plus difficile de les casser. Alors que les agrégats des capsules formulées avec de l'OEGMA₃₆₀ peuvent très bien se casser avec l'agitation du granulomètre.

II.3. Morphologie des capsules

Comme expliqué précédemment, l'observation des capsules au microscope électronique à balayage n'a pas permis d'obtenir la morphologie réelle de nos capsules. Ainsi, il a été décidé d'observer nos capsules, en sortie de réacteur, re-dispersées dans l'eau au Cryo-MEB. Cette technique consiste, comme expliqué dans le Chapitre 2, à congeler très rapidement à température très basse (-180°C) les échantillons afin de les figer et pouvoir les observer sans induire de modification sous l'action du vide. De plus, toute l'observation se fait à -150°C . Les clichés reproduits sont représentatifs des échantillons observés.

Les premiers échantillons observés sont les deux échantillons formulés avec le Méthacrylamide : soit le système formulé à base de Méthacrylamide et de 5%_{mol} de MbA et celui à base de Méthacrylamide et de 20%_{mol} de TEGDA.

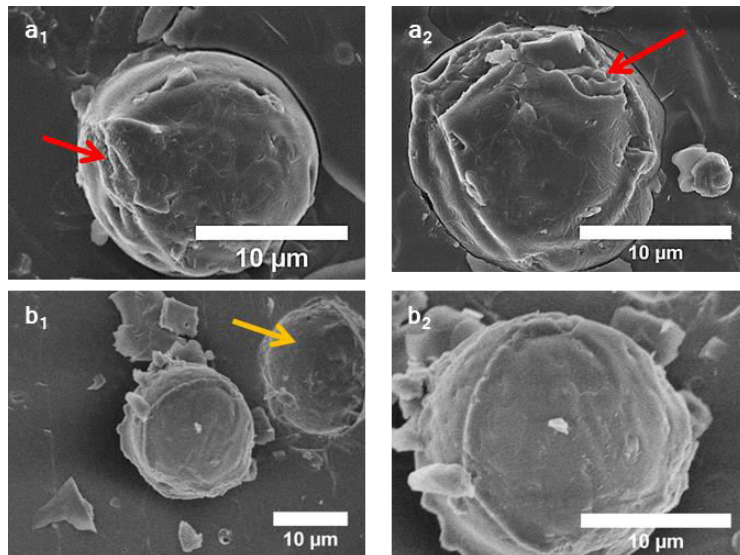


Figure 6-11 : Observation au Cryo-MEB des capsules synthétisées avec du Méthacrylamide et 5%_{mol} de MbA (a) et du Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA (b). → Zone où un bout de capsule a été arraché. → Cratère laissé par la capsule.

La première chose remarquable sur ces clichés de Cryo-MEB (Figure 6-11) est le fait d'obtenir des capsules « intègres ». De plus, ces capsules sont de la taille escomptée (quelques dizaines de μm). Ainsi, les objets ne se cassent pas. Cela est dû aux réticulations physiques qui ont lieu avec l'utilisation du Méthacrylamide. Cependant, le système le plus réticulé, lui, a plutôt eu tendance à se détacher dans sa globalité comme le montre la Figure 6-11 (b). En effet, la flèche orange montre le trou, dans la phase continue congelée, laissé par la capsule lorsqu'elle s'est décrochée. Cela peut être dû au fait que le réticulant utilisé est plus long (TEGDA), et donc les capsules peuvent être plus déformables dans ce cas-là (réseau plus lâche).

Les échantillons à base d'OEGMA₃₆₀ ont, ensuite, été observés dans les mêmes conditions (Figure 6-12).

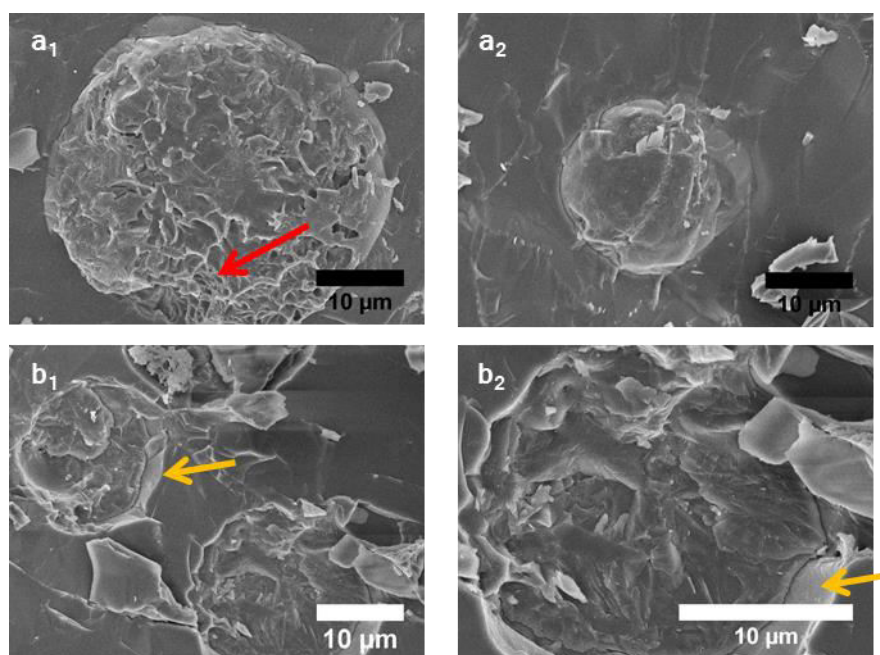


Figure 6-12 : Observation au Cryo-MEB des capsules synthétisées avec de l'OEGMA₃₆₀ et 5%_{mol} de MbA (a) et de l'OEGMA₃₆₀ et 10%_{mol} de TEGDA (b). → Zone où les « pores » sont présents. → Zone où le changement de pente a lieu (différence de texture entre les deux zones et donc interface entre la capsule et le solvant).

Contrairement aux capsules formulées avec le Méthacrylamide, celles-ci ne restent pas entières durant l'observation au Cryo-MEB. Cependant, il faut quand même noter que l'utilisation de celui-ci à la place du MEB classique a permis de visualiser les capsules ce qui jusque-là avait été impossible en raison de leur effondrement sous vide (10^{-5} Pa). Pour ce monomère, et pour le système contenant le moins de réticulant (Figure 6-12 (a)), les capsules se cassent et contiennent des « pores » (zone indiquée par la flèche rouge). Pour le système à base de TEGDA (système le plus réticulé), il peut être noté que les capsules sont coupées horizontalement et que la partie supérieure a été arrachée, ainsi elles sont plus cassantes. Cela est observé grâce au changement de pente qui peut se voir grâce aux différences de texture sur les clichés de microscopie (→). Cela pourrait s'expliquer par la taille du réticulant et donc la distance entre les nœuds de réticulation plus grande pour le TEGDA que pour le MbA (12 atomes pour le TEGDA contre 5 pour le MbA). De plus, de par les greffons PEG du macromonomère entraînant une gêne stérique durant la polymérisation, le réseau obtenu est probablement plus lâche.

Ainsi, les clichés de Cryo-MEB ont permis la visualisation des 4 systèmes de capsules. De plus, ces observations semblent indiquer que pour le système à base de Méthacrylamide, l'utilisation du TEGDA permet d'amener un caractère plus déformable par rapport au MbA. Et dans le cas de l'OEGMA₃₆₀, les capsules sont

plus fragiles (pas de réticulation physique). Cependant, l'ajout de plus de réticulant chimique (tel que le TEGDA) dans le milieu provoque une densification du réseau, et amène un caractère cassant.

II.4. Etude préliminaire de la porosité des capsules obtenues

Afin de pouvoir appréhender la diffusivité des capsules synthétisées, l'étude de la porosité de celles-ci s'est avérée être une chose indispensable. En effet, celle-ci peut nous aider à appréhender la morphologie de nos capsules. Pour se faire une mesure d'adsorption d'azote^{3[1]} a été réalisée sur nos capsules lavées et lyophilisées.⁴

Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus grâce aux analyses d'adsorption d'azote

Echantillon	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille Pore (nm) (4V/A)
Méthacrylamide - MbA 5% _{mol}	1,4	3,0
Méthacrylamide - TEGDA 20% _{mol}	1,6	5,7
OEGMA - MbA 5% _{mol}	0,6	2,1
OEGMA - TEGDA 10% _{mol}	1,7	2,8

Sur le Tableau 6-3, il apparaît que toutes les surfaces spécifiques des capsules sont inférieures à 2 m².g⁻¹. Or, avec cette technique et cet appareil, les valeurs de surface BET inférieures à 2 n'ont pas de validité. La taille des pores a été déterminée en considérant que les pores étaient cylindriques. Au vu de la faible variation de la taille des pores entre les systèmes de capsules, la seule conclusion possible est qu'ils sont de l'ordre du nanomètre. Ainsi, ces résultats ne sont que des résultats préliminaires, il faudrait utiliser une autre technique afin d'avoir des résultats plus probants. En effet il est possible que les tailles estimées résultent d'un couplage entre la morphologie des capsules et une déformation de ces capsules soumises à une pression lors de la mesure.

³ La formation d'une couche mono moléculaire d'azote sur la surface est utilisée pour déterminer la surface spécifique, tandis que la condensation capillaire peut être utilisée pour évaluer le volume des pores et la distribution de la taille des pores. Avant l'analyse, l'échantillon est prétraité à température élevée sous vide ou sous gaz circulant dans le but d'éliminer tout contaminant.

⁴ Protocole de purification disponible dans le Chapitre 2.

Cette partie nous a permis de déterminer la localisation du MIP dans les « chemins préférentiels ». De plus, nous avons pu montrer que la formulation avait un impact sur la difficulté à casser les agrégats de capsules dû à la présence de liaison H ou non suivant le monomère utilisé. Grâce aux observations au Cryo-MEB, il a pu être conclu que les capsules formulées à base de Méthacrylamide étaient moins sensibles au vide que celles formulées à base d'OEGMA₃₆₀ de par leur réticulation physique.

III. Etude du taux d'encapsulation et de la libération du parfum

Afin d'avoir une réelle compréhension du système d'encapsulation, il est indispensable de savoir si le parfum a interagi avec la polymérisation. Pour cela une quantification globale du parfum dans la totalité de l'échantillon a été réalisée. Ensuite, le taux d'encapsulation des différentes capsules directement après polymérisation a été déterminé ainsi que son évolution durant le stockage dans un flacon fermé. Dans un second temps, la libération du parfum des capsules a été étudiée en milieu ouvert à différentes températures à différents temps afin de déterminer l'efficacité des capsules synthétisés.

III.1. Taux d'encapsulation

III.1.1. Détermination du taux de parfum total de l'échantillon

Comme souligné dans le cahier des charges, notre technique d'encapsulation a été mise au point afin d'empêcher le parfum de pouvoir réagir durant la polymérisation radicalaire (présence d'alcènes dans les molécules de parfum : entités réactives par polymérisation radicalaire). Afin de savoir si cela a été effectivement le cas durant nos expérimentations, une évaluation de la quantité de parfum présent dans l'échantillon après polymérisation a été réalisée⁵. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 6-13.

⁵ Le protocole a été décrit dans le Chapitre 2. Il s'agit d'extraire tout le parfum de l'échantillon à l'éthanol pour ensuite injecter cette phase éthanol en GC sur phase apolaire et regarder quelles molécules sont présentes et à quels pourcentages.

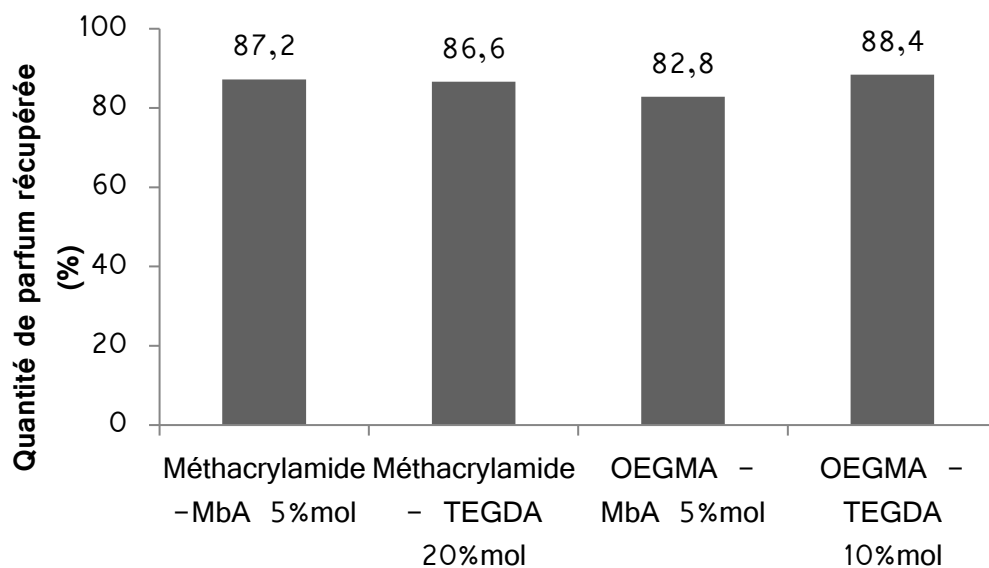


Figure 6-13 : Graphique représentant la quantité totale de parfum présent dans l'échantillon après la polymérisation.

Comme il est visible sur la Figure 6-13, le parfum se retrouve à plus de 80% dans l'échantillon. Cependant, comme pour aucun des quatre échantillons étudiés le parfum n'atteint 100%, cela signifie que certaines molécules ont pu interférer avec la polymérisation. Afin d'avoir une idée des molécules ayant potentiellement réagi durant la polymérisation, le parfum a été analysé molécule par molécule. La proportion de chaque molécule dans le parfum récupéré est tracée sur le graphique de la Figure 6-14.

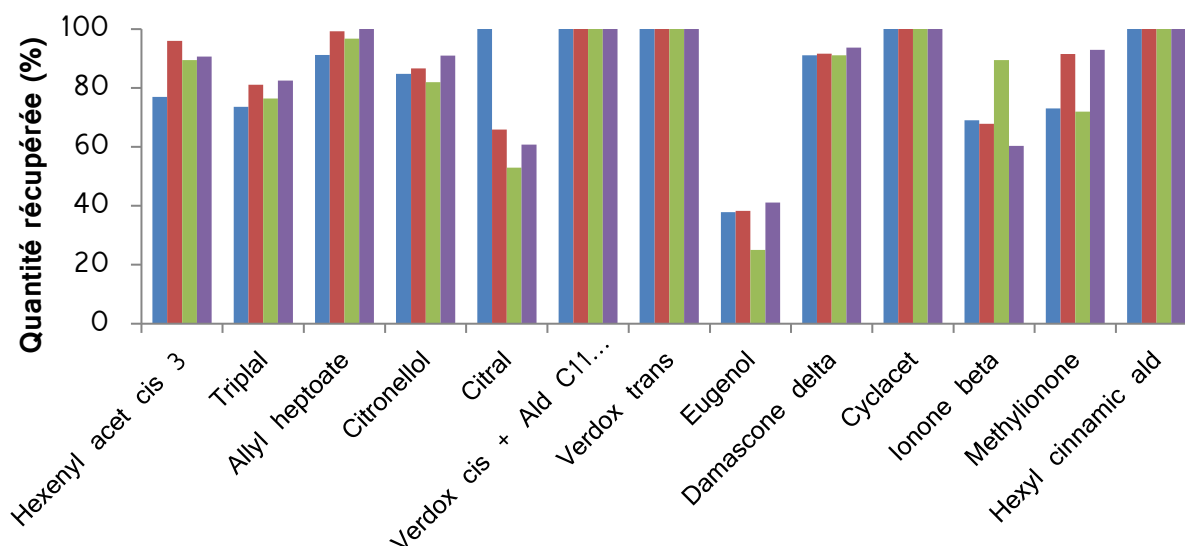


Figure 6-14 : Graphique représentant la quantité totale de parfum présent dans l'échantillon après la polymérisation par molécules. ■ Capsules formulées avec du Méthacrylamide et MbA à 5%mol ■ Capsules formulées avec du Méthacrylamide et de TEGDA à 20%mol ■

Capsules formulées avec de l'OEGMA₃₆₀ et du MbA à 5%_{mol} ■ *Capsules formulées avec de l'OEGMA₃₆₀ et du TEGDA à 10%_{mol}*

Quelques molécules ont été récupérées à 100% comme la molécule de Verdox, l'aldéhyde C11 undécylenique, le cyclacet, l'hexylcinnamique aldéhyde. D'autres molécules telles que la damascone delta et l'allyl heptoate sont toujours présentes à des pourcentages au-dessus de 90%. Si l'on prend en compte les incertitudes de manipulations et le fait que les analyses n'ont été réalisées qu'une seule fois, cela peut être considéré comme une récupération quasi totale de ces molécules. La molécule qui a subi la diminution la plus remarquable est l'eugenol, elle n'a jamais été récupérée à plus de 40%. Cette molécule possède un LogP de 2,40 qui est un des plus faibles de toutes les molécules de ce parfum. De plus, il est bien inférieur au LogP moyen du parfum qui est de 3,52. Cette molécule pourrait donc avoir tendance à diffuser dans la phase aqueuse où elle pourrait interférer avec la polymérisation et s'intégrer dans la chaîne polymère en croissance. Deux autres molécules pourraient être considérées comme interférentes avec la polymérisation d'après la Figure 6-14, la ionone beta et le citral. Ces molécules ne sont récupérées respectivement qu'à des pourcentages inférieurs à 60% et 50%. Avec cette technique de mesure, nous ne pouvons pas savoir si les molécules se sont dégradées, ont inhibé la polymérisation ou encore se sont intégrés dans la chaîne polymère.

Ainsi, d'après ces analyses, une première conclusion a pu être tirée : afin de ne pas avoir d'interférence des molécules de parfumerie dans le procédé de polymérisation de notre technologie, il faudrait que les parfums encapsulés possèdent un LogP élevé.

Cependant, aucune valeur critique n'a pu être déterminée car ce critère est insuffisant. Il faut aussi prendre en compte les affinités des molécules de parfum avec les interfaces eau-huile (Figure 6-15). En effet pour un même LogP relativement faible (2,3 ou 3) certaines molécules sont retrouvées à des teneurs très élevées. Une inspection des molécules (cf Annexes) semble plutôt indiquer que les molécules ayant le plus de probabilité d'interférer sont celles présentant à la fois un $\text{LogP} \leq 3$ et une possible activité interfaciale (groupement alcool). Notons également que, malgré quelques différences, de façon générale la nature de la capsule a peu d'influence puisque les points issus d'une même molécule encapsulée sont regroupés.

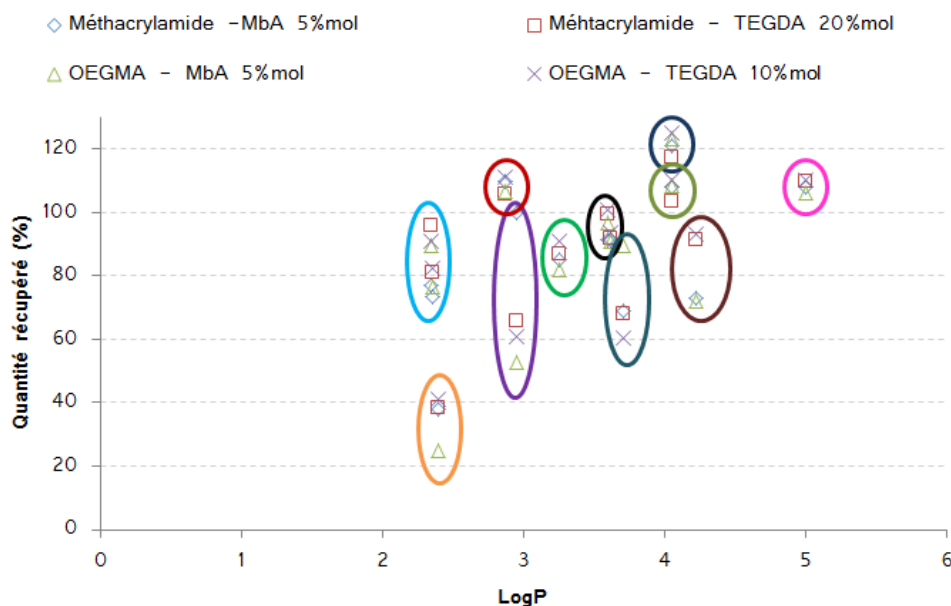


Figure 6-15 : Graphique représentant la quantité récupérée de parfum en fonction du LogP des molécules considérées ○ Eugénol, ○ Hexenyl acetate et Triplal, ○ Citral, ○ Cyclacet, ○ Citronellol, ○ Damscone Delta et Allyl Heptoate, ○ Ionone beta, ○ Verdox cis et Aldéhyde C11 undecylenique, ○ Verdox Trans, ○ Methylionone, ○ Hexyl cinnamique aldéhyde.

III.1.2. Détermination du taux de parfum encapsulé dans les capsules

Comme le procédé n'est pas encore optimisé, nous considérons que quasiment toutes les molécules comprises dans le parfum n'ont pas réagi pas avec le procédé, il est donc intéressant de déterminer la quantité de parfum encapsulé par notre procédé dans chaque système considéré. Pour cela, il est nécessaire de quantifier la proportion du parfum non encapsulé de l'échantillon pour en déduire celui encapsulé⁶.

Tout d'abord, l'étude a été réalisée pour les deux capsules synthétisées à base de Méthacrylamide.

⁶ Le protocole de mesure est décrit dans le Chapitre 2. Extraction du parfum non encapsulé de l'échantillon grâce à une dilution des capsules dans du MIP (1/5 capsules/MIP), agitation au roll-on pendant 20 min. Récupération de la phase MIP, dilution à 5%_m dans l'éthanol pour injection sur GC non polaire.

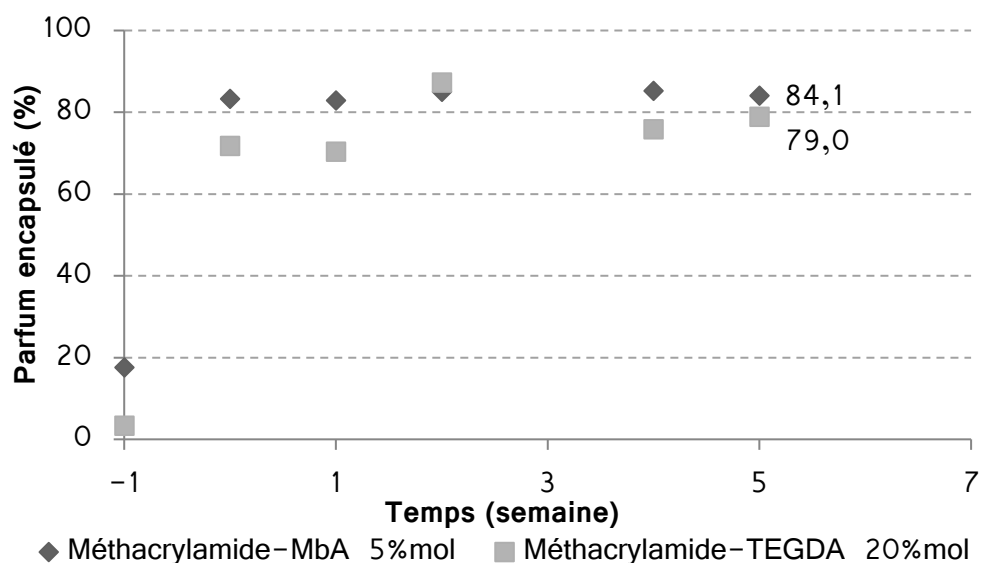


Figure 6-16 : Graphique représentant l'évolution du taux d'encapsulation des capsules synthétisées à base de Méthacrylamide au cours du temps de stockage en milieu fermé. Le point d'abscisse -1 représente le taux d'encapsulation de l'émulsion double avant polymérisation et le point d'abscisse 0 correspond au taux d'encapsulation en sortie de réacteur de polymérisation.

La première chose à noter sur la Figure 6-16 est que le taux d'encapsulation des émulsions doubles est très bas (inférieur à 20%). Cela veut dire que la dilution de l'émulsion double dans une grande quantité de MIP (sans précaution particulière) qui est un bon solvant du parfum, ainsi que l'agitation au roll-on a permis sa fuite dans la phase continue. De plus, il faut noter que s'il l'on considère que les émulsions doubles sont complètement perméables et les volumes respectifs des gouttelettes et de la phase continue après dilution, environ 90% du parfum aurait dû fuir des globules. Cependant, au vu des taux d'encapsulation en sortie du réacteur des deux systèmes de capsules considérés, les taux d'encapsulation des émulsions doubles non polymérisées ne sont pas représentatifs de la vraie quantité de parfum présente dans les capsules avant la polymérisation des différents systèmes (qui est au moins égale au taux le plus élevé des capsules). Si, maintenant l'intérêt se porte sur le taux d'encapsulation des capsules, il est visible que ceux-ci sont relativement hauts. De plus, ceux-ci sont stables au cours du temps (5 semaines). Et si l'on considère chaque molécule encapsulée, elles ont toutes le même comportement par rapport à l'encapsulation dans le temps. (Figure 6-17).

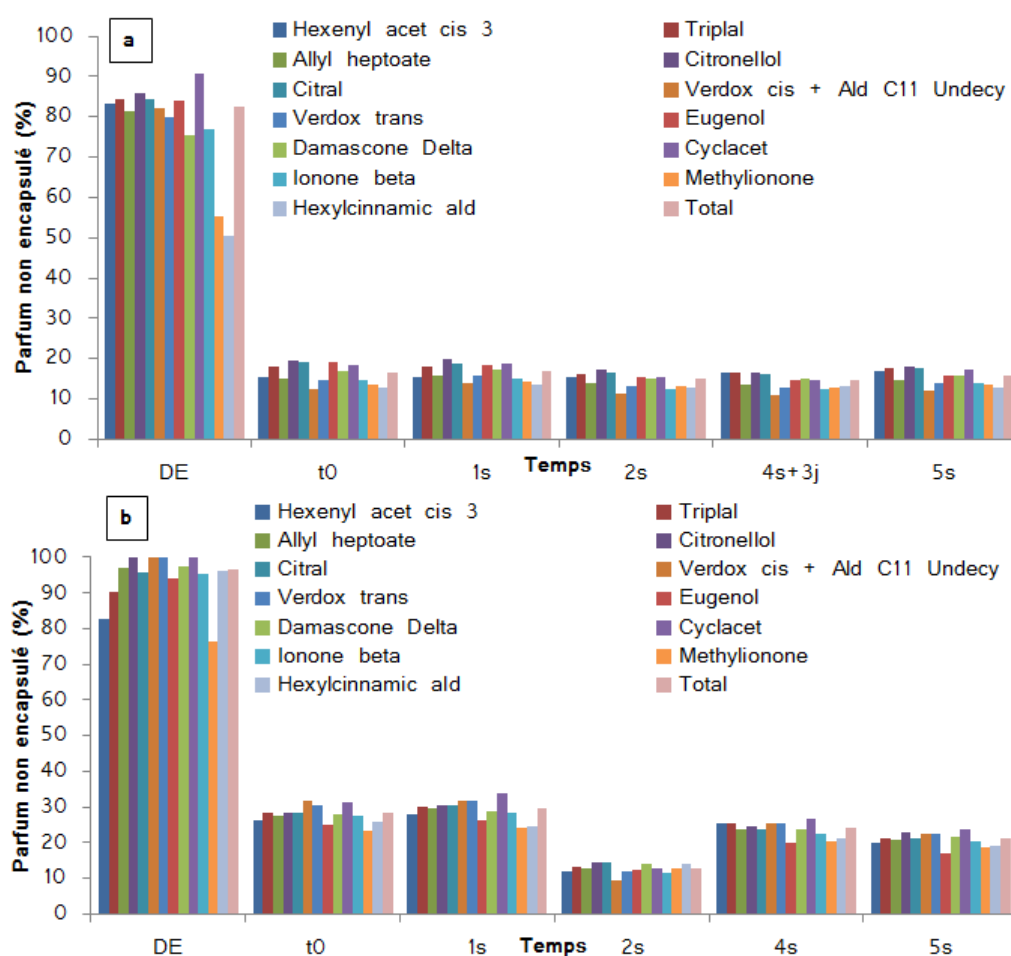


Figure 6-17 : Graphique représentant la quantité de parfum non encapsulé par molécules dans le temps pour les capsules à base de Méthacrylamide et de MbA à 5%_{mol} (a) et de Méthacrylamide et de TEGDA à 20%_{mol} (b). DE correspond à l'émulsion double ayant subi le même traitement d'extraction que les capsules, t0 représente les capsules en sortie de réacteur et s signifie semaine.

Cependant, il faut noter que le taux d'encapsulation des capsules formulées à base de Méthacrylamide et de MbA est plus important que pour les capsules formulées à base de Méthacrylamide et de TEGDA (84,1% de taux de parfum encapsulé sur les 5 semaines contre 76,9%). Cela est cohérent avec le fait que, comme montré dans les chapitres précédents, les capsules synthétisées à base de Méthacrylamide seul réticulent physiquement. Aussi quand un monomère difonctionnel est ajouté dans le milieu, une réticulation chimique s'ajoute à la réticulation physique. Mais dans le cas du MbA, la réticulation physique est plus importante. Les capsules sont, de ce fait, plus hermétiques que celles à base de TEGDA. Ainsi, il est possible de dire qu'en milieu fermé, les capsules à base de Méthacrylamide sont étanches.

La même étude a été réalisée sur les capsules synthétisées à base du monomère OEGMA₃₆₀ (Figure 6-18).

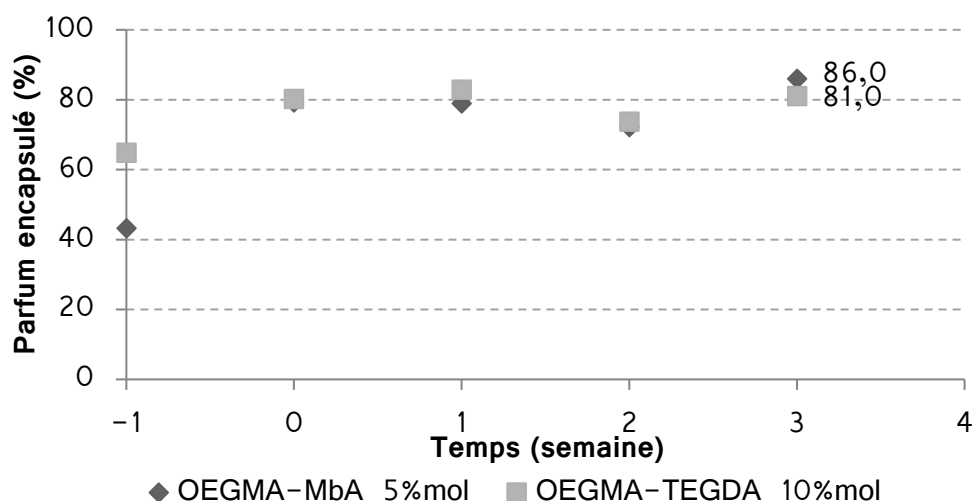


Figure 6-18 : Graphique représentant l'évolution du taux d'encapsulation des capsules synthétisées à base d'OEGMA₃₆₀ au cours du temps de stockage en milieu fermé. Le point d'abscisse -1 représente le taux d'encapsulation de l'émulsion double avant polymérisation et le point d'abscisse 0 correspond au taux d'encapsulation en sortie de réacteur de polymérisation.

Comme pour les capsules à base de Méthacrylamide, la première chose à noter est le fait que le taux d'encapsulation de la double émulsion est faible. Contrairement aux deux systèmes précédemment étudiés (3% pour le système Méthacrylamide-MbA et 17,6% pour le système Méthacrylamide-TEGDA), ceux-ci sont de 43% pour les émulsions doubles à base d'OEGMA₃₆₀-MbA et 64,9% pour celles à base d'OEGMA₃₆₀-TEGDA montrant que les émulsions sont moins propices aux échanges malgré une dilution comparable. Les différences peuvent venir du fait que, comme montré dans les chapitres précédents, le macromonomère a plus d'affinité pour l'interface eau-huile que le Méthacrylamide, cette affinité peut bloquer le passage des molécules de parfum et gêner leur migration dans le MIP. De plus pour chacun des monomères, l'utilisation du CL TEGDA augmente le taux d'encapsulation de l'émulsion double. Or, comme ce réticulant possède une affinité avec l'huile plus importante que le MbA de par sa valeur de LogP plus haute (0,34 pour le TEGDA contre -1,44 pour le MbA), l'explication est la même que pour le macromonomère. La deuxième chose à noter est la stabilité du taux d'encapsulation au cours du temps qui montre qu'en milieu fermé les capsules ne fuient pas. Aucune différence notable en termes de valeur du taux d'encapsulation de parfum ne peut être relevée pour ces deux systèmes de capsules. De même que pour les deux autres systèmes de capsules, il n'y a pas de différence notable en fonction de la molécule considérée (Figure 6-19).

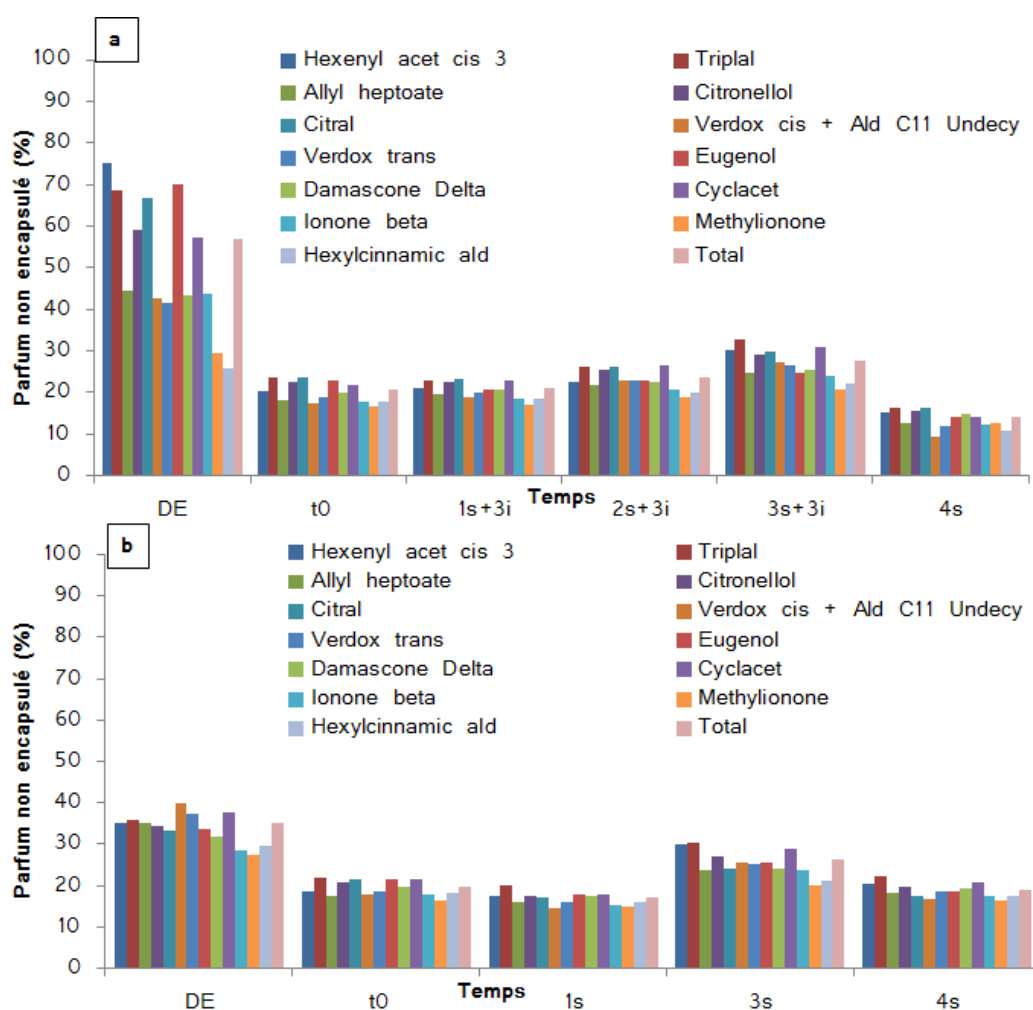


Figure 6-19 : Graphique représentant la quantité de parfum non encapsulé par molécules dans le temps pour les capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de MbA à 5%_{mol} (a) et d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA à 10%_{mol} (b). DE correspond à l'émulsion double avant mise en réacteur, t0 représente les capsules en sortie de réacteur et s représente semaine.

En conclusion, il est possible d'affirmer que toutes les capsules synthétisées présentent des taux d'encapsulation du parfum satisfaisants et qu'une fois synthétisées, l'étanchéité des capsules dans les conditions de l'expérience (quand elles sont stockées dans un milieu fermé, récipient muni d'un bouchon), est la même quelle que soit la molécule considérée (Figure 6-20). Cependant, il est intéressant de noter qu'un effet notable de la formulation est observé sur l'extraction du parfum quand le système n'est pas polymérisé (émulsion double).

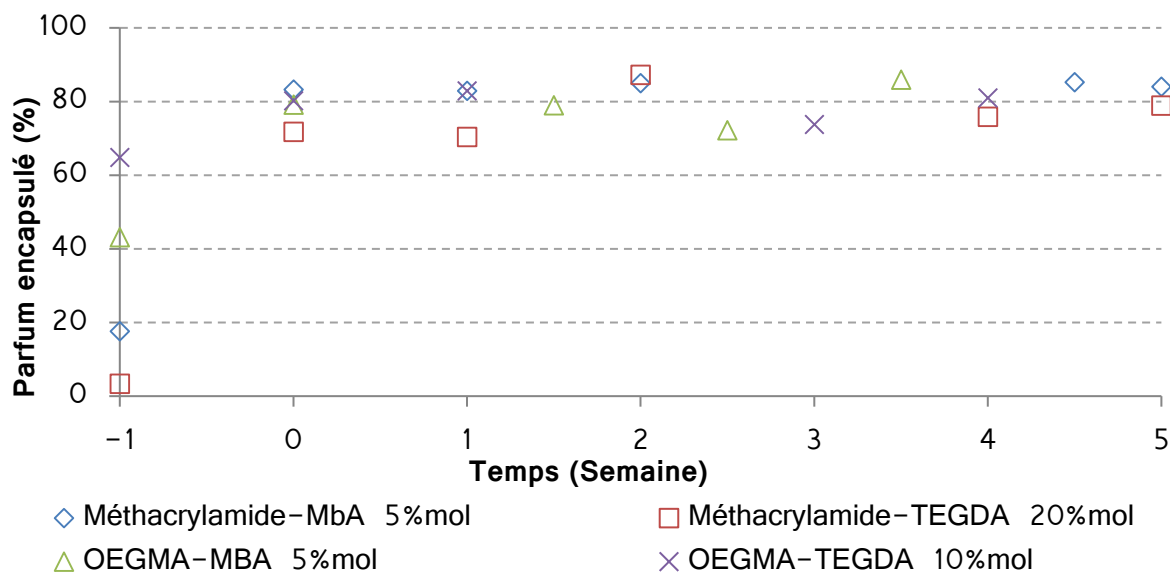


Figure 6-20 : Graphique représentant l'évolution du taux d'encapsulation des capsules synthétisées au cours du temps de stockage en milieu fermé. Le point d'abscisse -1 représente le taux d'encapsulation de l'émulsion double avant polymérisation et le point d'abscisse 0 correspond au taux d'encapsulation en sortie de réacteur de polymérisation.

III.2. Libération du parfum à l'état sec

Le cahier des charges du projet stipulait la volonté d'obtenir des capsules diffusives dans le temps à l'air libre. Pour tester cette propriété, les capsules ont été placées dans un milieu ouvert, à l'air libre à différentes températures : 20°C et 40°C.⁷

III.2.1. Libération du parfum à 20°C

La première étape de l'étude de la diffusivité massique des capsules a été de déterminer la cinétique d'évaporation des différents constituants des capsules un à un : l'eau, le MIP et le parfum. Cela a permis de savoir, une fois les expériences sur les capsules réalisées, si celles-ci ont un impact sur l'évaporation du parfum.

⁷ Le protocole de mesure de cette libération est décrit dans le Chapitre 2. Les capsules ont été placées dans une coupelle en aluminium dans une étuve régulée à la température souhaitée (20 ou 40°C) puis la masse de capsules présentes dans les échantillons a été mesurée au cours de temps.

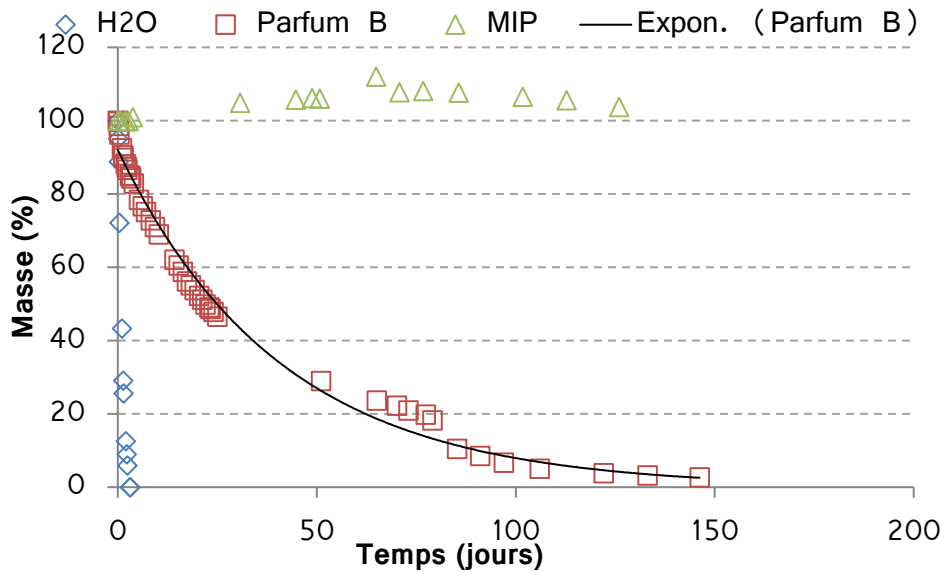


Figure 6-21 : Graphique représentant la perte de masse en eau, du MIP et du parfum B seuls en fonction du temps à l'air libre à 20°C.

En milieu ouvert et dans des conditions constantes d'humidité et de pression la perte de masse de l'eau peut être décrite par une exponentielle décroissante c'est-à-dire une vitesse d'évaporation proportionnelle à la quantité d'eau :

$$\frac{dm_E}{dt} = -Am_E(t) \quad (6-3)$$

Où m_E est la masse d'eau

Ainsi :

$$m_E(t) = 100e^{-t/\tau_1} \quad (6-4)$$

Où τ_1 caractérise l'évaporation, ici $\tau_1 = 1,53$ jours (durée au bout de laquelle la masse a diminué de $1/e$). L'eau est complètement évaporée au bout de 3 jours. La masse de MIP n'a quasiment pas évolué au bout de 4 mois, nous considérerons donc par la suite que le MIP ne s'évapore pas à 20°C.

Le parfum étant un mélange complexe, il est possible que son évolution soit plus compliquée, cependant une exponentielle décroissante donne également un accord raisonnable.

$$m_p(t) = 92e^{-t/\tau_2} \quad (6-5)$$

Dans ce cas $\tau_2 = 40$ jours et le parfum est quasiment totalement (97%) évaporé au bout de 150 jours à 20°C. Au vu de l'évolution de la masse du MIP à 20°C, il est considéré qu'elle reste constante tout au long de l'expérience.

Comme décrit précédemment, les capsules ont été mises dans une armoire thermostatée à 20°C et leurs masses ont été mesurées à intervalles réguliers afin de quantifier la diffusion du parfum (Figure 6-22). Le fait marquant de cette expérience est que, quelle que soit la capsule considérée, l'évolution de la masse a la même allure : une chute brutale de 100% à environ 60% en deux jours puis la perte de masse se ralentit mais ne stagne jamais. Cela se caractérise par le changement de pente observée aux alentours de 2-3 jours (flèche sur la Figure 6-22). La première perte peut correspondre à l'eau présente dans l'échantillon qui s'évapore en premier (point d'ébullition le plus bas) et la perte la plus lente peut correspondre à la perte progressive du parfum B dans le temps.

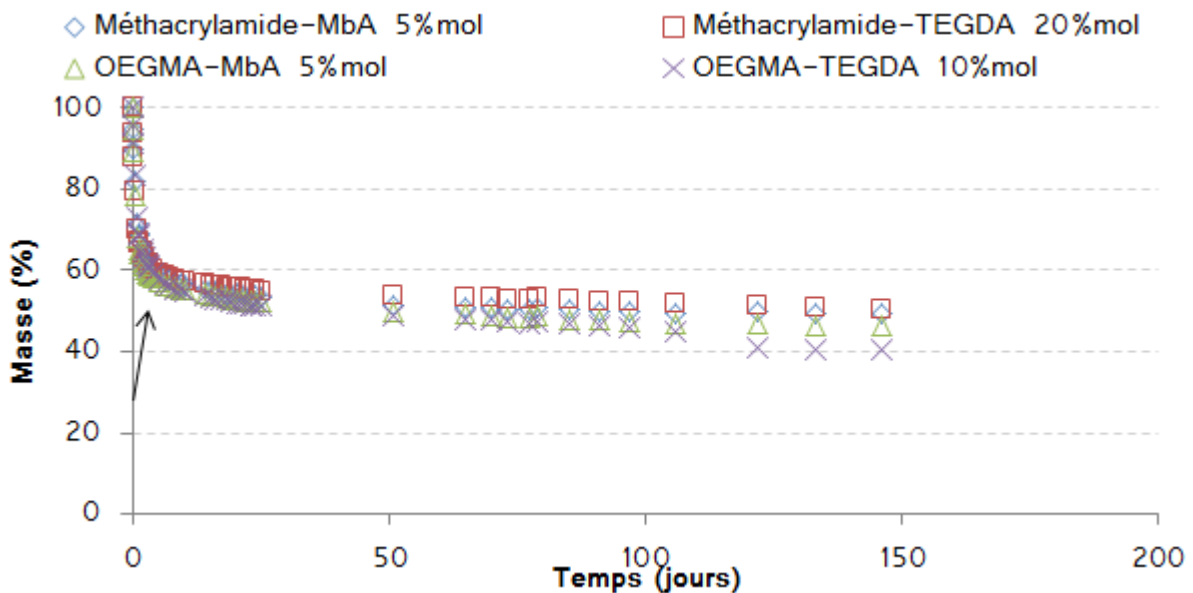


Figure 6-22 : Graphique représentant l'évolution de la masse des différentes capsules synthétisées au cours du temps placées dans une armoire thermostatée à 20°C. → Indication du changement de pente des courbes.

Sans aucun rempart à l'évaporation et sans interaction entre l'eau et le parfum, nous nous attendons à pouvoir décrire la perte de masse d'un mélange eau/parfum à l'aide des équations (6-4) et (6-5) pondérées par les fractions massiques initiales d'eau et de parfum. En se basant sur ce principe et afin de déterminer l'efficacité de nos capsules, la courbe théorique de l'évolution de la masse des capsules dans le temps a donc été tracée en prenant en compte l'évolution de chacun des

constituants en proportion de sa présence dans la composition de la capsule considérée (Figure 6-23).

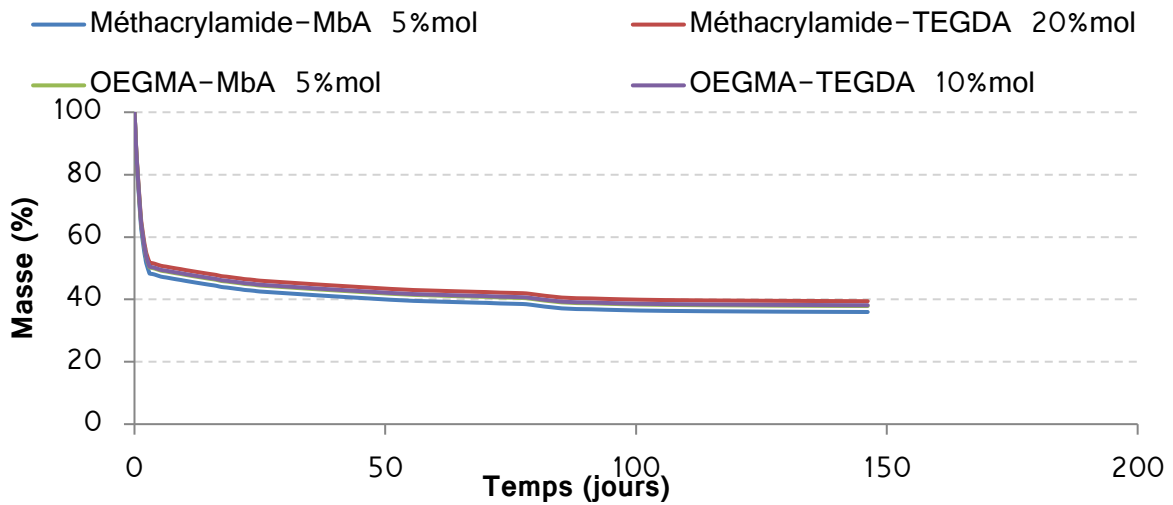


Figure 6-23 : Graphique représentant l'évolution théorique de la masse des capsules synthétisées au cours du temps placées dans une armoire thermostatée à 20°C.

L'évolution théorique ressemble à l'évolution expérimentale avec une première chute de masse abrupte. Cependant, dans le cas théorique, cette chute est plus abrupte et au bout de 146 jours, la masse est plus faible que la masse expérimentale démontrant que les capsules ont un effet de frein. Ainsi, afin d'avoir une vision plus globale de l'efficacité des capsules synthétisées, la différence (notée delta) entre les courbes expérimentales et théoriques (exprimées en pourcentage massique) a été tracée (Figure 6-24).

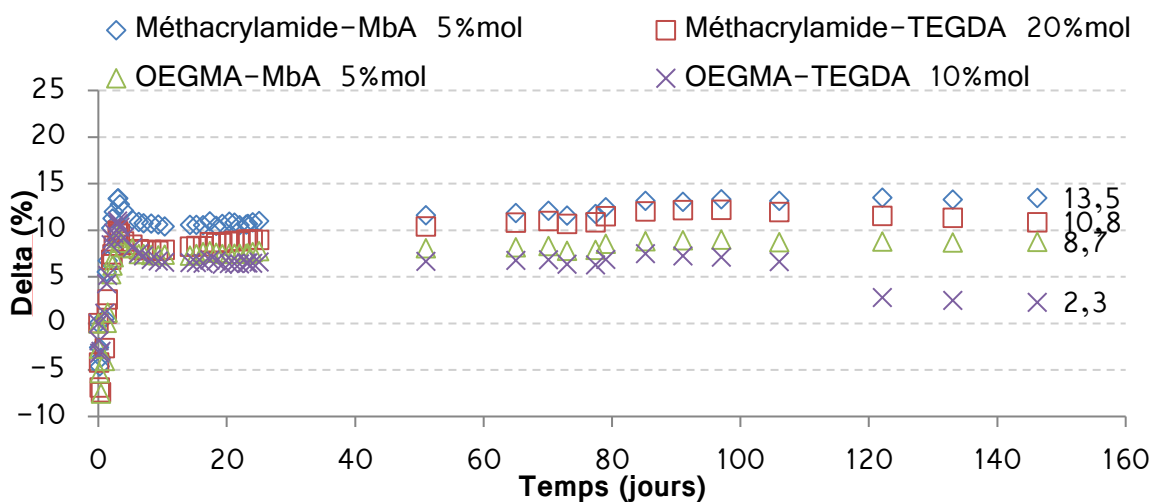


Figure 6-24 : Graphique représentant l'évolution de delta (perte de masse expérimentale - perte de masse calculée à partir des pertes individuelles des composants et de la composition)

des capsules) au cours du temps pour des capsules exposées à l'air libre dans une armoire thermostatée à 20°C.

La première chose à noter sur la Figure 6-24 est que sur les temps courts, inférieurs à 1 jour, les valeurs de delta sont négatives. Cela signifie que sur la première journée d'exposition à l'air à 20°C, la perte de masse des capsules est plus importante que celle calculée théoriquement et cela pour les quatre systèmes de capsules considérés. La seule explication qui peut être proposée est liée à l'aspect pâteux des capsules (et liquide des constituants isolés) qui induit une plus grande surface de contact. Pendant les deux journées suivantes, delta augmente jusqu'à un maximum obtenu à 3 jours d'expérience. Sur tout le reste de la durée de l'expérience, il est visible que delta augmente progressivement et lentement. Cela signifie qu'entre une semaine et cinq mois d'expérience, l'écart se creuse entre les valeurs expérimentales et théoriques. En d'autres termes, cela montre que sur des longues durées, les capsules synthétisées permettent de ralentir la diffusion du parfum dans l'air. Cependant, pour les capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA, il est visible que l'efficacité par rapport à la diffusion du parfum diminue après 100 jours. Il se pose alors la question de l'efficacité de ces capsules sur une durée très longue ...

De plus, il est visible que le choix du couple monomère/réticulant a un impact sur l'efficacité de la capsule considérée. En effet, les capsules les plus efficaces sont celles qui, comme montré dans le Chapitre 5, possèdent une réticulation chimique due au CL mais aussi une réticulation physique due au Méthacrylamide : les couples Méthacrylamide/MbA à 5%_{mol} et Méthacrylamide/TEGDA à 20%_{mol}. Le couple OEGMA₃₆₀/TEGDA à 10%_{mol} est le système le moins efficace. Or, dans le Chapitre 5, il a été montré que ces capsules devaient théoriquement posséder le réseau polymère le plus lâche, la distance entre les nœuds de réticulations est plus grande dans ce cas-là en raison des quatre unités PEG du CL entre les deux groupements acrylates dans le TEGDA par rapport au NH-CH₂-NH entre les deux groupements acrylamides dans le MbA. Afin de valider ces résultats, il faudrait refaire les expériences une seconde fois afin d'être sûr que les résultats pour ce système sont significatifs et les valeurs (2,3%) ne font pas partie de l'incertitude de l'expérience ...

Grâce aux valeurs de delta représentées sur la Figure 6-24 qui sont suffisamment significatives, il est possible de classer les 4 types de capsules, des capsules les moins diffusives aux capsules les plus diffusives à 20°C :

Méthacrylamide-Mba 5%_{mol} < Méthacrylamide-TEGDA 20%_{mol} < OEGMA-MbA 5%_{mol} < OEGMA-TEGDA 10%_{mol}.

III.2.2. Libération du parfum à 40°C

La même étude qu'à 20°C a été réalisée à 40°C afin de savoir dans un premier temps comment la température accélérât la diffusion du parfum à travers les capsules mais aussi et surtout pour savoir si la température avait un effet sur les capsules synthétisées (changement d'ordre d'efficacité).

Ainsi, comme précédemment, la première étape a été d'étudier l'évaporation de l'eau, du parfum et du MIP à 40°C à l'air libre dans une étuve.

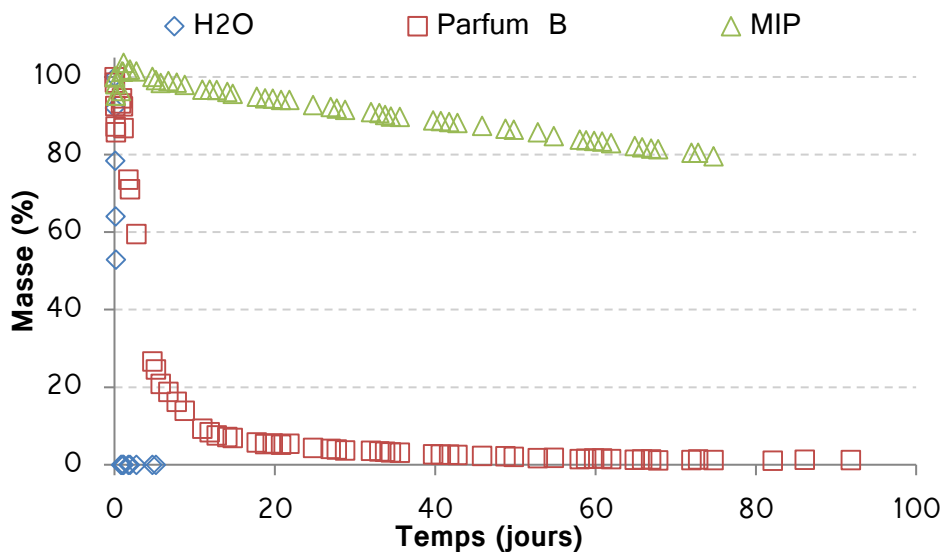


Figure 6-25 : Graphique représentant la perte de masse de l'eau, du MIP et du parfum B seuls en fonction du temps à l'air libre à 40°C.

Comme pour les courbes à 20°C, il a été possible, grâce à la Figure 6-25 et à une courbe de tendance, de déterminer l'équation d'évaporation de l'eau à 40°C (6-6):

$$y = -303,47x + 100 \quad (6-6)$$

$$R^2 = 0,9973$$

Si l'on compare les équations d'évaporation de l'eau à 20°C (6-3) et à 40°C (6-6) et les courbes d'évaporation à 20°C (Figure 6-21) et à 40°C (Figure 6-25), il est clairement visible que l'eau s'évapore beaucoup plus rapidement à 40°C (0,33 jours contre 3 jours à 20°C).

De même, le parfum B s'évapore beaucoup plus rapidement à 40°C qu'à 20°C comme cela était attendu. Si l'on se focalise sur un temps donné (50 jours d'exposition à l'air libre), l'échantillon à 20°C possèdera encore 29% de sa masse alors que celui mis dans l'étuve à 40°C en possèdera seulement 2% (Figure 6-25). Cependant, tous les composants du parfum ne sont pas affectés par la température de la même manière de par leurs températures d'ébullition différentes. En effet, l'évaporation du parfum ne peut plus être décrite par une monoexponentielle. Le MIP, lui, dont la masse était constante durant toute la durée de l'expérience à 20°C (supérieure à 100 jours), s'évapore lentement à 40°C (Figure 6-25).

Ensuite, l'évolution de la masse des quatre systèmes de capsules considérés a été étudiée au cours du temps quand celles-ci ont été placées à l'air libre dans une étuve à 40°C (Figure 6-26).

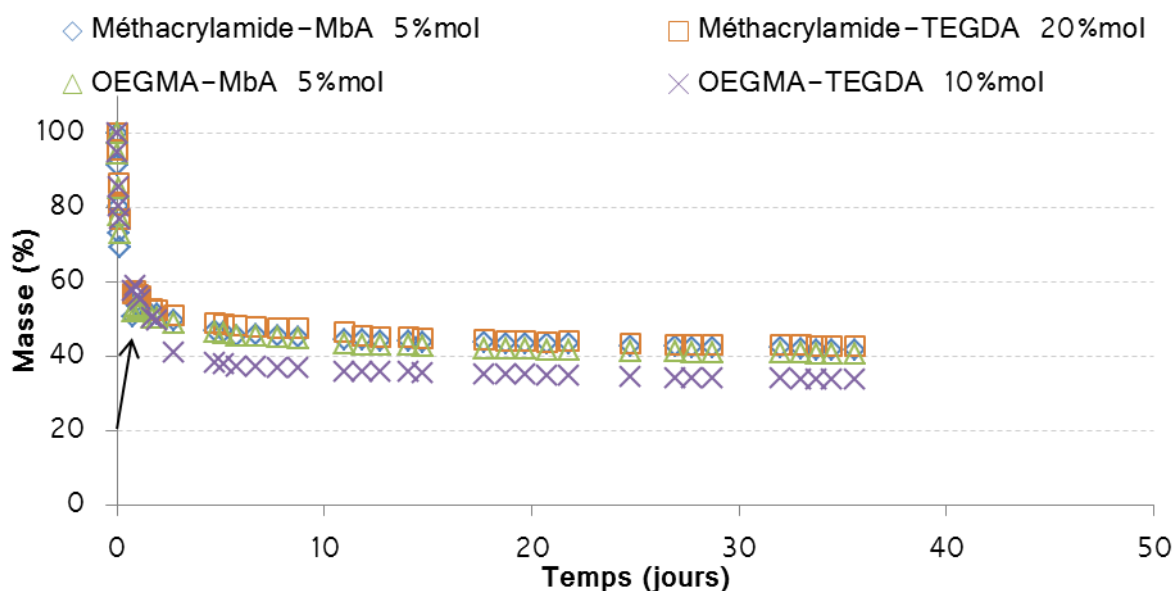


Figure 6-26 : Graphique représentant l'évolution de la masse des différentes capsules synthétisées au cours du temps placées dans une étuve à 40°C. → Indication du changement de pente des courbes.

L'expérience de cinétique de perte de masse des capsules lorsqu'elles sont mises à 40°C à l'air libre dans une étuve montre tout d'abord qu'elles réagissent toutes de la même façon à la température : une perte brutale d'environ 50% de leur masse en une journée puis une perte plus lente dans le temps qui commence au changement de pente des courbes (indiqué par la flèche sur la Figure 6-26) et qui dure jusqu'à la fin de l'expérience. La perte brutale peut provenir de la perte de l'eau de l'échantillon qui peut représenter jusqu'à 50% de la masse, et la seconde perte est probablement la perte du parfum et du MIP. Il faut noter que le comportement global

est le même qu'à 20°C. La seule différence est que la perte s'est accélérée à 40°C.

Comme précédemment, les courbes théoriques de perte de masse des capsules ont été tracées à 40°C (Figure 6-27) en se basant sur les courbes expérimentales des composants pris indépendamment.

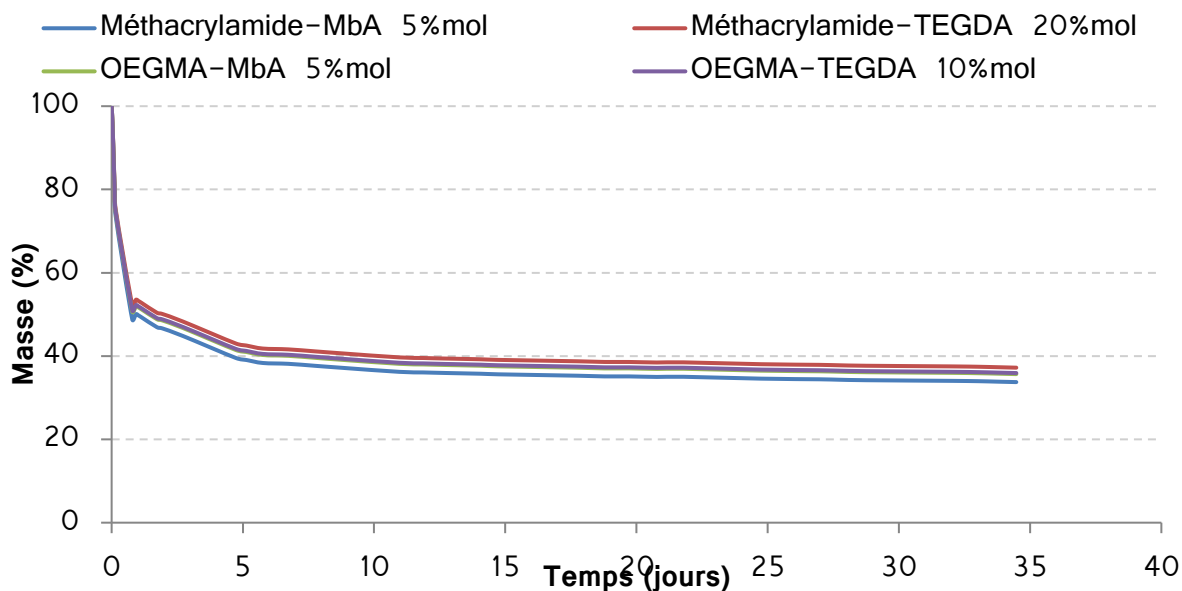


Figure 6-27 : Graphique représentant l'évolution théorique de la masse des capsules synthétisées au cours du temps placées dans une étuve à 40°C.

Comme pour les courbes à 20°C, la perte est abrupte au départ pour les courbes théoriques que pour les courbes expérimentales. Sur tout le reste de la durée de l'expérience, la perte est ralentie mais continue pour finir à une valeur plus basse que pour les courbes expérimentales.

Afin de mettre en évidence les différences entre les courbes expérimentales et théoriques ainsi que l'efficacité de nos capsules à 40°C, l'évolution de delta au cours du temps a été tracée (Figure 6-28).

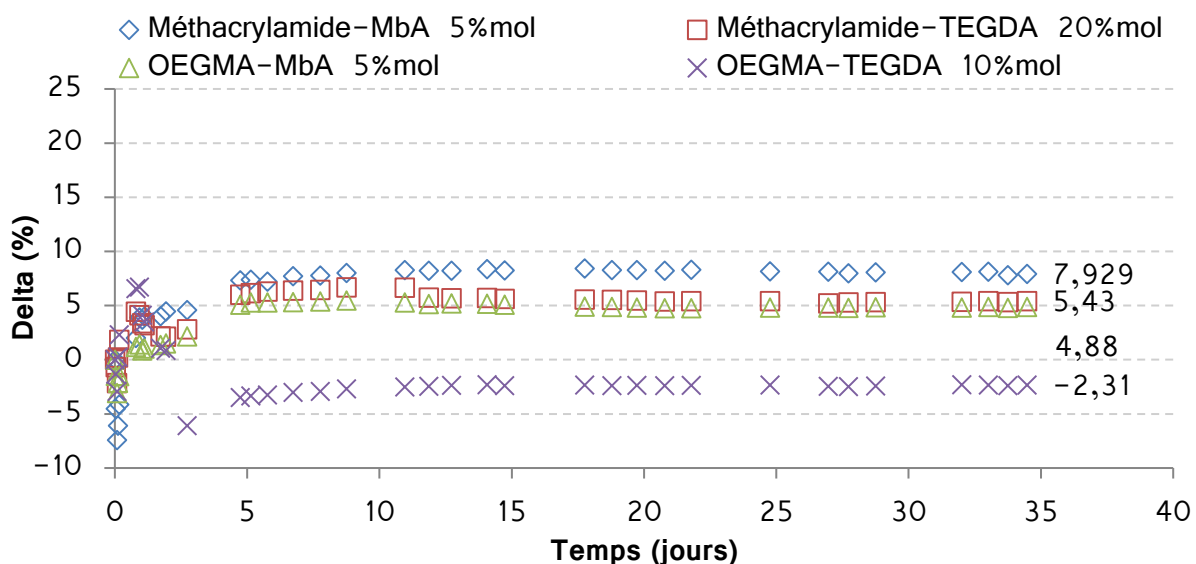


Figure 6-28 : Graphique représentant l'évolution de delta au cours du temps pour des capsules exposées à l'air libre dans une étuve à 40°C.

Tout d'abord, grâce à la Figure 6-28, il peut être conclu que l'évolution de delta à 40°C est qualitativement la même qu'à 20°C. De plus, l'ordre d'efficacité est le même qu'à 20°C. Cependant, plusieurs différences sont notables, tout d'abord pour les capsules formulées à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA à 10%_{mol}, la valeur reste négative tout au long de l'expérience. Cela signifie qu'à 40°C, ces capsules ne ralentissent pas la diffusion du parfum contrairement à 20°C. Une deuxième différence est le fait que les valeurs de delta à 40°C sont toujours inférieures aux valeurs de delta déterminées à 20°C. Cependant, il faut tout de même noter que les trois autres systèmes de capsules limitent la diffusion du parfum dans le temps malgré leur efficacité moindre par rapport à 20°C (environ deux fois plus faible). Cette baisse d'efficacité à 40°C par rapport à 20°C peut provenir d'une augmentation de la mobilité des chaînes pendantes de PEG issues des macromonomères lorsque la température augmente. Cela a pour conséquence de pouvoir laisser diffuser plus de molécules de parfum plus vite et donc une baisse de l'efficacité des capsules. De même que pour 20°C, afin de valider ces résultats, il faudrait refaire les expériences une seconde fois afin d'être sûr que pour le système OEGME/TEGDA la valeur de delta (-2,3) ne fait pas partie des incertitudes expérimentales ...

Ainsi, dans cette partie, il a pu être montré, grâce à des mesures de GC, que les capsules synthétisées comportaient environ 85% du parfum initialement présent dans l'échantillon. De plus, durant le stockage les capsules ne fuient pas, ce qui peut être un fait intéressant pour le stockage et pour l'application. Grâce à des mesures de masses des capsules dans le temps à 20°C et 40°C, il a été montré que,

suivant la formulation des capsules, celles-ci étaient plus ou moins efficaces par rapport à la diffusivité du parfum à l'air, les plus efficaces étant celles combinant réticulations chimique et physique. Finalement, il a été montré que la température réduisait l'efficacité de nos capsules et l'annihilait même pour les capsules formulées à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA à 10%_{mol}. L'ordre d'efficacité de nos capsules est donc le suivant :

- 1) Méthacrylamide-MbA à 5%_{mol}*
- 2) Méthacrylamide-TEGDA à 20%_{mol}*
- 3) OEGMA-MbA à 5%_{mol}*
- 4) OEGMA-TEGDA à 10%_{mol}*

IV. Etude des propriétés mécaniques des capsules


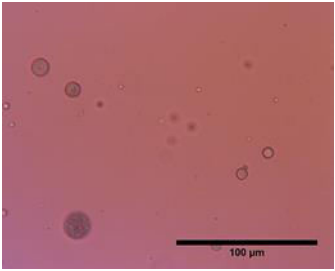

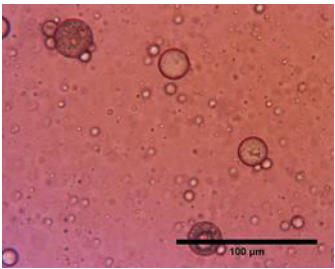
L'efficacité des capsules en terme de diffusion en milieu fermé et à l'air libre a été déterminée. Dans un deuxième temps, l'intérêt s'est porté sur la résistance mécanique des capsules synthétisées vis-à-vis du vide ou d'une compression. Pour cela, plusieurs tests ont été réalisés. Tout d'abord, les capsules ont été mises telles quelles sous vide primaire (10^{-3} Pa) sous une rampe à l'aide d'une pompe durant toute une nuit puis re-dispersées afin de mettre en évidence si celles-ci étaient intactes ou non. Un deuxième test a été de les écraser pour voir si cela pouvait provoquer leur rupture et/ou une éventuelle libération du parfum.

IV.1. Impact du vide sur les capsules

Comme expliqué précédemment, les capsules ont été mises sous vide pendant une nuit à 10^{-3} Pa. La masse des échantillons a été mesurée avant et après l'expérience afin de les comparer. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 6-4.

Chapitre 6 : Etude comparative des capsules obtenues

Tableau 6-4 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus après passage sous vide des capsules pendant 12h à 10^{-3} Pa.

Echantillon	Masse récupérée (%)	Eau présente dans l'échantillon de départ (%)	Observation au MO des capsules, après passage sous vide, re-dispersées dans l'eau
Méthacrylamide - MbA 5% _{mol}	55,2	49,5	
Méthacrylamide - TEGDA 20% _{mol}	59,3	46	
OEGMA - MbA 5% _{mol}	56,7	47,5	
OEGMA - TEGDA 10% _{mol}	56,9	47,3	

Il est possible de dire, grâce aux observations en microscopie optique présentées dans le Tableau 6-4, que toutes les capsules sont intactes après avoir été soumises au vide pendant 12 heures quand elles sont re-dispersées dans l'eau. Cela signifie, au vu des pourcentages des masses récupérées après l'expérience, que le vide a permis l'évaporation d'une grande partie probablement de l'eau présente dans les capsules (espèce présente dans les capsules possédant la température d'ébullition la

plus faible) mais ne les a pas détériorées ni cassées. La re-dispersion dans l'eau leur a, donc, permis de récupérer cette eau et a, aussi, permis leur visualisation.

Il peut alors être conclu que nos capsules sont résistantes sous un vide de 10^{-3} Pa et peuvent être re-dispersées et observées après récupération.

IV.2. Impact de la pression mécanique sur les capsules

Une autre propriété susceptible d'être intéressante pour notre étude est la résistance de nos capsules à la pression mécanique exercée soit par un pilon soit par le système décrit dans le chapitre 2. Cependant, les résultats obtenus avec ce dispositif sont en cours de traitement et ne seront donc pas exposés dans le manuscrit. Nous allons, donc, nous concentrer sur les résultats obtenus en écrasant nos capsules dans un mortier avec un pilon.

L'expérience consiste à mettre une certaine quantité de capsules dans un mortier, l'écraser avec un pilon, récupérer les capsules, les re-disperser dans l'eau pour analyse au MO et, enfin, les analyser en GC pour connaître le taux de parfum total de l'échantillon comme réalisé précédemment. Cette expérience est menée afin de déterminer si le fait d'exercer une pression sur les capsules permet de libérer du parfum et de savoir si après la libération il y a eu une possible ré-absorption.

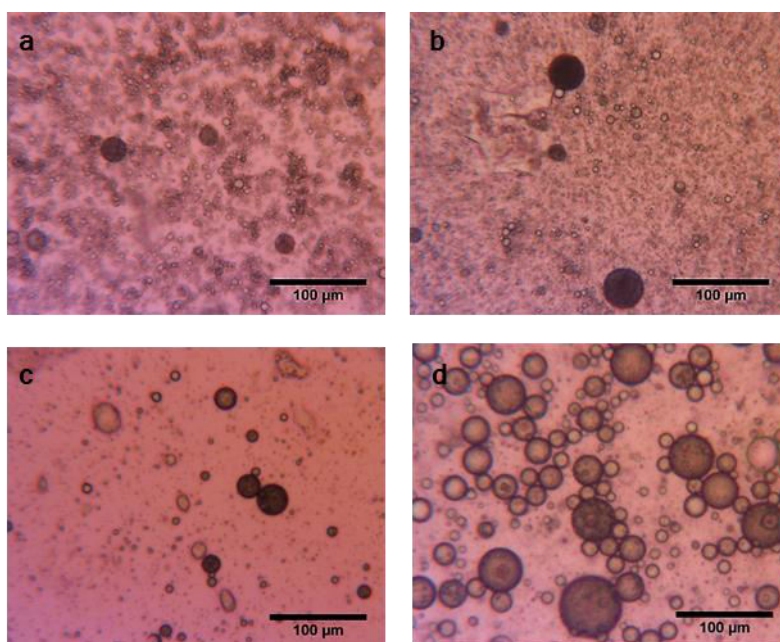


Figure 6-29 : Observation au microscope optique des capsules après écrasement au pilon (a) capsules à base de Méthacrylamide et de MbA à 5%_{mol} (b) capsules à base de Méthacrylamide et de TEGDA à 20%_{mol} (c) capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de MbA à 5%_{mol} et (d) capsules à base d'OEGMA₃₆₀ et de TEGDA à 10%_{mol}.

Comme il est visible sur la Figure 6-29, l'écrasement des capsules au pilon n'a pas permis de les casser car elles sont toutes intactes et sphériques sur les observations au MO. De plus, aucun morceau de capsules n'est discernable. Sur la Figure 6-30 sont résumés les résultats obtenus par analyses GC de la quantité total de parfum des capsules avant et après écrasement. Ainsi, il est clairement visible qu'après écrasement, la quantité de parfum globale est plus faible pour tous les systèmes de capsules sauf un. Cela signifie que quand nos capsules sont soumises à un écrasement, elles libèrent une partie du parfum qu'elles contiennent. En effet, durant l'expérimentation, dans tous les cas, un boost de parfum s'est produit (augmentation brutale de l'odeur dégagée par l'échantillon) lorsque la pression mécanique était appliquée sur les capsules. Cependant, il est possible que les capsules aient réabsorbé une partie du parfum libéré avant la récupération de celles-ci. Les seules capsules n'ayant pas ce comportement sont les capsules où le taux de réticulation est le plus élevé et, ainsi, le réseau le plus serré. Nous pensons donc que les capsules que nous avons synthétisées se comportent comme de petites éponges capables de se déformer et de reprendre leur forme initiale. En d'autres termes, de façon similaire à une éponge contenant de l'eau, qui libère l'eau qu'elle contient quand on appuie dessus, les capsules synthétisées sont gorgées d'eau et de parfum et quand elles subissent une pression mécanique, elles libèrent une partie du parfum qu'elles contiennent. De plus, quand la pression est relâchée, elles réabsorbent une partie ou tout le parfum.

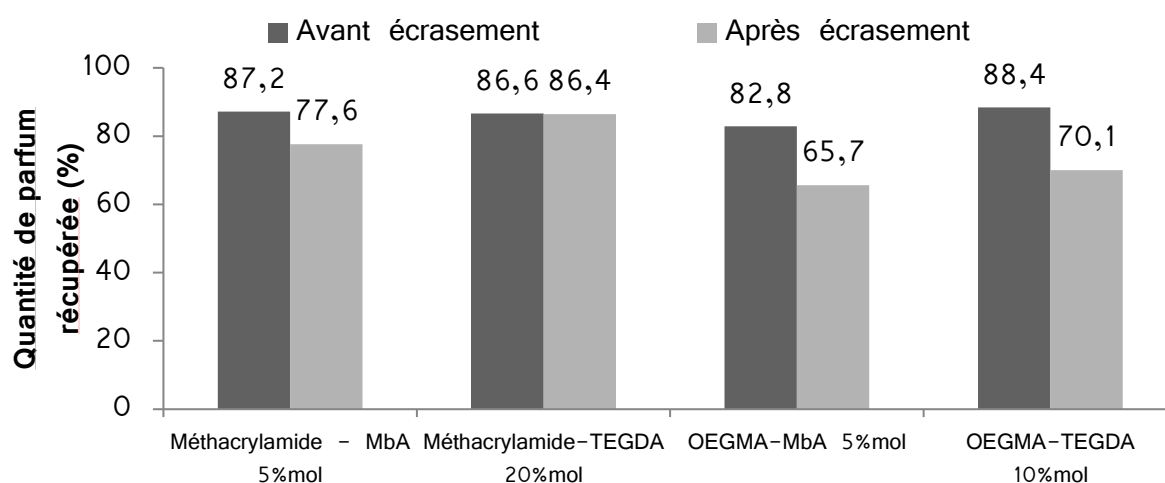


Figure 6-30 : Graphique représentant la quantité totale de parfum présent dans l'échantillon après la polymérisation avant et après écrasement au mortier.

Dans cette partie, il a pu être montré que tous les systèmes de capsules étaient résistants au vide (10^{-3} Pa) même si les capsules perdaient une partie de leur

eau. Finalement, il a été mis en évidence que les capsules que nous avons synthétisées présentaient un comportement similaire à une éponge dans le sens où ce sont des capsules diffusives qui peuvent, quand on les soumet à une pression mécanique, libérer une partie du parfum qu'elles contiennent. Ainsi, nos capsules en plus d'être diffusives sont aussi des capsules à libération provoquée.

V. Tests préliminaires dans les bases applicatives

Ce travail de thèse étant en collaboration avec l'entreprise TAKASAGO E.P.L, le côté applicatif est relativement important afin de savoir dans quel domaine elles pourront être utilisées.

Plusieurs types d'applications sont disponibles pour l'utilisation de capsules sur le marché de nos jours :

- Les applications en base aqueuse type détergence, lessive, savon, shampoing, déodorant aqueux, etc...
- Les applications en base huileuse type déodorant silicone, huile pour cheveux, etc...
- Les applications en base polymère type pellet (bille de PEG contenant du parfum pour utilisation en machine à laver).

Afin de savoir si l'une ou l'autre des applications est possible pour les capsules, des tests de fuite du parfum dans les bases doivent être réalisés. Les bases peuvent être des milieux agressifs pour les capsules car elles contiennent de fortes concentrations en tensioactifs, espèces qui peuvent induire la fuite du parfum encapsulé.

Les tests en base aqueuse (ici déodorant aqueux contenant des tensioactifs) ont été réalisés par TAKASAGO E.P.L avec leur propre méthodologie (Figure 6-31).⁸ Chronologiquement ces essais ont été réalisés avant que nous ayons mis au point la méthodologie de mesure du parfum non encapsulé avec le MIP. Dans le protocole suivi par TAKASAGO E.P.L, le MIP est remplacé par le pentane or celui-ci provoque l'extraction au moins partielle du parfum contenu à l'intérieur des capsules. Cependant, ces tests n'ont pas encore pu être reproduits avec le MIP. Les résultats présentés maintenant sont, donc, à prendre avec précaution, c'est-à-dire en ayant à l'esprit

⁸ Les capsules sont mises dans la base déodorante aqueuse à une concentration de 1%_m pendant 3 jours à 60°C. Ce mélange est ensuite extrait au pentane afin d'obtenir le parfum non encapsulé puis analysé en GC apolaire.

que le pentane extrait également une partie du parfum contenu dans les capsules qui n'a donc pas diffusé spontanément dans la base aqueuse.

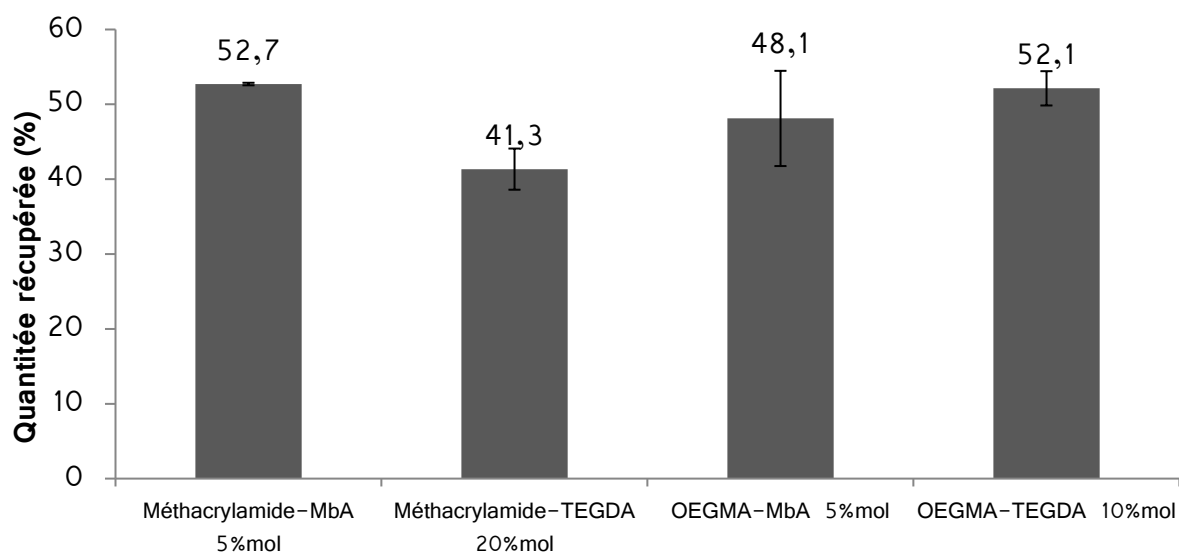


Figure 6-31 : Représentation graphique des résultats de la fuite du parfum dans la base déodorante aqueuse réalisée par Takasago par extraction au pentane en tenant compte de la quantité présente réellement dans nos capsules (Figure 6-13).

Les résultats présentés sur la Figure 6-31 montrent que pour chaque type de capsules étudiées, environ la moitié du parfum a fui dans la base durant ces trois jours à l'étuve à 60°C. Cependant, plusieurs remarques peuvent être faites. La première est que les capsules ayant le moins fui sont celles possédant la plus grande quantité de réticulant (capsule à base de Méthacrylamide et 20%_{mol} de TEGDA), soit le réseau le plus serré. La deuxième remarque à faire est que bien qu'une grande partie du parfum ait fui, la totalité n'a pas fui.

Concernant les bases huileuses, plusieurs ont été considérées. Tout d'abord, l'intérêt s'est porté sur l'huile pour cheveux (Figure 6-32).

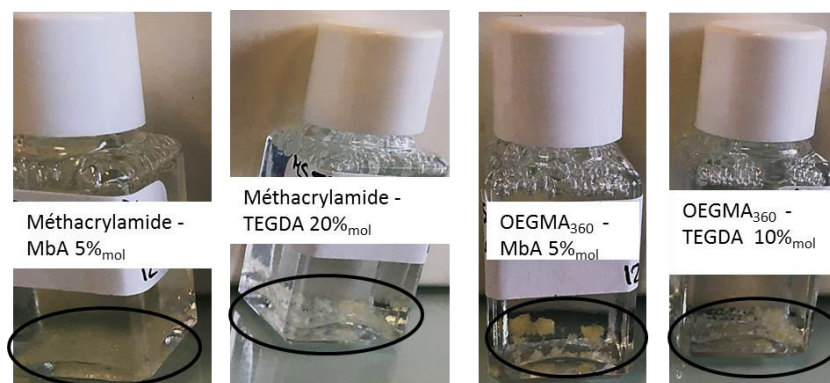


Figure 6-32 : Photographie des tests de redispersion des différentes capsules dans la base « huile pour cheveux ». Les ellipses noires sont des guides visuels pour les capsules dans la base.

Comme cela est illustré sur la Figure 6-32, les capsules précipitent dans la base « huile pour cheveux ». Cela va dans le sens de ce qui a été démontré dans le chapitre 5, les huiles sont des mauvais solvants des polymères formés, ainsi, les capsules précipitent. La même chose a été observée pour la deuxième base huileuse considérée : base déodorante silicone (Figure 6-33).

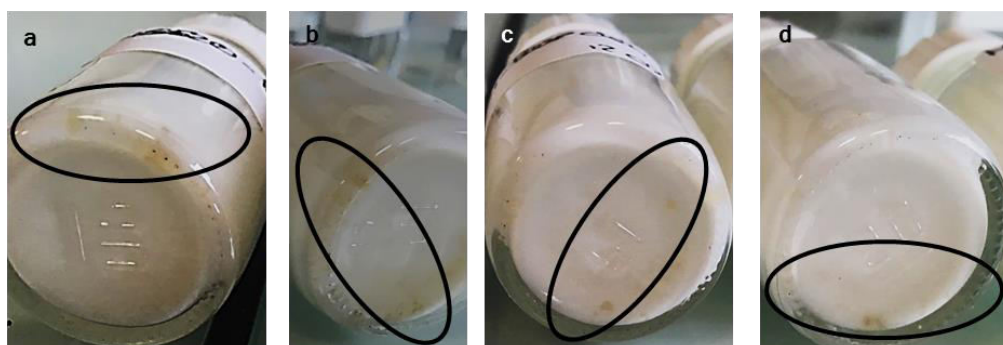


Figure 6-33 : Photographie des tests de redispersions des différentes capsules dans la base déodorant silicone (a) capsules à base de Méthacrylamide et de MbA à 5%_{mol} (b) capsules à base de Méthacrylamide et de TEGDA à 20%_{mol} (c) capsules à base d'OEGMA360 et de MbA à 5%_{mol} et (d) capsules à base d'OEGMA360 et de TEGDA à 10%_{mol}.

Finalement, la dernière application testée est l'application de « plaquettes » de PEG dits pellets. Pour se faire, les capsules sont introduites à chaud dans un mélange de deux PEG différents puis étalées, séchées et fragmentées pour donner des morceaux assez grossiers de PEG comprenant les capsules (Figure 6-34).

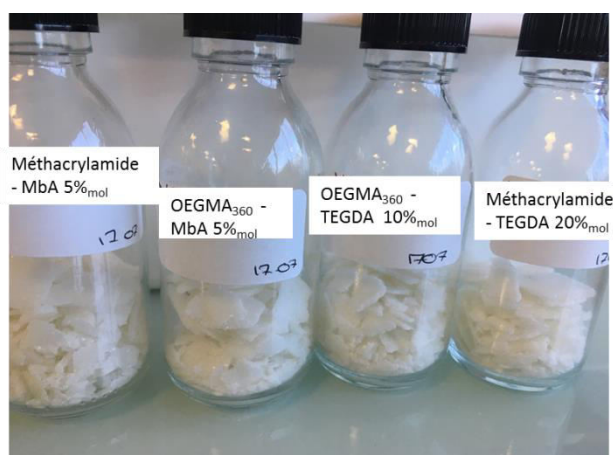


Figure 6-34 : Photographie de l'incorporation des différentes capsules dans la base PEG.

Les capsules s'étant bien re-dispersées dans la base PEG à chaud, il a été possible de faire des pellets comme le montre la Figure 6-34. Ainsi, des premiers tests en machine à laver ont été réalisés afin de pouvoir évaluer la performance olfactive des capsules synthétisées. Les supports ayant été lavés sont des gants de toilettes en coton ainsi que des serviettes en coton. Pour cela, un cycle de 30 min à 40°C avec un essorage à 900 tours/min a été utilisé.

La performance olfactive des capsules a été étudiée au cours du temps. Les résultats sont résumés dans le Tableau 6-5. La méthodologie pour évaluer la performance est la suivante : le support est senti tel quel, il est ensuite frotter entre les deux mains et senti à nouveau pour évaluer si du parfum a été libéré (perception d'un pic de parfum). Les supports sont stockés sur un étendoir dans une pièce à 20°C.

Tableau 6-5 : Tableau récapitulatif des performances olfactives après lavage des capsules synthétisées. t0: 1 jour après le lavage pour laisser le temps au support de sécher. Avt F: Avant frottement. Ap F: Après frottement. Toutes les notes données sont sur une échelle de 5, 5 étant l'odeur la plus forte

Capsules considérées	Méthacrylamide - MbA 5% _{mol}		Méthacrylamide - TEGDA 20% _{mol}		OEGMA ₃₆₀ - MbA 5% _{mol}		OEGMA ₃₆₀ - TEGDA 10% _{mol}	
	Avt F	Ap F	Avt F	Ap F	Avt F	Ap F	Avt F	Ap F
t0	0	0	0	0,1	0	1,5	0	0
t0 + 1j	0	0,25	0	0	0	0,5	0	0,25
t0 + 3,5 semaines	0	1	0	0,5	0	1,5	0	0,5

Les tests montrent qu'après 3,5 semaines passées sur le support, les capsules possèdent encore du parfum (Tableau 6-5). Cette intensité assez faible peut être le résultat de plusieurs phénomènes différents : tout d'abord le lavage ou les cycles

d'essorage ont pu faire fuir le parfum des capsules, les capsules ont pu mal se déposer sur le support ou les capsules ont pu être plastifiées par la matrice PEG utilisée pour faire les pellets. Ce phénomène pourrait bloquer la libération du parfum encore contenu dans les capsules. Cependant pour mieux comprendre il faudrait déterminer l'efficacité de la déposition de nos capsules sur les supports durant le cycle de lavage et de l'effet de l'essorage. Ainsi, Les résultats résumés dans le Tableau 6-5 sont à prendre avec précaution car ce sont des résultats préliminaires et des études plus poussées sont à faire par rapport à l'efficacité olfactive des capsules. Nos capsules, ayant une morphologie d'éponge, il serait intéressant de refaire cette expérience en faisant varier la vitesse d'essorage afin de voir si cela a un effet sur les performances olfactives.

Cette partie a donc permis de faire une étude préliminaire sur les possibilités d'applications des capsules synthétisées. Tout d'abord, l'application en base huileuse pure ne sera pas possible si l'application requiert une bonne dispersion des capsules à cause du caractère hydrophile des polymères utilisés. Deuxièmement, l'évaluation de la fuite des capsules dans des bases aqueuses utilisant la méthodologie d'extraction du parfum non encapsulé (utilisation du MIP plutôt que du pentane) développée pendant la thèse doit être réalisée. Finalement, l'utilisation des capsules synthétisées dans une application Pellet est prometteuse mais un certain nombre de phénomènes doivent être compris comme la possible plastification des capsules par le PEG. Ensuite la formulation du parfum avec des molécules plus volatiles pourra être adaptée pour permettre une diffusion plus rapide etc...

VI. Conclusion

Le système d'émulsions doubles mis au point durant la thèse est celui d'une émulsion composée de **75%_m** de globules stabilisés grâce à **10%_m de PGPR**. Ces globules sont eux même composés de **20%_m de gouttelettes** et **7,5%_m** de tensioactif hydrophile (Tergitol 15-S-12). Le parfum étudié est le **parfum B**.

De plus, grâce à différentes études, le choix s'est porté sur quatre systèmes de capsules intéressants :

- Système Méthacrylamide/MbA avec 5%_{mol} de réticulant.
- Système Méthacrylamide/TEGDA avec 20%_{mol} de réticulant.
- Système OEGMA₃₆₀/MbA avec 5%_{mol} de réticulant.
- Système OEGMA₃₆₀/TEGDA avec 10%_{mol} de réticulant.

Ce chapitre avait pour but de mener une étude de compréhension des capsules choisies et de mettre en évidence les différences de propriétés obtenues en faisant varier la formulation des capsules synthétisées.

Tout d'abord, un fait non négligeable de notre étude a été la non re-dispersion des capsules dans le milieu continu des émulsions. Le MIP, est bien toujours présent dans les échantillons de capsules polymérisées mais se situe entre les capsules dans des chemins « préférentiels ». Des observations au cryo-MEB ont mis en évidence que les capsules à bases de Méthacrylamide, grâce à la combinaison d'une réticulation physique et chimique, sont moins sensibles au vide que les capsules à base d'OEGMA₃₆₀. Dans le même sens, nous avons pu montrer que les quelques agrégats présents dans les re-dispersions des capsules dans l'eau sont plus ou moins faciles à casser suivant les systèmes étudiés. Encore une fois, ce sont les systèmes à base de Méthacrylamide qui sont les plus résistants probablement en raison de l'existence de liaisons H entre les capsules.

Grâce à des analyses par GC, nous avons pu mettre en lumière que nos capsules contenaient environ 85%_m du parfum initialement incorporé dans la formulation. Cela est un résultat encourageant dans le sens où cela signifie qu'il n'y a pas beaucoup d'échange avant et pendant la polymérisation entre le parfum et le milieu continu de l'émulsion double. De plus, une étude dans le temps a permis de montrer que durant le stockage en milieu fermé, nos capsules ne fuient pas. Cela est un avantage important pour le stockage après fabrication. De la même façon, une étude de la diffusion des capsules dans le temps à l'air à 20°C et 40°C a permis de pouvoir

classer nos systèmes de capsules grâce à leur efficacité en terme de rétention du parfum :

- 1) Méthacrylamide-MbA à 5%_{mol}
- 2) Méthacrylamide-TEGDA à 20%_{mol}
- 3) OEGMA-MbA à 5%_{mol}
- 4) OEGMA-TEGDA à 10%_{mol}

Enfin, grâce à une étude des propriétés mécaniques de nos capsules, nous avons pu mettre en lumière qu'en plus d'être diffusives, celles-ci pouvaient être aussi, de par leur structure, des capsules libérant le parfum sous l'action de la pression telle une éponge qui se « comprime » et libère le parfum quand on appuie dessus.

Finalement, des tests préliminaires d'utilisation des capsules ont pu montrer que nos capsules ne peuvent pas être utilisées en milieu huileux mais plutôt en milieu aqueux et plus particulièrement dans des pellets de PEG pour lesquels les premiers résultats en termes d'efficacité olfactive sont prometteurs.

VII. Références

- [1] K. Sing, « The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 187, p. 3–9, 2001.



Conclusion Générale



Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'entreprise avec laquelle ce travail de thèse a été réalisé, Takasago E.P.L, nous avait demandé des capsules de parfum respectant un cahier des charges bien précis :

- Capsules dont la taille est inférieure à 60 μm .
- Pas d'interaction entre les molécules de parfumerie et la polymérisation.
- Robustesse de la stratégie vis-à-vis du parfum.
- Utilisation de réactifs non CMR.
- Encapsulation de 25%_m de parfum.
- Stabilité au pH entre 2 et 9.
- Stabilité à la température entre 0 et 60°C.

Ainsi, en combinant la science des émulsions et des parfums, la formulation et la polymérisation radicalaire en solution aqueuse, il a été possible durant ce travail de thèse de mettre au point une technologie d'encapsulation innovante : l'encapsulation d'espèces lipophiles actives (le parfum) par des émulsions doubles polymérisées.

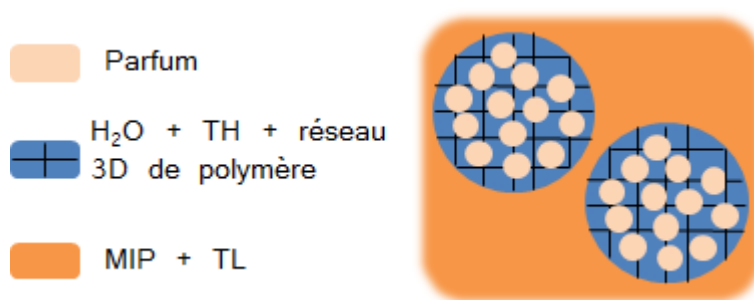


Figure 1 : Représentation schématique de notre nouvelle technologie d'encapsulation par émulsion double d'huile-dans-eau-dans-huile.

Pour cela, l'étude des émulsions simples directe (huile-dans-eau) et inverses (eau-dans-huile) a été essentielle. Celle-ci a permis de sélectionner un certain nombre de tensioactifs hydrophiles et lipophiles permettant l'obtention de gouttelettes d'émulsions directes d'environ 1 μm pouvant être encapsulées dans des globules d'émulsions inverses d'une dizaine de micromètres. En ce qui concerne le TL, un seul s'est révélé intéressant pour la formulation d'émulsions inverses à 75%_m de globules stabilisés par 10%_m de TL, il s'agit du **PGPR**. Pour les TH, deux se sont démarqués par rapport aux autres et ont donc été gardés : le **Tergitol 15-S-12** et le **Tween 20**. Ils ont permis la formulation d'une émulsion directe à 90%_m de gouttelettes. Ces conditions de formulation ont été gardées tout au long de l'étude. De plus, la formulation des émulsions inverses avec les monomères hydrophiles, sélectionnés pour leur innocuité, et leur polymérisation radicalaire a permis de révéler certaines propriétés qui pouvaient gêner la formulation telle que l'affinité pour l'interface de certains des

Conclusion Générale

monomères. En effet, il a fallu éliminer l'HEMA en raison de ses propriétés interfaciales et la MVK à cause de sa tendance à migrer dans la phase organique (solvant de parfumerie, le MIP). Cela a donc permis de conserver les monomères intéressants pour notre étude : l'OEGMA et le **Méthacrylamide**.

La deuxième étape, qui a aussi été la plus cruciale de ce travail, a été la formulation de l'émulsion double. Celle-ci a été réalisée avec les deux parfums (A et B) qui nous avaient été fournis par TAKASAGO E.P.L.. Pour se faire, des diagrammes de faisabilité ont été complétés afin de pouvoir choisir le ou les couples de tensioactifs hydrophile/lipophile adéquats. Ainsi, en faisant varier la quantité de gouttelettes à l'intérieur des globules d'émulsions inverses et la quantité de tensioactifs hydrophiles dans la phase aqueuse pour chaque couple, nous nous sommes aperçues que le couple **Tergitol 15-S-12/PGRP** permettait l'obtention d'une plus grande gamme de compositions. C'est donc celui-ci qui a été retenu pour le reste de l'étude.

Comme pour l'émulsion simple, des polymérisations des émulsions doubles avec les deux monomères choisis ont été réalisées afin de connaître le comportement de ces émulsions durant la polymérisation. En complétant ce travail par des études interfaciales, nous avons pu mettre en évidence que le premier parfum modèle A ne permettait d'obtenir que des conversions en monomère insuffisamment élevées car la concentration surfacique en TH pour ce parfum était relativement faible et cela permettait aux molécules du parfum de venir interférer ou inhiber la polymérisation. Cela nous a amené à énoncer des conditions sur le parfum à encapsuler : celui-ci ne doit pas posséder de molécules dont à la fois le LogP est trop bas (molécules qui ont une trop grande affinité pour l'eau) et qui possèdent une affinité pour l'interface eau-huile. L'encapsulation d'un troisième parfum modèle (voir Annexes), qui respecte ces critères a été possible montrant la robustesse de la formule après prise en compte de ces critères (Figure 2).

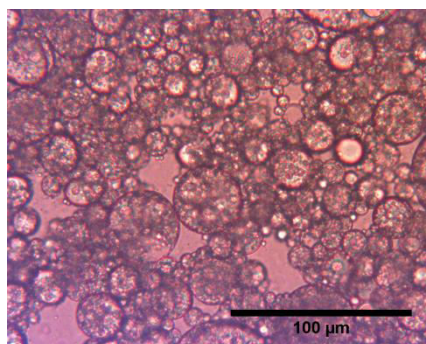


Figure 2 : Observation microscopique de l'émulsion double réalisée avec le troisième parfum modèle

Conclusion Générale

Cette stratégie a aussi permis de fixer la formulation de la double émulsion à l'origine des capsules composées d'un réseau 3D hydrophile grâce à l'ajout d'un agent de réticulation dans la phase aqueuse intermédiaire. La formulation retenue est donc : une émulsion double contenant **le parfum B** à **75%_m** de globules stabilisés grâce à **10%_m** de **PGPR**, eux-mêmes composés de **20%_m** de gouttelettes et comportant **7,5%_m** de **Tergitol 15-S-12** dans la phase aqueuse intermédiaire. Cela permet l'encapsulation de 15%_m de parfum dans l'échantillon final, pourcentage proche de celui requis dans le cahier des charges.

Afin d'élaborer les capsules, 4 couples monomère/réticulant ont été testés à des concentrations de CL différentes :

- Méthacrylamide/MbA.
- Méthacrylamide/TEGDA.
- OEGMA/MbA.
- OEGMA/TEGDA.

Ces 4 combinaisons permettent de déterminer l'importance de différentes fonctions chimiques et l'effet de l'utilisation d'un monomère ou d'un macromonomère. L'incorporation des CL dans le système a permis de fixer les concentrations en monomères accessibles. L'effet du procédé de polymérisation a également été examiné. Si la polymérisation se fait dans un réacteur avec une agitation mécanique plutôt que dans un ballon avec une agitation magnétique, il y a élimination du coagulat présent dans le cas du ballon, et en conséquence la conversion augmente. Après ce travail d'optimisation, le choix s'est fixé sur 4 systèmes de capsules :

- Méthacrylamide/MbA avec 5%_{mol} de CL.
- Méthacrylamide/TEGDA avec 20%_{mol} de CL.
- OEGMA/MbA avec 5%_{mol} de CL.
- OEGMA/TEGDA avec 10%_{mol} de CL.

Enfin, une étude comparative des capsules a pu être réalisée afin de connaître l'effet de la formulation sur leurs propriétés. En effet, nous avons pu montrer que les capsules à base de Méthacrylamide sont plus résistantes que les capsules à base d'OEGMA. Cela est dû au fait que le Méthacrylamide réticule physiquement^[1], ce qui, en plus de la réticulation chimique, conduit à des capsules plus « rigides ». Des mesures de taux d'encapsulation des capsules ont pu être réalisées grâce à l'aide de Takasago E.P.L. et il a pu être montré que le taux d'encapsulation final des capsules était relativement constant quelles que soient les capsules considérées,

Conclusion Générale

montrant que la polymérisation n'interférait pas avec l'encapsulation initiale. De plus, ce taux d'encapsulation ne varie pas dans le temps si les capsules sont maintenues dans un milieu fermé. Ceci est très intéressant pour le stockage des capsules après fabrication. La polymérisation de la phase intermédiaire apporte donc une très grande stabilité par rapport aux émulsions doubles qui deviennent perméables lorsqu'elles sont fortement diluées sans précaution et dont la perméabilité est fonction de la formulation. En effet, plus les monomères ont d'affinité avec l'interface, plus les émulsions doubles sont étanches. Les capsules polymérisées, étanches dans un récipient fermé, sont diffusives à l'air libre. Les propriétés de diffusion du parfum peuvent être modulées par le choix des monomères et par le choix et la concentration des agents réticulants. Les systèmes peuvent être classés selon leurs efficacités en terme de rétention du parfum : Méthacrylamide/MbA 5%_{mol} > Méthacrylamide/TEGDA 20%_{mol} > OEGMA/MbA 5%_{mol} > OEGMA/TEGDA 10%_{mol}. De façon générale et intuitivement, plus le réseau tridimensionnel est serré (densité totale de réticulation physique et chimique élevée) plus les cinétiques de diffusion du parfum à l'air libre sont lentes.

Finalement, des études préliminaires en vue d'appréhender les propriétés mécaniques des capsules ont pu être menées. Il en ressort que, sous compression, à cause du réseau tridimensionnel, les capsules se comportent comme des éponges capables de libérer du parfum à la demande sans perdre leur intégrité. En d'autres termes, les capsules combinent une étanchéité en milieu fermé et, en milieu ouvert à la fois une libération prolongée en raison de leur caractère diffusif et une libération provoquée lorsqu'une pression leur est appliquée.

A cause de la différence d'affinité entre le parfum encapsulé (lipophile) et le réseau tridimensionnel (hydrophile) le mode et la cinétique de libération des capsules sont très dépendants du milieu réceptif. Il serait donc très intéressant de comparer cette libération dans des milieux variés.

La formulation et la mise au point des capsules a permis d'élaborer des capsules dont la formule est robuste vis-à-vis de la variété de parfums à condition de respecter un critère simple sur les molécules à encapsuler. Ce travail de formulation et d'optimisation de la polymérisation représente une partie très conséquente du travail de thèse et la caractérisation des propriétés mécaniques ou de libération a été abordée sans pouvoir être suffisamment approfondie. Il serait donc très intéressant, de prolonger ce travail dans ce sens, à la fois pour la compréhension de ces nouveaux systèmes et pour développer des applications. Les capsules étant dispersibles en milieux aqueux, les applications dans ces milieux ou dans une huile en présence

Conclusion Générale

de tensioactifs seront privilégiées. Les tests préliminaires les plus prometteurs sont l'incorporation des capsules dans un milieu aqueux contenant du PEG et la formation de pellets. Ce système, pourrait en plus, apporter un déclenchement de la libération par une élévation de température.

Références

- [1] Y. Isobe, Y. Suito, S. Habaue, et Y. Okamoto, « Stereocontrol during the free-radical polymerization of methacrylamides in the presence of Lewis acids », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 41, n° 7, p. 1027–1033, 2003.



Annexes

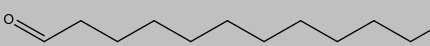
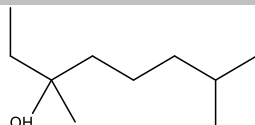
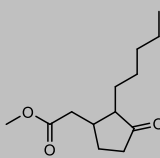
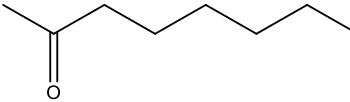
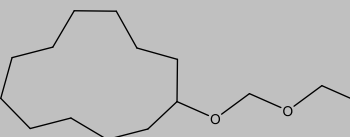
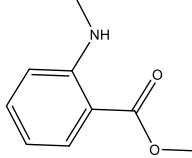
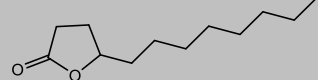
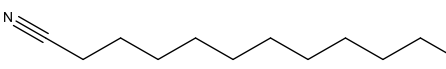

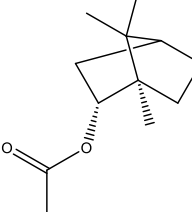


Annexes

Annexe 1 : Composition des parfums

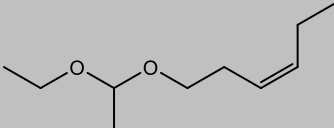
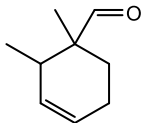
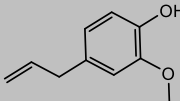
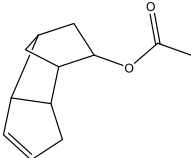
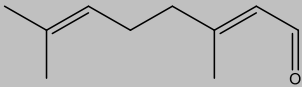
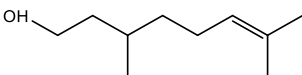
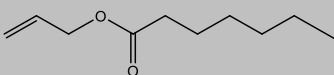
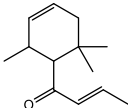
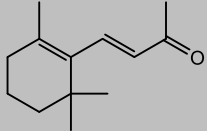
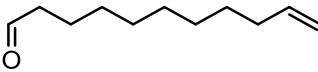
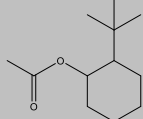
I. Parfum A

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des molécules composant le parfum A. Tous les pourcentages massiques sont exprimés par rapport à la masse totale de parfum.

Molécules	Pourcentage (% _m)	Formule chimique	LogP	T _{éb} (°C)
ALDEHYDE C12 LAURIC	5		5,07	100
TH LINALOOL	15		3,52	199
HEDIONE	20		2,91	110
METH HEXYL KETONE	10		2,44	95
BOISAMBRENE	5		5,48	94
DIMETHYL ANTHRACENE	5		2,66	130
DECALACTONE	10		2,36	114
CLONAL	5		4,90	198
EUCALYPTOL	5		2,91	176
ISO BORNYLACET	20		4,04	102

II. Parfum B

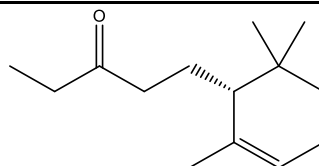
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des molécules composant le parfum B. Tous les pourcentages massiques sont exprimés par rapport à la masse totale de parfum.

Molécules	Pourcentage (% _m)	Formule chimique	LogP	T _{éb} (°C)
HEXENYL ACETATE CIS 3	5		2,34	167
TRIPLAL	5		2,36	200
EUGENOL	5		2,40	254
CYCLACET	10		2,88	295
CITRAL SYN REDFINED	5		2,95	229
CITRONELLOL 950	5		3,25	225
ALLYL HEPTOATE	5		3,60	210
DAMASCONE DELTA	2		3,62	256
IONONE BETA	5		3,71	259,5
ALDEHYDE C11 U LENIC	5		4,05	223
VERDOX	38		4,06	232,6

Annexes

ISO RALDEINE 70

5

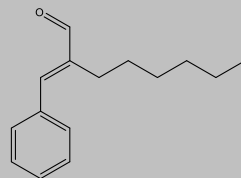


4,23

285

HEXYL CINN ALD

5

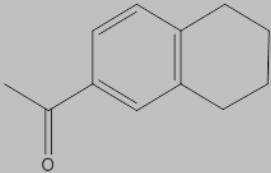
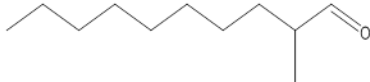
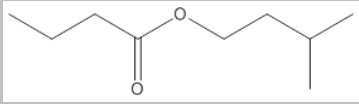
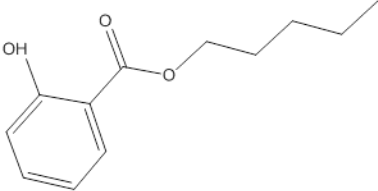
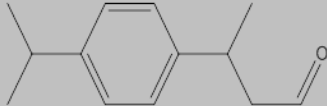
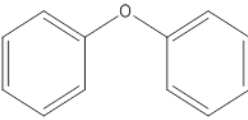
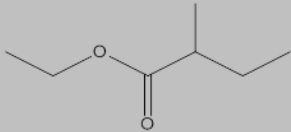
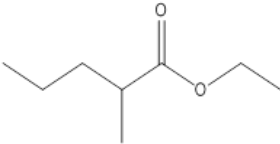
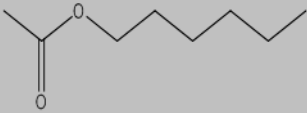


5,00

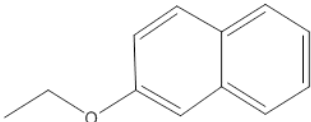
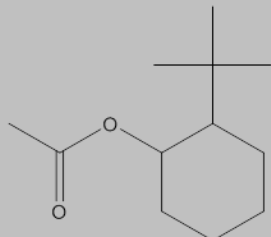
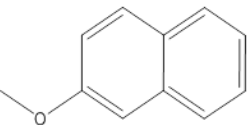
318

III. Parfum C

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des molécules composant le parfum C. Tous les pourcentages massiques sont exprimés par rapport à la masse totale de parfum.

Molécules	Pourcentage (% _m)	Formule chimique	T _{éb}	Log P
ACETYL TETRALINE	5		312	2.58
ALDEHYDE C11 MOA	2		170	4.324
ISO AMYL BUTYRATE	5		179	3.25
AMYL SALICYLATE	5		268	4.56
CYCLAMEN ALDEHYDE	10		270	3.428
DIPHENYL OXIDE	10		258	4.21
ETHYL 2 METHYL BUTYRATE	2		132	2.158
MANZANATE	5		153	2.667
HEXYL ACETATE	5		170	2.87

Annexes

NEROLINE BROMELIA	15		282	3.864
VERDOX	26		221	4.059
YARA YARA	10		274	3.47

Annexe 2 : Résultats obtenus pour la polymérisation de la phase aqueuse de l'émulsion inverse formulée avec l'OEGMA₅₀₀

Les conditions de polymérisations pour ce macromonomère sont les mêmes que pour l'OEGMA₃₆₀.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif de la composition des émulsions inverses formulées avec l'OEGMA₅₀₀ polymérisées avec le KPS.

Monomère	Amorceur	Sel	H ₂ O	Huile	TL	M/(phase aqueuse)
OEGMA ₅₀₀	KPS	NaCl		MIP	PGPR	m/m
18,7 % _m	0,04 % _m	0,3 % _m	55,9 % _m	22,5 % _m	2,5 % _m	25/75
OEGMA ₅₀₀	KPS	NaCl	MilliQ	MIP	PGPR	m/m
37,5 % _m	0,08 % _m	0,2 % _m	37,2 % _m	22,5 % _m	2,5 % _m	50/50

Les deux émulsions ont été formulées et polymérisées pour obtenir les émulsions représentées sur la Figure 0-1.

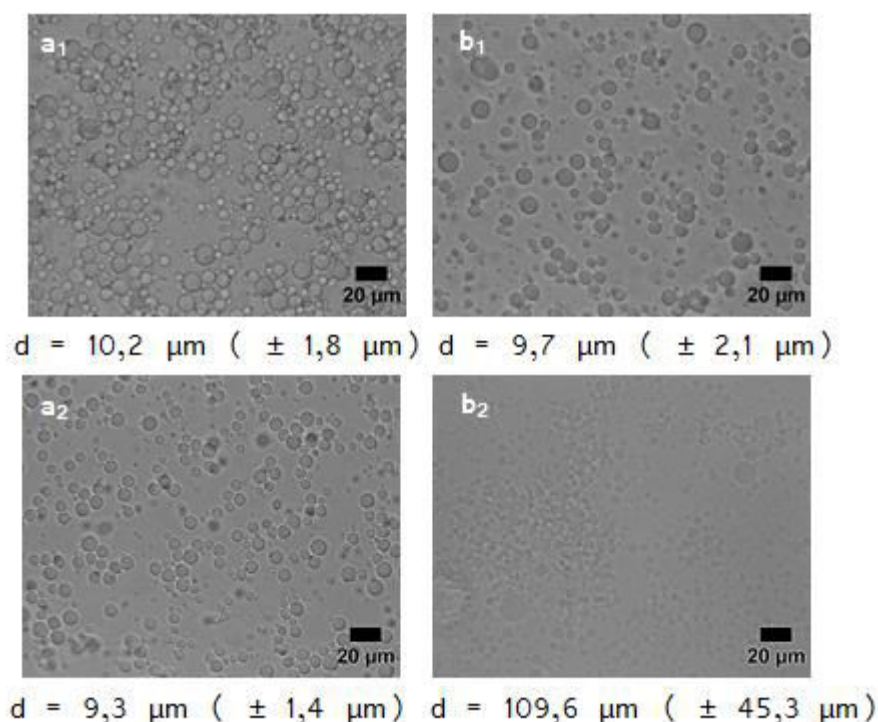


Figure 0-1 : Observation au microscope optique au x20 des émulsions inverses formulées avec l'OEGMA₅₀₀. (a₁-a₂) Emulsions avant polymérisations respectivement à 25%_m et 50%_m (b₁-b₂) Emulsions après polymérisations respectivement à 25%_m et 50%_m. Les tailles ont été mesurées par granulométrie laser.

Comme observé sur la Figure 0-1, la granulométrie laser ne permet pas d'obtenir la bonne taille des gouttes polymérisées, elle n'est pas cohérente avec la taille observée en microscopie optique. Cela est dû au fait que quelques agrégats ont pu être observés. Le point positif à noter est l'absence de coagulat quel que soit le système considéré.

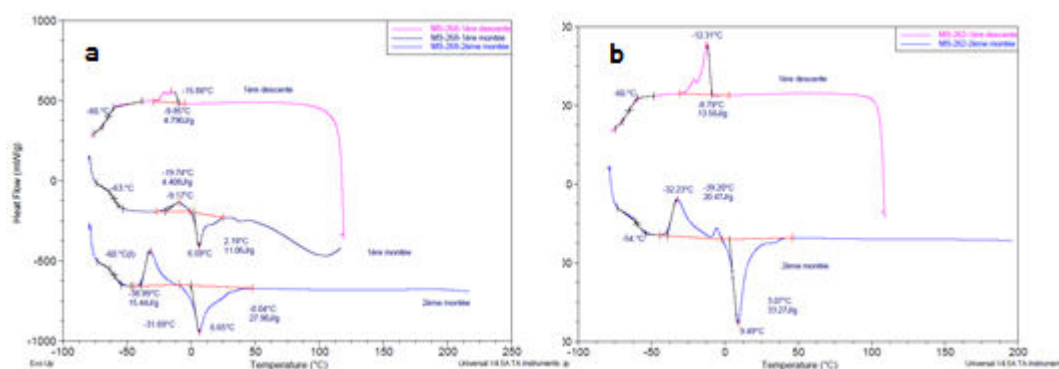


Figure 0-2 : Thermogrammes obtenus par DSC des émulsions inverses polymérisées formulées avec 25%_m d'OEGMA₅₀₀ (a) et 50%_m d'OEGMA₅₀₀ (b).

Comme pour le macromonomère OEGMA₃₆₀, les thermogrammes obtenus par DSC (Figure 0-2) permettent de valider la polymérisation dans le sens où ils sont décalés vers la droite par rapport à celui du macromonomère seul. De plus, les seuls signaux présents sont ceux des entités PEG du macromonomère. La conversion a été déterminée, pour le système à 25%_m de macromonomère dans la phase aqueuse, elle est de 117%, valeur qui peut s'expliquer par la présence d'eau résiduelle et ceci malgré un séchage sous vide. La conversion est de 64% pour le système à 50%_m de macromonomère dans la phase aqueuse. Comme pour l'OEGMA₃₆₀, cette diminution de conversion avec l'augmentation de monomère dans la phase aqueuse est due à l'augmentation de la viscosité qui diminue la mobilité des centres actifs.

Annexe 3 : DSC des systèmes d'émulsions doubles polymérisées avec du Méthacrylamide et du MbA à différentes valeurs de $[M]/[A]$

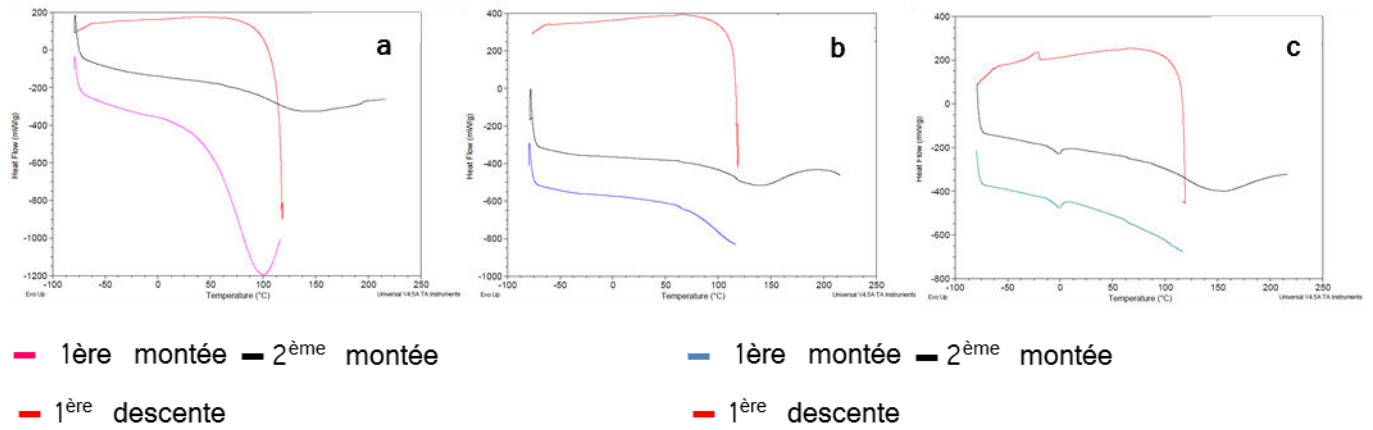


Figure 0-3 : Thermogramme des systèmes d'émulsions doubles polymérisées avec du Méthacrylamide et 5%mol de MbA avec un rapport $[M]/[A]$ égal à (a) 100, (b) 205 et (c) 367

Annexe 4 : Distributions de tailles des capsules obtenues en faisant varier la vitesse d'agitation

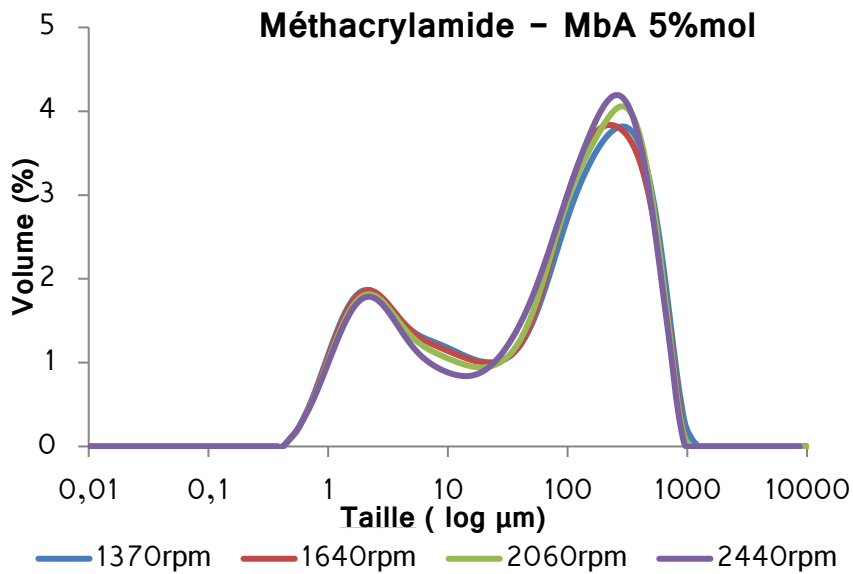


Figure 0-4 : Représentation graphique de la distribution de taille en fonction du cisaillement pour le système Méthacrylamide - MbA avec 5%_{mol} de CL

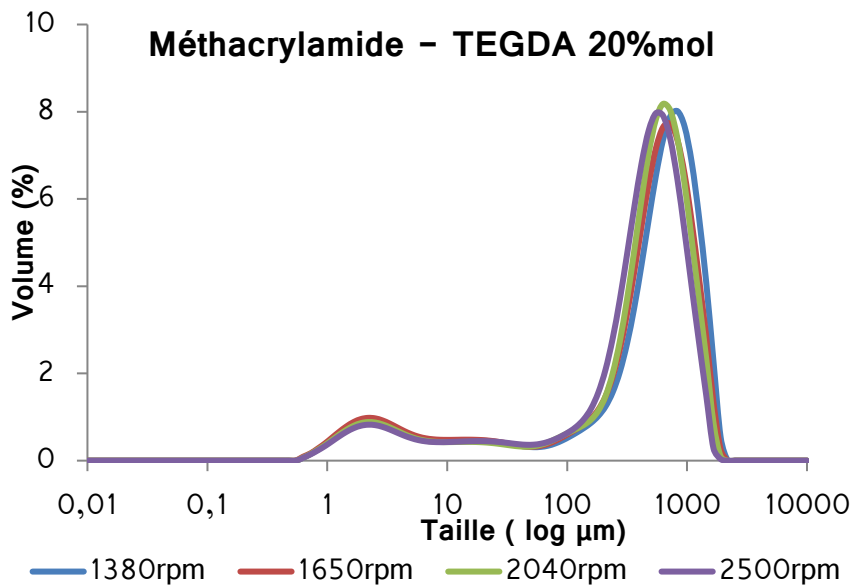


Figure 0-5 : Représentation graphique de la distribution de taille en fonction du cisaillement pour le système Méthacrylamide - TEGDA avec 20%_{mol} de CL

Annexes

Résumé Français : Encapsulation d'espèces lipophiles actives par émulsion double

De nos jours, l'encapsulation est une technique très répandue dans le domaine de la parfumerie. En effet, elle permet une libération contrôlée du parfum et une protection des molécules de parfumerie qui peuvent s'oxyder avec le temps. L'objectif de cette thèse a été de mettre au point un nouveau concept de capsules fondé sur la formulation d'émulsions doubles huile-dans-eau-dans-huile et de polymériser la phase aqueuse intermédiaire. Les phases huiles, intérieure et extérieure, sont respectivement constituées du parfum et d'un solvant de parfumerie. La phase aqueuse est, elle, composée de monomères hydrophiles dont la polymérisation radicalaire permet l'obtention d'une matrice polymère plus ou moins diffusible vis-à-vis du parfum. L'intérêt de ce nouveau principe d'encapsulation est de séparer la polymérisation et les molécules de parfumerie qui peuvent être réactives en polymérisation radicalaire en les localisant dans des compartiments distincts et ainsi éviter toute interaction. Cette stratégie qui combine la Science des Emulsions, des Polymères et des Parfums et la Formulation a permis l'élaboration de capsules robustes possédant des propriétés de libération progressive par diffusion et de libération provoquée par application d'une contrainte mécanique sans altérer l'intégrité des capsules. Elles se comportent alors comme des micro-éponges capables de se déformer et de reprendre leur forme initiale. Dans ce schéma général, les propriétés peuvent être modulées plus finement par le choix et les concentrations des réactifs lors de la synthèse.

Résumé Anglais : Encapsulation of lipophilic active components by double emulsion.

Nowadays, encapsulation is a widespread technology in fragrance applications. Indeed, it allows control of the fragrance release as well as protection of the fragrance molecules with respect to oxidation. The objective of this PhD is the development of a new concept of encapsulation based on the formulation of double oil-in-water-in-oil emulsion and the polymerization of the intermediate aqueous phase. The two, internal and external, oil phases, , are respectively the fragrance and perfume solvent while the aqueous phase is composed of hydrophilic monomers leading to a more or less fragrance-diffusive polymer matrix after their radical polymerization. The main advantage of this encapsulation principle is to locate the polymerization and the possibly reactive fragrance's molecules in separate compartments. This strategy which combines the Sciences of Emulsion, Polymers and Fragrance but also the Formulation allows obtaining robust capsules exhibiting both diffusible properties and a triggered release under a mechanical stress. These capsules behaves as micrometric sponges that can deform and restore their initial state.. In this general scheme, the capsules' properties can be tuned by an appropriate choice of the polymerization reactants and their concentrations.