



HAL
open science

Photopolymérisation radicalaire en miniemulsion

Florent Jasinski

► **To cite this version:**

Florent Jasinski. Photopolymérisation radicalaire en miniemulsion. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2014. Français. NNT : 2014MULH7111 . tel-02073904

HAL Id: tel-02073904

<https://theses.hal.science/tel-02073904>

Submitted on 20 Mar 2019

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.

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE

Année 2014

N° d'ordre:

THÈSE

Pour l'obtention du titre de
DOCTEUR en Chimie des Polymères

Présentée par :

Florent Jasinski

PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE EN MINIÉMULSION

Thèse défendue le 27 Novembre 2014 devant la commission d'examen :

Dr. A. CHEMTOB	Co-directeur de thèse
Dr. A. CRIQUI	Référent Industriel
Prof. C. CROUTXÉ-BARGHORN	Co-directrice de thèse
Dr. F. D'AGOSTO	Rapporteur
Dr. P. LACROIX-DESMAZES	Rapporteur
Prof. C. SERRA	Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens tout particulièrement à remercier Céline et Abraham pour leur aide tout au long de ces trois années de thèse. Sans leur implication, ce projet n'aurait tout simplement pas pu exister et être mené à bien. J'ai beaucoup appris à leur contact, en ce qui concerne les aspects scientifiques mais aussi les aspects relationnels et politiques du monde de la recherche. Ces trois facteurs sont selon moi déterminants pour garantir le succès d'un travail de recherche, notamment appliqué.

Je remercie aussi l'entreprise Mäder et la Région Alsace pour avoir financé cette thèse. Merci à Adrien du pôle Mäder Research pour son accueil et son aide précieuse.

Je remercie toute l'équipe du LPIM, Xavier pour sa disponibilité et ses conseils, Christian pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et la photopolymérisation, Maurice pour m'avoir fait confiance. Merci aussi à Jacqueline, Christelle, Marjolaine, Jean-François et à tous les autres pour toutes les discussions que nous avons pu avoir.

Je tiens également à remercier mes collègues et mes amis, doctorants ou non, sans lesquels la vie au laboratoire aurait eu beaucoup moins de saveur. Merci à Dave of Elsass, Rémounet, Héloïse, William, Julie, Les Timatty, Fanny, David Apéro, Bandar, Dark Feyza, Caro, Vince, Bassam, 3 Prénoms, Fanny, Jérémy, Le Grand, Thibaut, Les Dupont, Sarah, Noémi, Hanène, Hajah, Suqing, Madame Emeline, Lénaïg, Edwige, Didier, Luciano, Ahmad, Lingli, Max et les badistes du BCM, ainsi que tous ceux que j'aurais pu oublier.

Enfin, je remercie aussi ma famille pour avoir toujours été à mes côtés au cours de ces trois années de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
RÉFÉRENCES	4

CHAPITRE I: PHOTOPOLYMÉRISATION EN MILIEU DISPERSÉ

INTRODUCTION	7
1. Caractéristiques propres au procédé de polymérisation photoinduit	9
1. Sources d'irradiation	9
2. Amorçage photoinduit	10
1. Efficacité d'amorçage	10
2. Espèces photoamorcantes	10
3. Contrôle temporel de la polymérisation	13
4. Température ambiante	14
2. Caractéristiques liées au procédé en milieu hétérogène	14
1. Phase continue	14
2. Emulsifiant	15
3. Compartimentage de la polymérisation	16
4. Diffusion de la lumière	18
5. Stabilité des dispersions de monomère et de polymère	18
1. Dégradation par agrégation	18
2. Dégradation par diffusion de molécules	19
3. Limitation du mûrissement d'Ostwald	20
3. Procédés de polymérisation photoinduit en milieu dispersé	20
1. Photopolymérisation en aérosol	20
1. Evaporation/condensation	21
2. Nébulisation	22
2. Photopolymérisation en dispersion	23
1. Généralités sur le procédé	23
2. Application à l'amorçage photoinduit	24
3. Photopolymérisation par précipitation	29
1. Généralités sur le procédé	29
2. Applications à l'amorçage photoinduit	29
4. Photopolymérisation en suspension	32

1.	Généralités sur le procédé	32
2.	Applications au procédé photoinduit.....	33
5.	Photopolymérisation en macroémulsion	38
1.	Généralités sur le procédé de polymérisation en émulsion	38
2.	Application au procédé photoinduit: macroémulsion directe	40
3.	Application au procédé photoinduit : macroémulsion inverse.....	45
6.	Photopolymérisation en microémulsion	47
1.	Généralités sur le procédé	47
2.	Applications au procédé photoinduit : microémulsion directe (H/E)	48
3.	Photopolymérisation en microémulsions inverse (E/H).....	53
4.	Photopolymérisation en microémulsions bicontinues.....	54
7.	Photopolymérisation en miniémulsion.....	55
1.	Généralités sur le procédé	55
2.	Avantages de la polymérisation en miniémulsion	57
3.	Photopolymérisation en miniémulsion	58
	CONCLUSION	64
	RÉFÉRENCES	65

CHAPITRE II: PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE MINIÉMULSIONS ACRYLATES

	INTRODUCTION	71
1.	Conditions expérimentales.....	72
1.	Produits chimiques	72
2.	Préparation des miniémulsions de monomère	72
3.	Photopolymérisation en miniémulsion.....	73
4.	Caractérisation.....	74
2.	Miniémulsion de monomère modèle: absorption et diffusion en milieu dilué	75
1.	Auto-amorçage des acrylates	75
2.	Mesures spectroscopiques en milieu dilué.....	76
3.	Aspects théoriques des propriétés optiques en milieu dilué	78
4.	Résultats préliminaires : effet de la taille des gouttelettes sur la polymérisation	80
5.	Détermination des coefficients K et S des miniémulsions d'acrylates.....	82
6.	Discussion sur les valeurs de K et S	88
3.	Miniémulsion de monomère modèle: Absorption et diffusion en milieu concentré	89
1.	Mesures spectroscopiques en milieu concentré	90

2.	Théorie à deux flux de Kubelka –Munk (K-M).....	91
3.	Kubelka-Munk dans la pratique.....	92
4.	Résultats préliminaires : réflectance et transmittance.....	93
5.	Applications de la théorie K-M : coefficients d'absorption et de diffusion.....	95
6.	Relation entre propriétés optiques et cinétiques de polymérisation.....	97
4.	Evolution des propriétés optiques pendant la photopolymérisation.....	100
1.	Variation de l'absorbance durant l'irradiation.....	100
2.	Des mesures d'absorbance au mécanisme de nucléation.....	102
	CONCLUSION.....	106
	RÉFÉRENCES.....	108

CHAPITRE III: PHOTOPOLYMERISATION RADICALE EN MINIEMULSION: SYNTHÈSE DE NANOLATEX POLYACRYLATE

	INTRODUCTION.....	112
1.	Conditions expérimentales.....	113
1.	Produits chimiques.....	113
2.	Préparation des miniémulsions.....	113
1.	Miniémulsions de monomère (sans photoamorceur).....	113
2.	Miniémulsions (sans costabilisant).....	114
3.	Miniémulsions (sans tensioactif).....	114
3.	Photopolymérisation des miniémulsions.....	114
1.	Cellule spectroscopique en quartz (microphotoréacteur).....	114
4.	Réacteur UV annulaire (macrophotoréacteur).....	116
4.	Méthodes de caractérisation.....	117
1.	Propriétés colloïdales.....	117
2.	Caractérisation des cinétiques de réaction et des polymères.....	118
3.	Morphologie des latex.....	119
4.	Expériences de « spin trapping » par spectroscopie à résonance paramagnétique électronique (RPE).....	119
2.	Synthèse de nanolatex sans photoamorceur.....	120
1.	Stabilité des miniémulsions de monomères.....	121
2.	Photopolymérisation en miniémulsion par auto-amorçage.....	124
3.	Influence de différents paramètres expérimentaux.....	126
1.	Effet de la taille des gouttelettes.....	126
2.	Effet du chemin optique.....	129

3.	Effet de l'intensité lumineuse.....	129
4.	Effet du contenu en solide	130
5.	Effet du type de monomère	132
4.	Mise en œuvre dans un photoréacteur de laboratoire	133
5.	Mécanisme d'auto-amorçage des monomères acrylates et méthacrylates	136
1.	Radicaux primaires	136
2.	Radicaux en croissance.....	138
3.	Synthèse de nanolatex sans costabilisant et sans tensioactif	140
1.	Photopolymérisation sans costabilisant	142
2.	Photopolymérisation sans tensioactif	147
	CONCLUSION	151
	RÉFÉRENCES	152

CHAPITRE IV: PHOTOPOLYMERISATION THIOL-ÈNE EN MINIÉMULSION: SYNTHÈSE DE NANOLATEX POLYSULFURE

	INTRODUCTION	157
1.	Conditions expérimentales.....	159
1.	Produits chimiques	159
2.	Préparation des miniémulsions thiol-ène.....	159
3.	Photopolymérisation des miniémulsions thiol-ène	159
4.	Méthodes de caractérisation	160
1.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	160
2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps (RT-FTIR)	160
3.	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	161
4.	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	161
5.	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	161
6.	Analyse thermogravimétrique (TGA)	161
2.	Synthèse de nanolatex polysulfure	161
1.	La réaction thiol-ène en miniémulsion	161
2.	Caractéristiques du polysulfure obtenu.....	166
3.	Diversité des monomères	169
	CONCLUSION	172
	RÉFÉRENCES	173

CONCLUSION GÉNÉRALE	175
RÉFÉRENCES	177
ANNEXES	179

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les dispersions polymères, également appelées *latex* sont définies comme des systèmes colloïdaux dans lequel le polymère est distribué finement dans une phase continue sous forme de particules stables d'un diamètre compris entre 1 nm et 1 μ m. Qu'ils soient naturels ou synthétiques, les latex font partie des matériaux polymères les plus mis en œuvre industriellement. Leur utilisation, sous forme dispersée ou sèche, est estimée à 9,9 millions de tonnes pour l'année 2009 avec une perspective de croissance de 5,2 % prévue en 2014.¹ Les latex synthétiques sont majoritairement produits en milieu dispersé aqueux dans des conditions spécifiques. L'eau présente un intérêt écologique indéniable par rapport aux solvants organiques utilisés lors d'une polymérisation en solution. L'impact environnemental, mais aussi les risques en matière de santé et de sécurité lors des manipulations sont dès lors réduits. Les formulations industrielles se caractérisent par des contenus en polymère élevé (> 50-60 % en masse) afin de diminuer les temps de séchage et les effets négatifs liés à l'évaporation de la phase continue. Parmi les polymères les plus couramment produits en dispersion aqueuse on trouve : les copolymères à base de styrène-butadiène (37 % du marché), de (méth)acrylates (30 %), d'acétate de vinyle (28 %) et de monomères dits de spécialité (5 %). En ce qui concerne les domaines d'applications majeurs, on citera les peintures et les revêtements comptant pour 26 % des produits finaux, la papeterie (23 %), les adhésifs (22 %), les tapis et moquettes (11 %).²

La majorité des latex synthétiques sont produits *via* un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion qui repose sur un mécanisme de diffusion du monomère des gouttelettes micrométriques vers des particules nanométriques en croissance. Ce mécanisme requiert des monomères relativement hydrosolubles et polymérisables suivant un mécanisme radicalaire en chaîne qui a l'avantage d'être insensible à l'eau. D'autres procédés de synthèse³ tels que la polymérisation en microémulsion,⁴ suspension⁵ ou dispersion,⁶ existent, reflétant la diversité des conditions possibles de synthèse en milieu dispersé. Cependant, la richesse de la chimie des colloïdes polymères et son application à très grande échelle ne doivent pas masquer certains verrous technologiques : la gamme de latex est assez restreinte et les synthèses essentiellement cantonnées à des polymérisations thermiques, nécessitent plusieurs heures dans des réacteurs à cuve agitée. **Elargir la gamme de latex accessibles et améliorer le procédé de synthèse en termes d'efficacité énergétique, de rendement, et de vitesse de réaction sont donc d'une importance majeure.**

A cette fin, nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à un moyen original et efficace de production de latex à haute teneur en solides reposant sur un amorçage photochimique de la polymérisation, en exposant une émulsion de monomère à un rayonnement UV-Visible (200-800 nm) au sein d'un photoréacteur. Bien que ce concept ait été mentionné dès les années 80, l'utilisation de

la lumière UV pour amorcer des processus de polymérisation en émulsion a été peu rapportée tandis qu'une littérature abondante existe sur la photopolymérisation de films de monomère de toute nature.⁷⁻⁹ Dans ce projet, l'idée maîtresse repose sur la photopolymérisation radicalaire de miniémulsions de monomère. La pertinence de la photopolymérisation en miniémulsion repose sur l'échelle nanométrique des gouttelettes (40 - 500 nm) qui doit conduire à une meilleure pénétration de la lumière et à un rapport absorption sur diffusion optimisé par rapport à une macroémulsion classique (500 nm - 50 μ m). Contrairement aux procédés de polymérisation en miniémulsion classiques réalisés par voie thermique ou rédox,¹⁰⁻¹³ la photopolymérisation a l'avantage d'être réalisée à température ambiante, limitant ainsi la consommation d'énergie, la déstabilisation de la miniémulsion de monomère, et les risques d'emballement dans des réacteurs. De plus, elle offre des possibilités uniques en ce qui concerne le contrôle temporel de la polymérisation et la mise en œuvre de procédés continus, ceux-ci n'étant pas aisément réalisables avec les procédés thermiques classiques. Enfin, la photopolymérisation permet la génération rapide d'un grand nombre d'espèces amorçantes (voir Schéma 1) dès l'exposition au rayonnement, ce qui pourrait avoir des conséquences positives sur les cinétiques de polymérisation.



Schéma 2. Principe de l'amorçage photoinduit.

Les milieux dispersés considérés ici pour réaliser l'amorçage photochimique de la polymérisation sont les miniémulsions de monomère. Ces dispersions colloïdales sont typiquement formulées avec un tensioactif assurant la stabilité colloïdale des gouttelettes, ainsi qu'un costabilisant permettant de limiter la dégradation par diffusion, très prononcée dans le cas de nanoémulsions. La formation des gouttelettes à ces échelles de taille est assurée par l'apport d'une très forte énergie d'homogénéisation (voir Schéma 2).

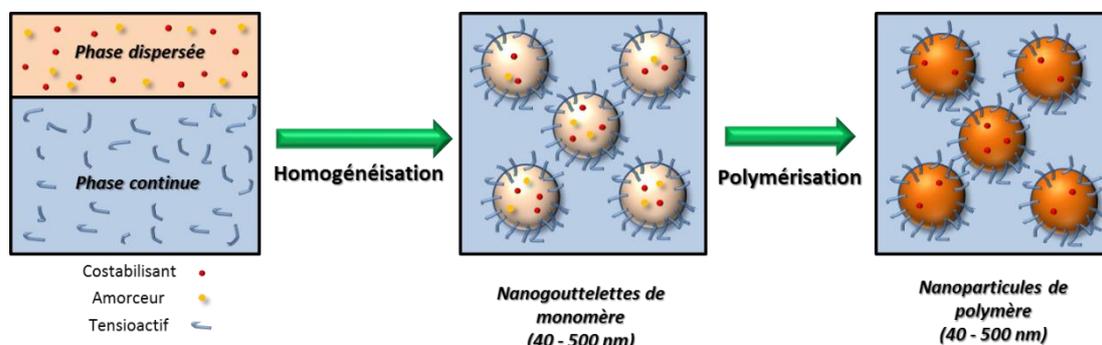


Schéma 2. Principe général de la polymérisation en miniémulsion.

Dans le cadre de ce projet de thèse, réalisé en collaboration avec l'entreprise Mäder, notre objectif est double : dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'optimisation du procédé de photopolymérisation radicalaire de miniémulsions (méth)acrylates, en portant notre attention sur les propriétés optiques des miniémulsions et leur évolution au cours de la polymérisation. Le choix des (méth)acrylates comme références pour cette étude s'explique par le fait que ces monomères sont très répandus dans le domaine des revêtements et des adhésifs en phase aqueuse. Dans un second temps nous avons souhaité démontrer le potentiel d'un procédé photoinduit pour non seulement simplifier la synthèse de latex polyacrylate mais aussi accéder à de nouvelles microstructures, telles que des polysulfures synthétisés par polymérisation radicalaire thiol-ène par étapes.

Ainsi, le concept d'amorçage photoinduit appliqué aux polymérisations en milieu dispersé fait l'objet du premier chapitre, qui présente de manière exhaustive un état de l'art du domaine. La miniémulsion étant située à l'interface entre les microémulsions optiquement transparentes et les macroémulsions très turbides, les contributions de la diffusion optique et de l'absorption (monomères et photoamorceur) définissent les propriétés optiques de ces milieux colloïdaux. L'étude de ces deux grandeurs devient donc un véritable enjeu dès qu'on cherche à développer un procédé photoinduit en milieu dispersé. L'étude approfondie des propriétés optiques, absorption et diffusion, des miniémulsions en milieu dilué puis en milieu concentré a ainsi été réalisée pour la première fois et est décrite dans le second chapitre. La dépendance à la taille initiale des miniémulsions de monomère a été particulièrement étudiée grâce à un ensemble de techniques spectroscopiques. L'évolution des propriétés optiques au cours de l'irradiation pour comprendre les mécanismes de nucléation vient clore cette partie. Dans le troisième chapitre, un procédé de photopolymérisation de miniémulsions acrylates par auto-amorçage a été mis au point afin d'éviter l'utilisation de photoamorceur dont les sous-produits de photolyse peuvent affecter les propriétés finales des films. L'influence de différents paramètres sur les cinétiques de polymérisation et les propriétés du polymère formé a permis une étude complète de ce procédé, qui a été transposé à plus grande échelle dans un photoréacteur annulaire de laboratoire. Une partie a été consacrée à la compréhension du mécanisme d'auto-amorçage des acrylates. En poursuivant la même démarche, des latex sans costabilisant et tensioactifs ont pu être synthétisés. Dans le quatrième et dernier chapitre, nous démontrons que le concept de polymérisation au sein de nanoréacteur s'avère particulièrement adapté à des photopolymérisations par étapes où des couples de monomères AA et BB sont en principe confinés. Cette démarche a été mise à profit pour synthétiser des nanoparticules polysulfures par un procédé thiol-ène photoinduit en miniémulsion.

RÉFÉRENCES

- (1) *World Emulsion Polymers*; 2686; Cleveland, Ohio, 10/2010, 2010; p 297.
<http://www.freedoniagroup.com/brochure/26xx/2686smwe.pdf>
- (2) Tauer, K., Latex Particles. In *Colloids and Colloid Assemblies*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2003: 1-51.
- (3) Arshady, R., *Colloid. Polym. Sci.* **1992**, 270, 717-732.
- (4) Candau, F., Microemulsion Polymerization. In *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Asua, J. M., Ed. Springer Netherlands: 1997; Vol. 335, pp 127-140.
- (5) Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 939-965.
- (6) Kawaguchi, S.; Ito, K., Dispersion Polymerization. In *Polymer Particles*, Okubo, M., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2005; Vol. 175, pp 299-328.
- (7) Fouassier, J. P., *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. Hanser-Gardner Publications: 1995; p 375.
- (8) Andrzejewska, E., *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 605-665.
- (9) Cramer, N. B.; Bowman, C. N., Thiol-ene and Thiol-yne Chemistry in Ideal Network Synthesis. In *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, The Royal Society of Chemistry: 2013; pp 1-27.
- (10) Landfester, K., *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 896-936.
- (11) Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K., Miniemulsion Polymerization. In *Polymer Particles*, Okubo, M., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2005; pp 129-255.
- (12) Asua, J. M., *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1283-1346.
- (13) Asua, J. M., *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, 1797-1826.

Chapitre I: Photopolymérisation en milieu dispersé

INTRODUCTION	7
1. Caractéristiques propres au procédé de polymérisation photoinduit.....	9
1. Sources d'irradiation.....	9
2. Amorçage photoinduit.....	10
3. Contrôle temporel de la polymérisation.....	13
4. Température ambiante.....	14
2. Caractéristiques propres au procédé en milieu hétérogène.....	14
1. Phase continue.....	14
2. Emulsifiant	15
3. Compartimentage de la polymérisation	16
4. Diffusion de la lumière.....	18
5. Stabilité des dispersions de monomère et de polymère	18
3. Procédés de polymérisation photoinduit en milieu dispersé.....	20
1. Photopolymérisation en aérosol.....	20
2. Photopolymérisation en dispersion.....	23
3. Photopolymérisation par précipitation	29
4. Photopolymérisation en suspension	32
5. Photopolymérisation en macroémulsion	38
6. Photopolymérisation en microémulsion	47
7. Photopolymérisation en miniémulsion.....	55
CONCLUSION	64
RÉFÉRENCES	65

INTRODUCTION

La photopolymérisation en milieu dispersé se situe à l'interface de deux domaines très porteurs en chimie des polymères : la *polymérisation sous rayonnement ultraviolet (UV)*, largement mise en œuvre dans les revêtements industriels et les arts graphiques (encres, vernis de surimpression) et *les procédés de polymérisation en émulsion*, voie privilégiée de synthèse de nombreux latex utilisés dans les peintures, adhésifs, le couchage du papier ou les liants. Utiliser le rayonnement UV pour produire des latex est un choix original et à première vue risqué, compte tenu du caractère diffusant de nombreux colloïdes huile/eau. L'effet d'écran induit par la rétrodiffusion des gouttelettes de monomère ou des particules polymères nuit à la pénétration de la lumière à l'intérieur du l'échantillon, questionnant d'une part la réactivité d'un tel système, et obligeant d'autre part à repenser toute la géométrie du réacteur de polymérisation qui ne peut pas s'apparenter à un réacteur classique à cuve agitée. Contrairement à un procédé en milieu hétérogène conventionnel où l'amorçage est réalisé par l'ajout de molécules directement actives (couple oxydant/réducteur) ou thermo-latentes (dérivés azoïques ou peroxydes), une polymérisation photoinduite met en jeu des amorceurs dits photolatents. Capables de créer sous rayonnement des espèces amorçantes, ils sont le plus souvent de type radicalaire car insensible à l'eau. Hormis la sous-étape d'amorçage consistant à créer les centres actifs, le reste du mécanisme de polymérisation demeure inchangé et le produit final issu d'une photopolymérisation en milieu dispersé reste des particules polymères dispersées dans une phase continue, en majorité de l'eau.

Historiquement, les premières polymérisations en milieu hétérogène amorcées par rayonnement UV-visible ont été réalisées par Turro et al. au début des années 1980.¹ Ces macroémulsions de styrène en phase aqueuse ont été photopolymérisées au moyen de photoamorceurs radicalaires hydro- ou organosolubles. Parallèlement, Fouassier et Merlin ont polymérisé en 1981 une émulsion de méthacrylate de méthyle² en s'intéressant principalement aux aspects cinétiques. Ces premiers travaux s'écartent sensiblement des principaux domaines de développement de la photopolymérisation. On l'associe aujourd'hui essentiellement à une technologie de réticulation visant à former un film polymère micrométrique thermodurcissable comportant un réseau réticulé. Une formulation typique est constituée d'oligomères polyfonctionnels, mélangés à des diluants réactifs, ces derniers permettant d'ajuster la viscosité de la formulation. L'adjectif « réactif » se réfère au fait que cette molécule va copolymériser avec l'oligomère au lieu de s'évaporer comme un solvant inerte dans une formulation de revêtement solvanté conventionnel. On a donc à faire à un système n'émettant pas ou quasiment pas de COV. Les procédés en milieu hétérogène classiques présentent très souvent une phase continue aqueuse pour une phase organique à base de monomères. Dans les

cas les plus favorables, ces formulations ne contiennent plus aucune matière volatile après polymérisation. Dans d'autres cas, le recours à des cosolvants, costabilisants ou la présence résiduelle de monomère peut faire monter le taux de COV.

En général, pour la plupart des applications, le latex est utilisé comme liant et doit former un film par coalescence des particules. Il existe quelques applications où l'intégrité des particules doit être conservée: pigments plastiques utilisés comme opacifiants (peintures) ou en tant que marqueurs, vecteurs ou supports pour des applications en biologie, pharmacie, étalonnage... On comprend dès lors que pour un large développement applicatif, il faut former un film pour obtenir le matériau final; il faudra donc d'une part amener l'énergie nécessaire à l'évaporation de cette eau pour assurer la coalescence. D'autre part, les polymères composant les latex devront présenter une structure majoritairement linéaire ou faiblement ramifiée/réticulée de façon à rendre possible cette étape de formation du film. Dans le cas de la polymérisation radicalaire conventionnelle par exemple, ce sont ainsi principalement des monomères monofonctionnels qui sont mis en jeu. L'adaptation du procédé photoinduit à un milieu dispersé devra donc envisager principalement la synthèse de particules polymères à dominante linéaire (Schéma I.1).

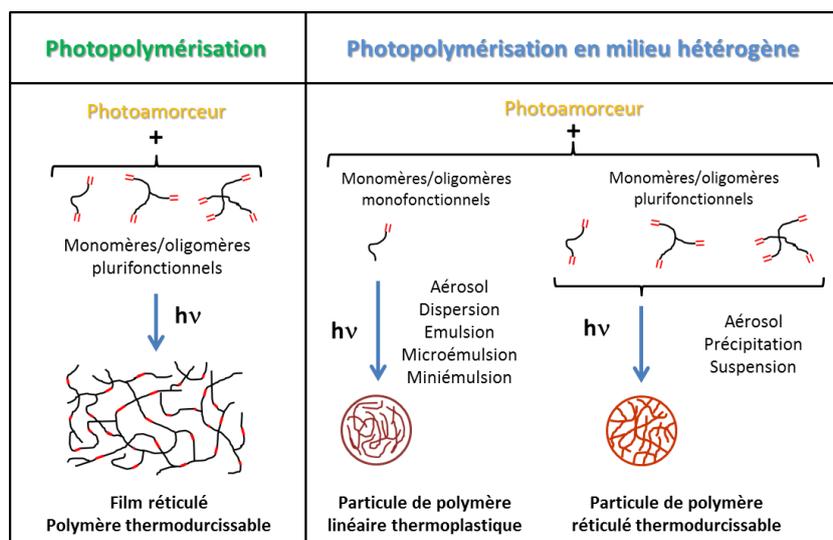


Schéma I.1 : Photopolymérisation en milieu dispersé.

Malgré ces contraintes, l'amorçage photoinduit d'une polymérisation est susceptible d'apporter un certain nombre d'avantages, mais aussi certains inconvénients, pour la synthèse de latex polymères. Ces différentes caractéristiques sont discutées ci-après. Dans le cadre de ce chapitre de revue, nous ferons également un tour d'horizon critique des principales études ayant trait à la photopolymérisation UV en milieu dispersé en fonction du type de procédé mis en œuvre.

1. Caractéristiques propres au procédé de polymérisation photoinduit

1. Sources d'irradiation

L'efficacité d'amorçage d'une polymérisation induite par rayonnement électromagnétique dépend fortement de la source d'excitation utilisée. La photopolymérisation s'est développée autour de sources émettant dans le domaine visible (400-800 nm) et UV (100 – 400 nm). L'utilisation des longueurs d'onde visibles s'avère adaptée pour la réticulation de matériau épais (plusieurs millimètres), car ces longueurs d'onde sont moins absorbées par les espèces réactives. De leur côté, les longueurs d'onde UV permettent d'augmenter l'efficacité d'amorçage pour des couches minces en maximisant l'absorption. Cette dépendance vis-à-vis des sources UV est illustrée par le terme « UV-curing », utilisé pour dénommer le procédé de photoréticulation. Le domaine de longueurs d'onde utile en UV-Curing ne descend généralement pas en dessous de 250 nm. En effet, des longueurs d'onde inférieures sont absorbées par la plupart des polymères, et peuvent entraîner leur photodégradation.³ On emploiera ainsi des sources émettant dans l'UVC (250 – 280 nm), l'UVB (280 – 315 nm) ou l'UVA (315 – 400 nm) pour réaliser la polymérisation. Ces deux dernières régions constituent les principaux domaines d'absorption des photoamorceurs utilisés en photopolymérisation.

Les procédés de photopolymérisation en milieu dispersé, à l'image de l'UV-curing, mettent en jeu des sources d'irradiation variées, polychromatiques ou non, (diode électroluminescente, lampe xénon, lampe à vapeur de mercure, laser, diode laser etc...) qui ont la particularité d'émettre dans une partie du spectre UV-Visible (de 200 à 800 nm).⁴ Dans le cadre de ce projet de thèse, des lampes moyennes pressions conventionnelles à vapeur de mercure (Hg) ou à mélange de vapeur de mercure et de xénon (Hg-Xe) ont été employées comme principales sources d'irradiation. Il existe également des procédés de polymérisation en milieu dispersé où l'amorçage est réalisé par d'autres rayonnements électromagnétiques. On citera par exemple, les rayonnements ionisants tels que les rayons gamma utilisés dans quelques études pour réaliser des polymérisations en émulsion⁵ ou en précipitation.⁶ Des procédés de polymérisation en émulsion de monomères usuels (styrène, acrylates) ont aussi pu être déclenchés par les ultrasons.⁷⁻⁹ Les micro-ondes ont aussi été utilisés, mais de manière assez confidentielle, pour réaliser des polymérisations en émulsion¹⁰ et en suspension.¹¹

2. Amorçage photoinduit

1. Efficacité d'amorçage

Un des principaux avantages de l'amorçage photochimique est qu'il permet de générer des espèces réactives rapidement, avec un haut rendement, et de manière contrôlée, en modulant soit l'intensité lumineuse émise par la source soit de manière plus classique en jouant sur la concentration en photoamorceurs.¹² Les cinétiques de photopolymérisation sont susceptibles d'être accélérées du fait de la rapidité de l'étape d'amorçage, même si en parallèle les réactions de terminaison primaire peuvent être favorisées. Dans le cadre d'un amorçage avec des amorceurs thermiques, qui sont très utilisés en polymérisation radicalaire en milieu hétérogène, l'inertie thermique et la décomposition progressive de l'amorceur réduit l'efficacité de production des espèces réactives. Réalisé à plus basse température (0 – 50°C), l'amorçage rédox met quant à lui en jeu deux espèces oxydante et réductrice pour être effectif. La probabilité de rencontre est susceptible de réduire l'efficacité d'amorçage, surtout en milieu hétérogène.

2. Espèces photoamorçantes

Dans le cadre de photopolymérisations en milieu hétérogène, la solubilité du photoamorceur dans l'une ou l'autre des phases (continue ou dispersée) conditionne le procédé mis en œuvre (émulsion, suspension, etc.). Dans leurs travaux pionniers, Turro et al. ont par exemple montré qu'un photoamorceur radicalaire hydrosoluble était plus efficace qu'un photoamorceur organosoluble lors de la polymérisation en émulsion du styrène.¹ On répertorie généralement quatre types de photoamorceur.

- Pour les photoamorceurs de type I, la coupure d'une liaison par scission homolytique entraîne la création de radicaux amorçants (**a**).
- Pour les photoamorceurs de type II, le passage à un état triplet de la molécule excitée, suivi de l'arrachement d'un hydrogène sur une molécule co-amorçante, forme un radical amorçant la polymérisation (**b**).
- Pour des photogénérateurs de base ou d'acide (très peu utilisés en milieu dispersé du fait de leur sensibilité à l'eau), l'absorption d'un rayonnement provoque la libération d'un superacide ou d'une base amorçants la polymérisation ionique (**c et d**).

Les différents types de photoamorceurs sont présentés sur le Schéma I.2.

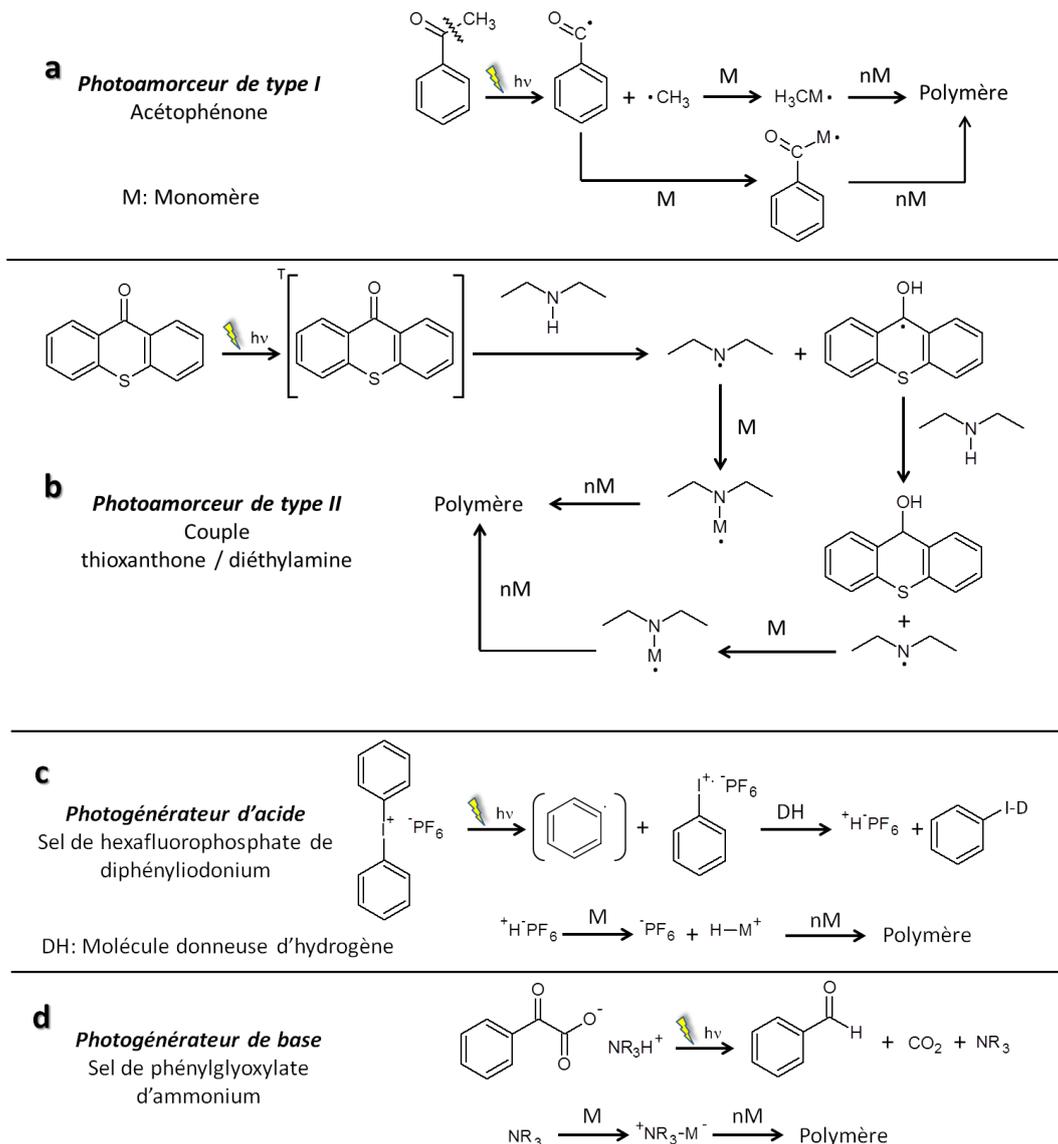


Schéma I.2. Quelques exemples de photoamorceurs utilisés en photopolymérisation radicalaire (a-b), cationique (c) et anionique (d).

Parmi ces catégories, les photoamorceurs radicalaires de type I comptent parmi les plus couramment employés en photopolymérisation en milieu dispersé, comme on le verra dans ce chapitre. Ces molécules, majoritairement de type acétophénone, réagissent à l'exposition UV. Celles-ci se coupent par photolyse, entre le groupe carbonyle et le carbone en alpha (voir Schéma I.2a), selon un mécanisme dit Norrish I.¹³⁻¹⁴ L'état excité mis en jeu peut être à la fois l'état singulet ou triplet. La scission homolytique entraîne la formation de deux ou plusieurs radicaux amorceurs, en fonction du nombre de groupements clivables présents sur la molécule. D'autres photoamorceurs radicalaires tels que les composés azos (dérivés de diazène) ou les peroxydes se décomposent sous irradiation UV à partir de leur état excité singulet. La coupure de la liaison N=N ou O-O entraîne ainsi la génération de

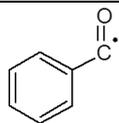
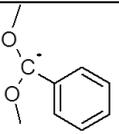
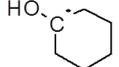
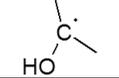
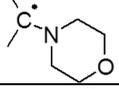
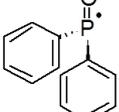
radicaux amorceurs. Les différents types de photoamorceurs utilisés en milieu dispersé sont présentés ci-dessous dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Principaux photoamorceurs mis en œuvre en photopolymérisation radicalaire en milieu dispersé. Des données plus détaillées concernant les photoamorceurs peuvent être trouvées dans cet ouvrage de référence.¹⁵

Photoamorceur	Structure chimique	Radicaux amorceurs	Abréviation dans le document
Azobisisobutyronitrile (AIBN)		2	P1
2-Hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one (Darocure 1173)			P2
1,3-Diphénylacétone (DBK)		2	P3
1-[4-(2-Hydroxyéthoxy)-phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one (Irgacure 2959) <i>Hydrosoluble</i>			P4
2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA)			P5
2-Méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophénone (Irgacure 907)			P6
Oxyde de triphénylphosphine (TPO)			P7
1-Hydroxy-cyclohexyl-phényl-kétone (Irgacure 184)			P8
Di-tert-butyl kétone (DTBK)			P9
Hydroxyméthylbutanone (HMB)			P10
Persulfate de potassium (KPS)		2	P11
Acide α-kétoglutarique (KGA) <i>Hydrosoluble</i>			P12
Dihydroxyacétone (DHA) <i>Hydrosoluble</i>			P13

Les constantes d'addition des principaux radicaux générés sur différents monomères acrylates et méthacrylates utilisés en photopolymérisation sont présentées dans le Tableau I.2 ci-dessous.

Tableau I.2. Constantes d'addition et de réaction de différents radicaux sur des monomères vinyliques.¹⁶

Radicaux amorceurs	Constantes d'addition k_i ($10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)			
	MMA	MA	BA	BMA
	0,09	-	0,27-0,5	-
	-	< 0,01	-	< 0,5
	-	-	11-25	-
	16	35	13	-
	-	45	29-40	-
	60-110	23-33	-	-

Si l'on compare ces valeurs ($< 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) à celles des constantes de réaction avec le dioxygène O_2 pour ces radicaux ($> 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) on remarque l'impact majeur de l'inhibition par O_2 des radicaux sur l'étape d'amorçage de la polymérisation. Néanmoins, cette influence peut être relativisée en polymérisation en milieu dispersé aqueux car la concentration en O_2 dissout (environ $7,6 \text{ mg L}^{-1}$ dans l'eau à 20 °C sous 1 atm^{17}) est bien plus faible que celle de l' O_2 atmosphérique.

3. Contrôle temporel de la polymérisation

Une autre spécificité de la polymérisation photoinduite est le contrôle temporel de la polymérisation lié à l'absorption quasi-instantanée des photons par un photoamorceur. Cette caractéristique permet de contrôler facilement la génération de radicaux amorceurs dans le temps, en activant ou désactivant la source lumineuse. Cela permet ainsi de réduire les phénomènes d'emballement de réaction comme cela peut être le cas pour des polymérisations thermiques où l'inertie thermique continue de générer des radicaux dans le milieu réactionnel après que la source de chaleur soit éteinte.

4. Température ambiante

Les réactions de photopolymérisation mettent en jeu une source d'irradiation pour polymériser à température ambiante sans apport de chaleur extérieur. La possibilité de déclencher des polymérisations à température ambiante est très intéressante pour des monomères dont la polymérisation est fortement exothermique (acétate de vinyle ou certains acrylates), pouvant provoquer un emballement de la réaction, ou lorsque le milieu réactionnel est une suspension colloïdale instable ou métastable. Les systèmes amorceurs rédox sont, eux aussi, susceptibles d'engendrer une polymérisation radicalaire à température ambiante. Néanmoins, ces derniers sont immédiatement réactifs après l'ajout, ce qui réduit fortement la durée de vie de la formulation. Par opposition, les systèmes photoamorceurs ne sont réactifs que lorsqu'ils sont exposés à des longueurs d'onde bien spécifiques.

2. Caractéristiques liées au procédé en milieu hétérogène

1. Phase continue

La majorité des réactions de polymérisation en milieu hétérogène est réalisée en milieu aqueux. L'eau constitue un solvant idéal pour ce type de polymérisation du fait de son abondance, son faible coût et son impact environnemental négligeable par rapport à d'autres solvants organiques. La présence d'une phase continue aqueuse constitue un avantage par rapport à des photopolymérisations classiques réalisées en masse. La forte capacité calorifique de l'eau et son abondance ($4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)¹⁸ permettent de contrôler l'échauffement dû à l'exothermicité de la polymérisation. Le milieu aqueux a aussi l'avantage d'être peu absorbant aux longueurs d'ondes UV ou visibles (200 – 800 nm) utilisées en photopolymérisation comme le montre la Figure I.1,¹⁹ ce qui favorise la pénétration des rayonnements pour ces longueurs d'ondes. Dans ce cadre particulier, le type de source lumineuse affecte alors directement la profondeur de pénétration dans l'échantillon irradié.

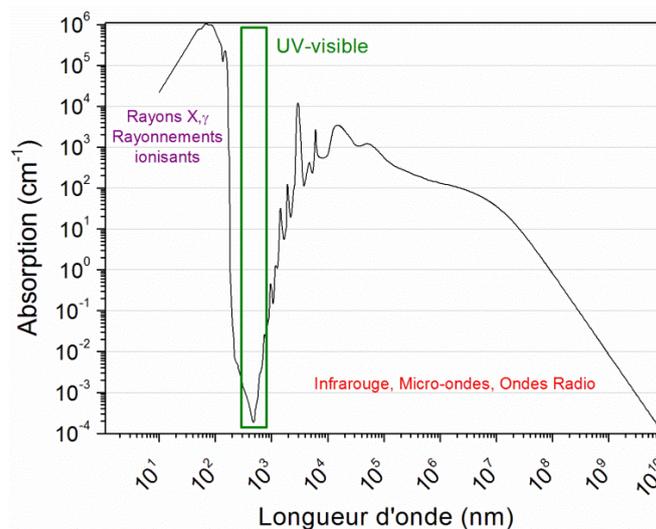


Figure I.1. Coefficient d'absorption de l'eau en fonction de la longueur d'onde.¹⁹

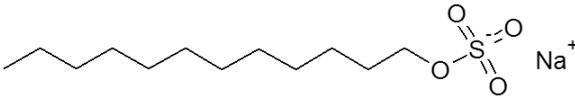
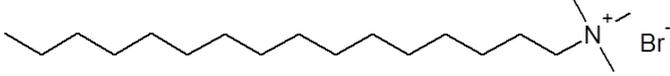
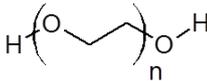
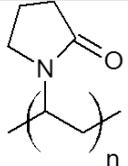
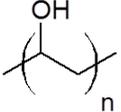
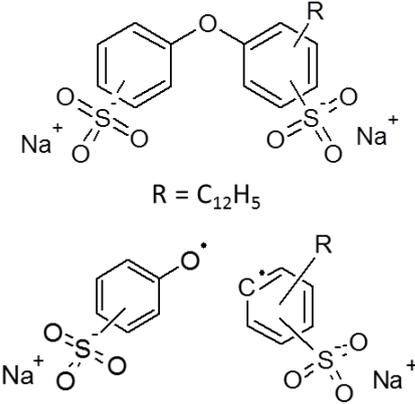
Le fractionnement du polymère sous forme de particules dispersées dans une phase continue (aqueuse ou non) assure une viscosité modérée (quelle que soit sa masse molaire) et souvent contrôlable de la dispersion finale. Une faible viscosité des colloïdes polymères facilite ainsi leur pompage et leur transport. D'un point de vue industriel, cette caractéristique permet la mise en place de procédés de synthèse en continu. La photopolymérisation en milieu hétérogène dans une phase continue organique solvantée peut aussi être réalisée en milieu inverse. Ces procédés spéciaux sont notamment utilisés pour polymériser des monomères solubles dans l'eau tel que l'acrylamide.²⁰⁻²¹ Les conditions d'obtention de ce type de suspensions colloïdales mettent en jeu des solvants organiques inertes pour des considérations de santé et environnementales (CO₂ supercritique, mélanges de n-alkanes, éthanol, glycérol etc...). Les gaz, par exemple le diazote ou l'hélium, peuvent aussi servir de phase continue, notamment pour la photopolymérisation en aérosol du fait de leur transparence aux longueurs d'onde UV-Visible utiles.²² Les liquides ioniques sont aussi envisageables mais montrent des absorptions élevées aux longueurs d'ondes UV.²³

2. Emulsifiant

La stabilité d'un milieu hétérogène de type émulsion ou suspension est assurée par des interactions stériques ou électrostatiques. Cette dernière peut être réalisée par l'ajout d'un tensioactif ionique ou non-ioniques.²⁴ Dans les deux cas, la molécule tensioactive contient à la fois un groupement hydrophile et hydrophobe, ce qui lui permet de servir d'agent de surface, présent à l'interface entre la phase monomère et la phase continue.²⁵ En photopolymérisation en milieu dispersé, très peu de tensioactifs ont été mis en œuvre (voir Tableau I.2). L'un des plus utilisés est le dodécylsulfate de sodium (SDS), un tensioactif anionique commun et peu onéreux. On trouvera aussi le bromure de triméthyle cétyle ammonium (CTAB). Du côté des agents de surface non-ioniques, des polymères telles que le

poly(oxyde d'éthylène) (POE), le poly(vinyle pyrrolidone) (PVP) utilisé dans la polymérisation en dispersion²⁶ ou le poly(alcool vinylique) (PVA) dans la polymérisation en suspension²⁷ servent usuellement de stabilisants stériques. Ces agents de surface macromoléculaires peuvent également comporter des groupements photoamorçeurs greffés sur la chaîne.²⁸ Certains tensioactifs peuvent aussi jouer le rôle de d'amorceurs radicalaires (INISURFs).²⁹ Des tensioactifs non polymères comme les éthers de dialcyle phényles (Dowfax 2A1) ont ainsi la capacité de générer des radicaux en se clivant par scission homolytique, à l'instar des photoamorçeurs de type I comme le montre le Tableau I.3.³⁰

Tableau I.3. Différents agents de surface employés en photopolymérisation en milieu dispersé.

Agent de surface	Structure chimique	Abréviation dans le document
Dodécyle sulfate de sodium (SDS) <i>Tensioactif anionique</i>		S1
Bromure de triméthyle cétyle ammonium (CTAB) <i>Tensioactif cationique</i>		S2
Poly(oxyde d'éthylène) (POE) <i>Stabilisant stérique</i>		S3
Poly(vinyle pyrrolidone) (PVP) <i>Stabilisant stérique</i>		S4
Poly(alcool vinylique) (PVA) <i>Stabilisant stérique</i>		S5
Ethers de dialcyle phényle (ici Dowfax 2A1) <i>INISURF</i>		S6

3. Compartimentage de la polymérisation

La photopolymérisation de monomères monofonctionnels (styrène, acrylates etc...) peut être réalisée en masse et en solution.³¹⁻³² Dans ce cadre, l'augmentation de la viscosité du fait de la polymérisation

a un fort impact sur la réactivité. Lors d'une polymérisation en milieu dispersé, le fait de disperser la phase réactive dans une phase continue permet à la fois de diminuer l'influence de la viscosité du milieu mais surtout de compartimenter la polymérisation au sein des gouttelettes. Cette caractéristique de la polymérisation en milieu dispersé a pour conséquences deux effets remarquables :

i. L'effet de *ségrégation* d'un radical en croissance (voir Schéma I.3a) qui est caractérisé par l'isolement de ce dernier de toutes autres espèces radicalaires. Cela lui permet de croître jusqu'à atteindre des masses molaires élevées comparativement à celles obtenues en polymérisation en masse ou en solution.³³ La ségrégation est particulièrement efficace en milieu dispersé où les entités (micelles, gouttelettes, particules) agissent comme des cages à radicaux.

ii. L'effet de *confinement* de la polymérisation qui concerne les réactions de terminaison bimoléculaire entre les chaînes en croissance et détermine les cinétiques de polymérisation en milieu dispersé. Le confinement est particulièrement prononcé au sein d'entités de faible taille où les réactions de terminaison sont alors favorisées (voir Schéma I.3b). Ce phénomène a pour conséquence principale une accélération des vitesses de polymérisation.³⁴

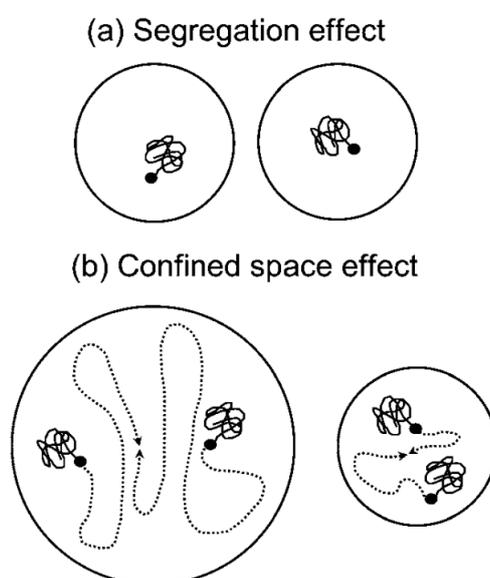


Schéma I.3. Le compartimentage en polymérisation en milieu dispersé s'exprime par un effet de ségrégation (a) et de confinement des radicaux (b).³⁵

Comme on le voit, la taille des entités est le paramètre important lors de polymérisation en milieu dispersé en ce qui concerne les cinétiques de polymérisation. Le compartimentage de la polymérisation au sein de petites entités a pour conséquence, à la fois d'augmenter les cinétiques de polymérisation par un effet de confinement, mais aussi d'augmenter les masses molaires des

polymères formés par un effet de ségrégation. Ces caractéristiques valident le concept de miniémulsion en ce qui concerne l'optimisation d'un procédé de photopolymérisation en milieu dispersé.

4. Diffusion de la lumière

Les milieux dispersés photopolymérisables sont caractérisés par la présence d'un grand nombre d'entités finement divisées et dispersées, ce qui engendre un phénomène de diffusion optique. La diffusion constitue le principal obstacle aux polymérisations photoinduites en milieu dispersé car elle contribue à l'atténuation du rayonnement, à la possible diminution de l'absorption par le photoamorceur et par conséquent à la réduction de l'efficacité d'amorçage. Pour des épaisseurs optiques élevées, la diffusion réduit considérablement la pénétration lumineuse. Un des enjeux importants pour prouver la viabilité industrielle des polymérisations photoinduites en milieu dispersé est la mise en œuvre de photoréacteurs ayant des pas optiques de seulement quelques mm. Plusieurs théories optiques ont été mises en œuvre pour décrire les interactions entre rayonnements et particules. On pourra citer les théories de Rayleigh, Mie, Kubelka-Munk (2 ou 4 flux) ou N-flux. Ces différentes théories sont particulièrement détaillées dans cet ouvrage.³⁶ Leur point commun est de prédire mathématiquement le caractère diffusant S d'un milieu dispersé en fonction de la longueur d'onde λ (dans notre cas variable clé en photochimie) et de la taille de particule d (variable clé en milieu dispersé). Si l'on considère le cas simple de la diffusion Rayleigh, la diffusion est proportionnelle à ces deux grandeurs selon $S \propto \frac{d^6}{\lambda^4}$. On comprendra alors que pour les longueurs d'ondes d'irradiation UV-visible considérées ici (200-800 nm), l'influence du phénomène de diffusion est décisive, particulièrement pour des procédés de polymérisations mettant en jeu ces échelles de taille (macroémulsion ou miniémulsion comme c'est le cas pour ce projet).

5. Stabilité des dispersions de monomère et de polymère

Les dispersions colloïdales de monomère et de polymère sont susceptibles de subir deux types de phénomènes conduisant à leur déstabilisation. L'accroissement substantiel de la tension interfaciale lors de la dispersion des entités dans la phase continue favorise le retour vers un état thermodynamique plus stable, par diminution de l'énergie libre, et par conséquent de la tension interfaciale du système. La tension interfaciale minimale pour des milieux dispersés est atteinte lorsque les deux phases sont séparées macroscopiquement. Les processus mis en jeu pour atteindre cet état visent donc *in fine* à réduire la tension interfaciale.

1. Dégradation par agrégation

Les phénomènes d'agrégation sont parmi les processus majoritairement responsables de l'instabilité des dispersions colloïdales. Parmi ceux-ci, on retrouve :

- La *floculation* : c'est un phénomène qui n'engendre pas une différenciation macroscopique. L'état dispersé initial peut être retrouvé par agitation (phénomène réversible).
- La *coagulation* : elle est non réversible et engendre une différenciation macroscopique. On la rencontre en polymérisation par précipitation ou en microémulsion.
- La *coalescence*. Dans ce dernier cas, le changement intervient au niveau particulaire. Lorsque deux entités coalescent, une nouvelle entité est formée. Son diamètre augmente par rapport aux entités initiales et sa tension interfaciale diminue (voir Schéma I.4). Après l'évaporation de la phase continue, ce phénomène permet l'interpénétration des chaînes de polymères linéaires et la formation d'un film continu et cohésif.

2. Dégradation par diffusion de molécules

Parmi les phénomènes réduisant la stabilité des dispersions, on trouve l'échange de matière entre les entités, plus connu sous le nom de *mûrissement d'Ostwald*. Ce phénomène constitue une évolution logique du système dispersé qui tend à diminuer l'aire interfaciale.³⁷ Comme le montre le Schéma I.4, un transfert de molécules a lieu entre des gouttes de tailles différentes. Ce transfert s'effectue favorablement des entités présentant la tension interfaciale la plus importante (petites gouttes de faible diamètre, pression de Laplace élevée) vers les entités dont l'état d'énergie libre est plus faible (grosses gouttes de diamètre élevé, pression de Laplace faible). Ainsi, l'intensité du mûrissement d'Ostwald est accentuée par la polydispersité en taille des dispersions.

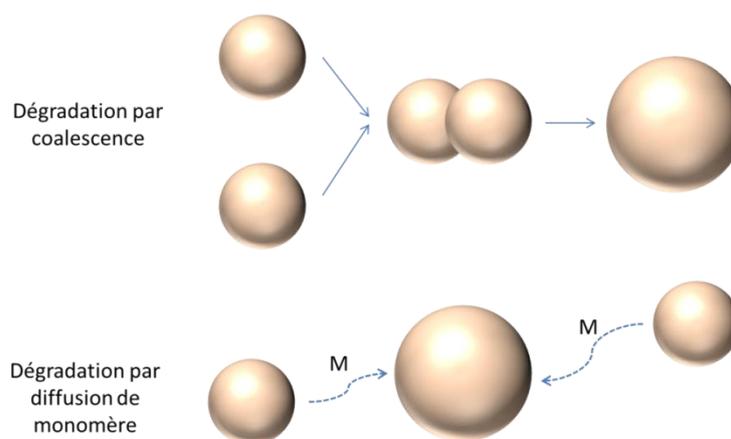


Schéma I.4. Phénomènes engendrant la dégradation des gouttelettes de monomères

L'efficacité du mûrissement d'Ostwald est aussi influencée par la solubilité des molécules dans la phase continue. Ainsi des molécules plus hydrophobes diffuseront moins facilement dans la phase continue

à la différence de molécules hydrophiles. La diffusion de molécules concerne en majorité les émulsions de monomères, et très peu les latex. Le mûrissement est particulièrement marqué dans le cadre de dispersions nanométrique car la loi thermodynamique (pression de Laplace élevée) fait évoluer très rapidement les petites entités contrairement aux gouttes micrométriques.

3. *Limitation du mûrissement d'Ostwald*

Les phénomènes de dégradation que sont la coalescence et la diffusion de monomère contribuent à augmenter la taille des gouttelettes et influent donc sur le cours de la polymérisation. Dans le cadre de polymérisations amorcées thermiquement, la température peut accentuer ces deux phénomènes de déstabilisation. L'indépendance des réactions photoamorcées vis-à-vis de la température constitue donc un avantage indéniable. Pour atténuer l'effet du mûrissement, les formulations peuvent aussi contenir des molécules hydrophobes de masse molaire moyenne dont le transfert dans la phase aqueuse s'effectue très lentement. Ces molécules costabilisantes sont typiquement utilisées pour des procédés de polymérisations où la phase dispersée est extrêmement divisée (miniémulsions, microémulsions) et l'évolution du diamètre des gouttelettes très rapide sans l'ajout d'agent hydrophobe.

3. Procédés de polymérisation photoinduit en milieu dispersé

La suite du document traite exclusivement de la synthèse de particules par un procédé de photopolymérisation. Les aspects concernant la fonctionnalisation ou la réticulation de particules sous rayonnement UV-Visible ont ainsi été laissés volontairement de côté afin de ne pas compliquer la discussion. Les exemples de procédés de photopolymérisations en phase hétérogène sont relativement peu nombreux si on les compare à leurs homologues non photoinduits. Nous avons opté pour une classification en fonction du type de procédé à l'instar de différents ouvrages.^{38, 39} Dans la suite de ce chapitre et pour comparer les systèmes entre eux, les caractéristiques des systèmes d'irradiation (si disponibles) sont notées entre parenthèses de la façon suivante : (Puissance nominale de la lampe, longueur d'onde d'émission principale, valeur d'irradiance)

1. *Photopolymérisation en aérosol*

La polymérisation en aérosol est un procédé hétérogène original, réalisé préférentiellement par voie photoinduite du fait de la capacité calorifique négligeable des milieux gazeux limitant les échanges de chaleur entre les phases, et de la faible stabilité des entités liquides formées. Les premières études sur la polymérisation en aérosol ont été réalisées par Matijevic et al. au début des années 80.⁴⁰ Ces travaux ont montré que la rapidité des réactions photochimiques permettait d'éviter une déstabilisation rapide de l'aérosol liquide. L'utilisation des gaz comme milieux continus présente un avantage certain

car leur transparence aux longueurs d'onde UV les rend appropriés pour la synthèse macromoléculaire par photopolymérisation. Dans la pratique, la photopolymérisation en aérosol peut être réalisée de deux manières :

1. Evaporation/condensation⁴⁰

Les monomères sont chauffés jusqu'à évaporation puis transportés par l'hélium (He, phase continue de transport) pour être condensés sous forme de gouttelettes. Une seconde évaporation et une dernière condensation permettent de contrôler la polydispersité des gouttelettes de monomères (dérivées du styrène). L'ajout du photoamorceur (acide sulfonique de trifluorométhane, TFSA) sous forme de vapeur (20 °C) intervient avant l'irradiation qui est réalisée dans une chambre finale à l'aide d'une lampe à arc de mercure moyenne pression (MMP). La rapidité de la polymérisation est un paramètre alors capital et justifie le choix du TFSA. Des sphères réticulées ou amorphes peuvent être obtenues, dont la taille varie entre 5 et 30 μm en fonction des conditions expérimentales. La Figure I.2 issue de la référence⁴⁰ présente le procédé mis en place pour la photopolymérisation d'aérosol de styrène et divinyle benzène (DVB), ainsi que la morphologie des particules obtenues. Ce procédé est très dépendant de la vitesse de polymérisation. Ainsi des monomères comme l'acrylonitrile ou le méthacrylate de méthyle n'ont pas pu être polymérisés *via* cette technique (temps de polymérisation supérieurs à 5 min).

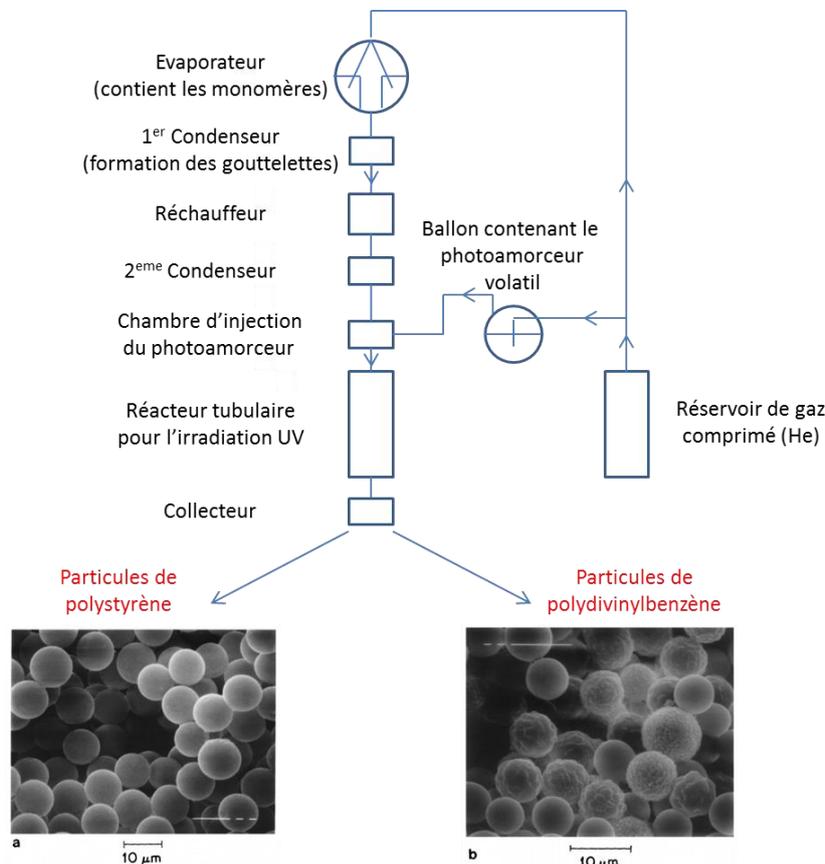


Figure I.2. Schéma du dispositif expérimental pour la photopolymérisation en aérosol par évaporation/condensation.⁴⁰ Images en microscopie électronique à balayage (MEB) des nanoparticules obtenues : (a) polystyrène (PS), (b) poly(divinyle benzène) (PDVB).

2. Nébulisation⁴¹⁻⁴⁴

La seconde technique de photopolymérisation en aérosol met en jeu un disperseur ainsi qu'un générateur vibrant pour nébuliser des gouttelettes de monomères dispersées dans un gaz, le diazote N₂ (Schéma I.5 tiré de la référence⁴¹). Un solvant volatil peut être mélangé aux précurseurs monomères afin d'empêcher la coagulation lors de la nébulisation.⁴²⁻⁴³ Après irradiation dans un réacteur tubulaire, les particules sont ensuite collectées puis analysées par MEB. Ce procédé permet de former des microparticules monodisperses en contrôlant la taille des particules générées grâce à l'orifice du jet (données disponibles dans le Tableau I.4).⁴²

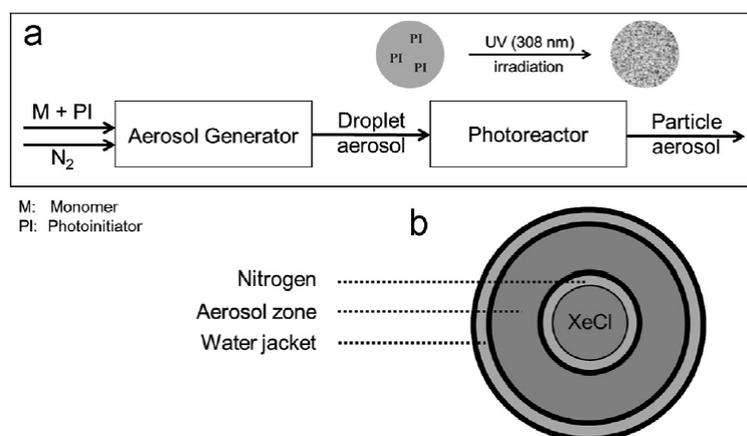


Schéma I.5. Technique de photopolymérisation en aérosol par nébulisation tirée de la référence.⁴¹ Schéma de principe (a) et vue en coupe du photoréacteur (b).

Ce procédé en aérosol peut être utilisé pour synthétiser des microsphères réticulées par voie radicalaire^{40, 43} ou cationique.⁴⁴ De la même façon, Wörner et al. ont montré qu'il était aussi possible de photopolymériser des monomères monofonctionnels tels que le méthacrylate de méthyle (MMA) ou l'acrylate de butyle (BA) en aérosol.⁴¹ Ces photopolymérisations ont été réalisées à l'aide d'une lampe à excimère émettant dans l'UV ($\lambda = 308 \text{ nm}$, 10 mW cm^{-2}). Malgré sa faible réactivité, le MMA a pu être photopolymérisé en aérosol en ajoutant de l'1,6 hexanediol diacrylate (HDDA, 5 % en masse) comme agent réticulant ou en le copolymérisant avec le BA, plus réactif. Dans les deux cas, la réticulation ou l'accélération de la polymérisation ont permis la formation effective de particules. Parmi les autres procédés de photopolymérisation en milieu gazeux, on trouve aussi des travaux plus originaux où des microbilles chargées sont photoréticulées en lévitation sous l'effet d'un champ magnétique.⁴⁵⁻⁴⁶

Tableau I.4. Principales études décrivant la photopolymérisation en aérosol par nébulisation

Monomère	Phase continue	Photoamorceur	Temps/ Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
Styrène DVB	He	TFSA photoactivé	< 5 min Lampe Xe à arc 75 W	5 - 30 µm	40
SOMOS 3100 (Résine photopolymérisable à base de di et triacrylates, DuPont)	N ₂	Type I, contenu dans le SOMOS 3100	Lampe à lumière noire (λ = 360 nm) 36 W	5 - 50 µm	42
Diépoxyxiloxane	N ₂	Sel de diphényliodonium	1 s 2 Lampes MMP 400 W	env. 31 µm	44
SOMOS 10220 (Résine photopolymérisable à base de di et triacrylates, DSM)	N ₂	Type I, contenu dans le SOMOS 10220	Lampe à lumière noire (λ = 355 nm) 40 W	5 -100 µm	43
MMA/BA/HDDA	N ₂	<u>P6</u>	15 – 60 s Lampe à excimer (λ = 308 nm) 10 mW cm ⁻²	300 - 500 µm	41

2. Photopolymérisation en dispersion

1. Généralités sur le procédé

La polymérisation en dispersion est un procédé de polymérisation radicalaire mis en œuvre au début des années 60 pour la fabrication de peintures solvantées.⁴⁷ Son principal intérêt par rapport à des polymérisations classiques en émulsion est qu'il permet de s'affranchir des effets liés à l'utilisation d'une phase continue aqueuse (évaporation onéreuse, point de congélation élevé et sensibilité des films due à la présence de tensioactifs). Mettant en jeu à l'origine des milieux continus apolaires de type hydrocarbures, les contraintes environnementales ont orienté ce procédé vers l'utilisation de phases continues polaires et notamment de mélanges hydroalcooliques. Les principales applications pour les particules obtenues en dispersion concernent le domaine de la calibration et de l'étalonnage pour les dispositifs de filtration, de chromatographie et de séparation (matériaux constituant la phase statique), et du génie biomédical (encapsulation, vectorisation).²⁶

La polymérisation en dispersion est un type de procédé de polymérisation où le milieu de départ est homogène ; les monomères, le stabilisant et l'amorceur étant solubles dans la phase continue (voir Schéma I.5 tiré de la référence²⁶). En dispersion, un stabilisant macromoléculaire est ajouté à la phase continue. Les particules polymères précipitant dans le milieu sont stabilisées stériquement. Le mécanisme de la polymérisation peut être décomposé en deux étapes à savoir la nucléation, qui est sensible aux conditions du milieu réactionnel, et la croissance des particules.⁴⁸ Les tailles de particules obtenues par ce type de procédé s'échelonnent entre 0,5 et 20 µm.^{49,50} La polydispersité en taille et la granulométrie des particules peuvent être ajustées en jouant sur les proportions en monomère, solvant et amorceur.⁵¹ La condition essentielle pour une adaptation du procédé à une voie de synthèse photoinduite est la transparence du milieu réactionnel aux rayonnements UV-visible du fait de la totale

solubilisation des constituants dans la phase continue. Les masses molaires obtenues par ce type de procédé s'échelonnent entre 10^4 et 10^5 g mol⁻¹ suivant les types de polymères (jusqu'à 10^6 g mol⁻¹ pour le poly(styrène)).²⁶⁻⁵³

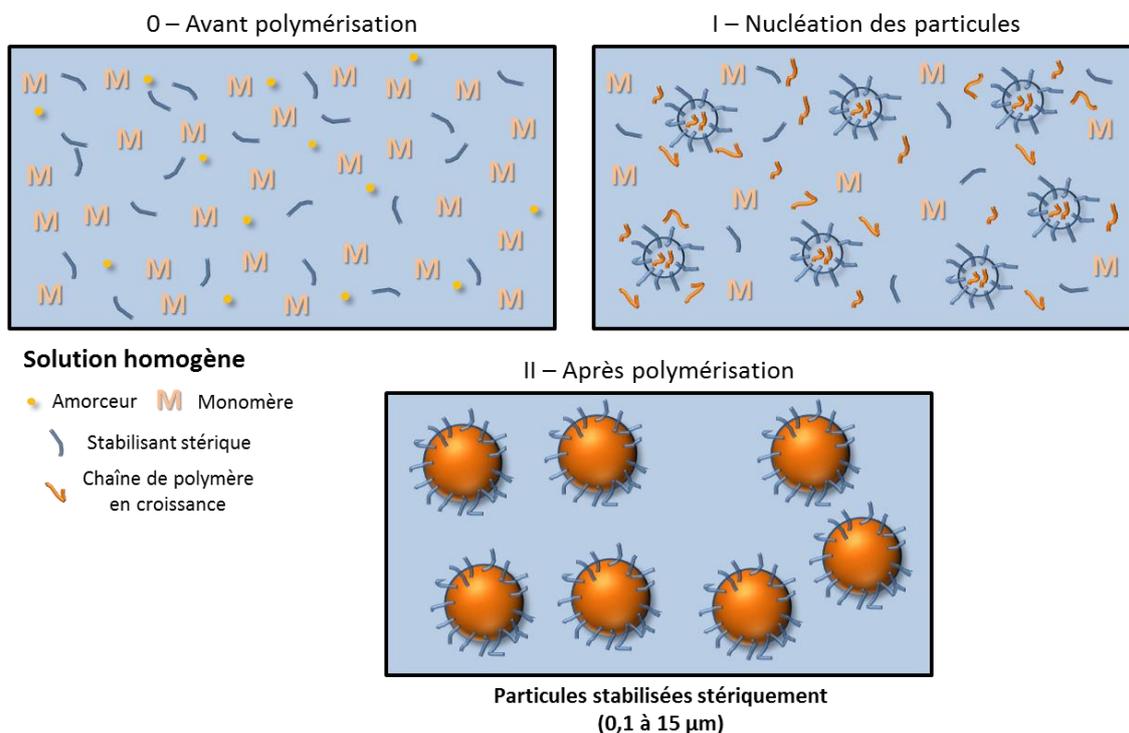


Schéma I.6. Synthèse par polymérisation en dispersion.²⁶ La phase continue solvantée doit être choisie de façon à être à la fois un bon solvant du monomère et un très mauvais solvant du polymère.

2. Application à l'amorçage photoinduit

La plupart des polymérisations en dispersion réalisée par voie photoinduite concernent des phases continues constituées d'un mélange eau/éthanol en différentes proportions. Le PVP (S4, Tableau I.3) est le stabilisant stérique majoritairement utilisé pour ce type de procédé du fait de sa bonne solubilité dans l'eau et les solvants polaires.⁵⁴ Les principaux travaux sur la photopolymérisation en dispersion reportent la synthèse de microsphères monodisperses pour des applications en chromatographie, biochimie et microélectronique. Ces travaux sont résumés dans le Tableau I.5. Le contrôle de la polydispersité en taille lors de la polymérisation est alors le principal enjeu de ce type de procédé. De par sa compatibilité avec différents monomères, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT) photoinduite en dispersion a fait l'objet de plusieurs études.⁵⁵⁻⁵⁷ En 2003, Choe et al. ont reporté la polymérisation photoassistée en dispersion du styrène au moyen d'un agent RAFT de type dithioester (voir Schéma I.6), soluble dans une phase continue éthanol.⁵⁵ Le contrôle de la polymérisation a permis de synthétiser des microsphères de PS d'un diamètre inférieur à 1 μm avec des indices de polymolécularité (I_p) compris entre 1,3 et 2,5.

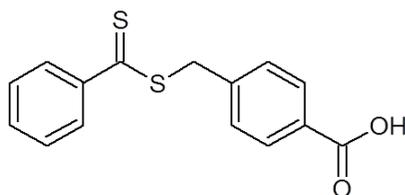


Schéma I.7. Agent RAFT de type dithioester utilisé pour contrôler la polymérisation photoassistée du styrène en dispersion.⁵⁵

L'irradiation UV a été utilisée comme complément à l'amorçage thermique (réalisé entre 50 et 70 °C). Le système d'irradiation est constitué d'une lampe UV (1 kW, $\lambda = 365$ nm) et l'amorçage réalisé avec l'AIBN (P1, Tableau I.1), utilisé comme amorceur photoréactif. L'influence de la concentration en agent RAFT, en amorceur, de la température de réaction ainsi que du temps d'irradiation sur les propriétés colloïdales des particules obtenues a été étudiée.

Plus récemment (2007 et 2010), Zeng et al. ont montré la faisabilité d'un amorçage photochimique unique pour photopolymériser le MMA en dispersion et obtenir des microsphères rapidement (en moins de 30 min d'irradiation) et avec une conversion en monomère supérieure à 90 %.⁵⁸ Ils ont ensuite synthétisé un photo-INISURF (Schéma I.7), servant simultanément de stabilisant stérique et de photoamorceur pour photopolymériser le MMA en dispersion.²⁸ Là aussi, des conversions supérieures à 90 % ont pu être atteintes pour des temps d'irradiation courts (25 min). Dans le cadre de ces deux études, une lampe mercure haute pression (MHP, $\lambda = 320-400$ nm, 1 mW cm^{-2}) a été utilisée comme source d'irradiation.

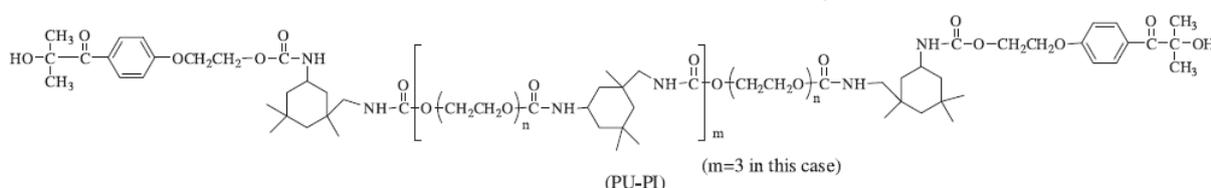


Schéma I.8. Macrophotoamorceur polyuréthane modifié Irgacure 2959 (PU-PI) utilisé pour la photopolymérisation en dispersion du MMA.²⁶ La structure du précurseur Irgacure 2959 est disponible dans le Tableau I.1

Après ces études de faisabilité, Zeng et al. ont proposé en 2012 une méthode de polymérisation en dispersion qui combinait photoamorçage et procédé RAFT pour synthétiser des microsphères de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) à la distribution isométrique (voir Schéma I.8).⁵⁶ Le principal objectif est alors de limiter la sensibilité de l'étape de nucléation à la présence d'adjuvants (comonomères, agents réticulant, agents de transfert, etc...). Contrairement aux méthodes employées précédemment qui consistaient à ajouter l'agent RAFT après l'étape de nucléation,⁴⁸ Zeng et al. ont réalisé la polymérisation en une seule étape. L'obtention de particules monodisperses est possible en contrôlant la nucléation grâce à un agent RAFT (trithioester soluble en milieu polaire). En effet, le

procédé photoinduit entraîne l'accélération de la nucléation, empêche la capture des chaînes en croissance par le stabilisant et par conséquent la stabilisation stérique efficace des nouvelles particules.

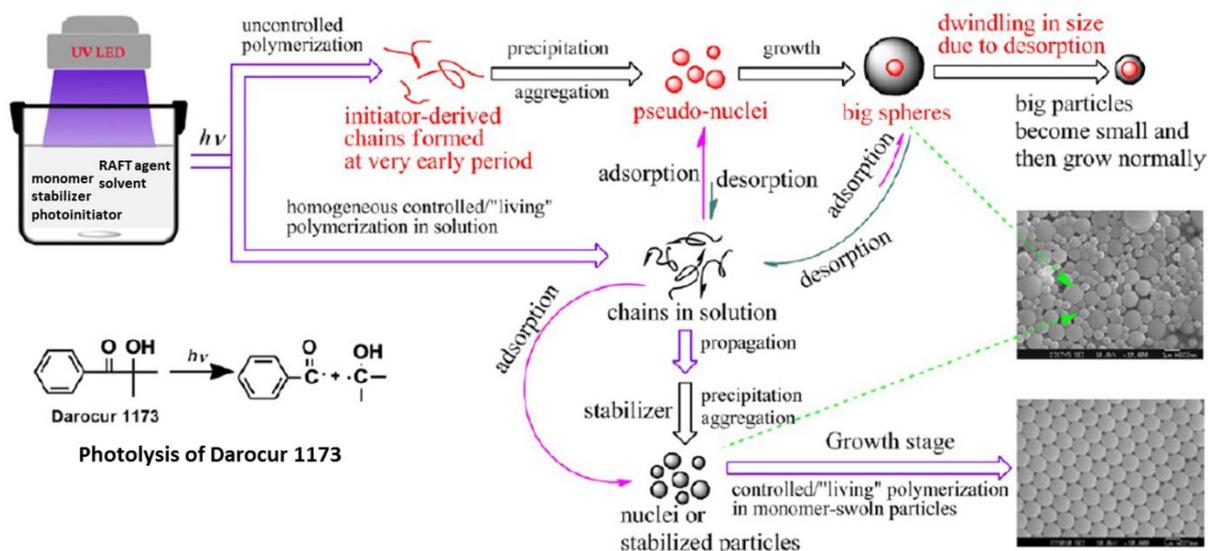


Schéma I.9. Procédé développé par Zeng et al. pour la synthèse contrôlée de microsphères isométriques par photopolymérisation en dispersion.⁵⁶

L'irradiation du mélange réactionnel est effectuée par une lampe LED (3W, $\lambda = 365$ nm, $0,8$ mW cm⁻²) pendant 3 h. Les trithioesters utilisés comme agents RAFT n'absorbent pas ou peu à 365 nm. Le photoamorceur utilisé est une α -hydroxyacétophénone (P2, Darocure 1173).

Les travaux de Zeng et al. ont montré que la monodispersité en taille des particules obtenues était due à un équilibre entre la désorption des chaînes courtes présentes dans les grosses particules issues de la nucléation non contrôlée (voir cliché MEB supérieur sur le Schéma I.9), et l'adsorption de celles-ci sur les petites particules stabilisées, obtenues par nucléation contrôlée. Les grosses particules jouent alors le rôle de réservoirs. Une fois la taille des grosses particules réduite par désorption, la croissance s'effectue normalement jusqu'à obtenir des microsphères de PMMA monodisperses (voir cliché MEB inférieur sur le Schéma I.9). Après avoir démontré la faisabilité du contrôle apporté par la photopolymérisation RAFT, les auteurs ont synthétisé dans la même étude des microsphères réticulées en ajoutant différents diacrylates et triacrylates comme agents réticulants. L'uniformité en taille des microsphères a été confirmée par MEB. Enfin, afin d'apporter des fonctionnalités aux microsphères, la copolymérisation du MMA avec d'autres comonomères (acrylate de méthyle MAA, acide acrylique AA etc...) a été réalisée avec succès en vue de fonctionnaliser les particules (variation en taille inférieure à 3% pour un contenu en comonomère ajouté de 10 % en masse).

Dans la continuité de ces travaux (2013), Zeng et al. ont utilisé des agents stabilisants de type macro-RAFT pour former des microsphères de PMMA monodisperses fonctionnalisées.⁵⁷ Le principal problème lié à l'utilisation d'un agent macro-RAFT est un contrôle de la distribution en taille peu efficace en dispersion classique. La synthèse mono-étape *via* un amorçage photoinduit est alors la condition nécessaire pour valider le procédé. Dans ce cas de figure, l'agent RAFT macromoléculaire est initialement dans le mélange réactionnel afin d'assurer la stabilité des particules en croissance. Les conditions d'irradiations sont les mêmes que pour l'étude précédente.⁵⁶ Dans le cadre de cette étude, différents agents macro-RAFT ont été synthétisés (Schéma I.10).

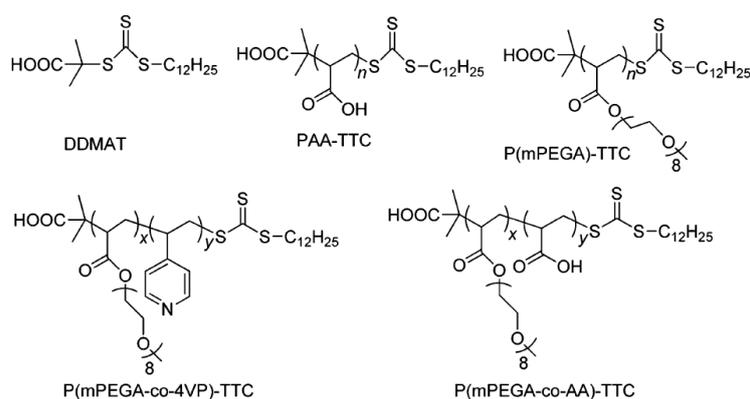


Schéma I.10. Agents macro-RAFT utilisés par Zeng et al. pour former des microsphères monodisperses par polymérisation en dispersion photoinduite. La stéréochimie des composés n'est pas respectée.⁵⁷

Ces différents agents macro-RAFT comportent des squelettes à base d'acide poly(acrylique) (PAA), de poly(éthylène glycol) (PEG) ou de poly(vinylpyridine) qui favorisent la stabilisation stérique aux interfaces et permettent d'apporter des propriétés originales aux microsphères synthétisées. Les principaux résultats de cette étude montrent que l'ajout d'agent réticulant permet de former des microsphères très monodisperses ce qui valide le résultat du procédé mono-étape. Des microsphères fonctionnalisées carboxylate ou pyridyle ont pu également être synthétisées. Les propriétés colloïdales de ces nanoparticules sont présentées dans le Tableau I.5.

Parmi les autres travaux portant sur la photopolymérisation en dispersion, on trouve en 2010, l'étude de Huang et al. sur la copolymérisation du MMA et du MAA.⁵⁹ Les auteurs présentent un procédé de synthèse simple en dispersion de microsphères de MMA qui permet d'apporter des fonctionnalités carboxyles aux particules. Le système d'irradiation est une lampe MMP ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $0,05 \text{ mW cm}^{-2}$) qui irradie verticalement le mélange réactionnel pendant 24 h. Le photoamorceur utilisé est l'AIBN (P1, structure Tableau I.1). Les auteurs soulignent l'effet important de différents paramètres expérimentaux sur la polydispersité en taille des particules de poly(MMA-co-MAA) ainsi que la conversion finale en monomère.

Comme dernier exemple de procédé en dispersion photoinduit, on peut citer le travail de Chernyshev et al. en 2003.⁶⁰ Leur étude examine l'effet du champ magnétique sur la conversion du styrène. Les auteurs ont utilisés un photoamorceur de type I (DBK, P3) ainsi qu'une lampe MHP pour réaliser l'irradiation (500 W, $\lambda > 313$ nm). L'irradiation sous l'effet d'un champ de 1000 G augmente d'environ 20 % la conversion. L'effet du champ magnétique sur les polymérisations en milieu dispersé sera discuté plus tard dans le document, notamment en ce qui concerne la polymérisation en macroémulsion. Les différents procédés de photopolymérisation en dispersion reportés dans la littérature sont résumés dans le Tableau I.5 ci-dessous.

Tableau I.5. Principales études concernant la photopolymérisation en dispersion.

Monomère	Phase continue	Stabilisant	Photoamorceur	Temps/Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
Styrène	Ethanol	<u>S4</u>	<u>P1</u>	16 h Lampe UV ($\lambda = 365$ nm) 1 kW	0,7 – 1 μ m	55
MMA	Ethanol/eau	<u>S4</u>	<u>P2</u>	1 h Lampe MHP ($\lambda = 320-400$ nm) 400W	Env. 1 μ m	58
MMA	Ethanol/Eau	Polyuréthane greffé I 2959 (<u>P4</u>)		30 min Lampe MHP ($\lambda = 320-400$ nm) 400W	0,9 – 1 μ m	28
MMA	Ethanol	<u>S4</u> Agent Macro-RAFT	<u>P2</u>	45 min - 3h Lampe LED ($\lambda = 365$ nm) 3W (0,8 mW cm ⁻²)	0,8 – 2 μ m	56, 57
MMA/MAA	Ethanol/eau	<u>S4</u>	<u>P1</u>	24 h Lampe MMP ($\lambda = 365$ nm) 0,05 mW cm ⁻²	0,8 – 2 μ m	59
Styrène	Isopropanol	<u>S4</u>	<u>P3</u>	300 min Lampe MHP ($\lambda > 313$ nm) 500 W	-	60

On remarquera les faibles valeurs d'irradiance observée en dispersion. Celles-ci peuvent s'expliquer par le choix fait par les auteurs d'obtenir des particules ayant une isométrie élevée en ménageant l'étape de nucléation, très sensible aux modifications de solubilité.⁵⁶ L'isométrie est atteignable pour des vitesses de polymérisations lentes et par conséquent à des valeurs d'irradiance faibles. De plus l'ajout d'un agent RAFT est alors nécessaire pour réduire les I_p en photopolymérisation. Si l'on compare les masses molaires des polymères obtenus par photopolymérisation en dispersion à celle obtenues en dispersion classique on observe que celles-ci sont similaires (entre 10^4 et 10^5 g mol⁻¹) tandis que les I_p sont plus élevés lors d'un amorçage photoinduit (avec agent RAFT : 1,5-2,5 contre 1,0-1,1). Un des désavantages de la photopolymérisation est en effet la génération d'un grand nombre de radicaux au cours de la polymérisation.

3. Photopolymérisation par précipitation

1. Généralités sur le procédé

La polymérisation par précipitation est un cas particulier de la polymérisation en dispersion qui ne conduit pas à la formation d'une suspension colloïdale. Ce procédé fût pour la première fois reporté par Stöver et al. pour synthétiser des microsphères de PDVB.⁶¹ L'état initial du mélange réactionnel ne diffère pas de la précipitation en dispersion, si ce n'est que les précurseurs considérés sont alors multifonctionnels et permettent la synthèse de microsphères réticulées dont le diamètre est typiquement compris entre 0,3 et 5 μm .

L'avantage du procédé précipitant est de pouvoir se passer de stabilisant stérique en utilisant un solvant θ du polymère et en diminuant le contenu en monomère (entre 2 et 5 % en masse en précipitation contre 40 % en masse en dispersion), qui contribue alors aux propriétés de solvation. La formation de microsphères monodisperses stabilisées est rendue possible grâce à l'état de la surface « solvatée θ » des particules et à leur rigidité, rendant celles-ci moins enclines à coaguler lors de la polymérisation (voir Schéma I.11). Initialement, le monomère est soluble dans la phase continue. A cause de la réticulation, le monomère ne gonfle pas le réseau formé pendant la réaction. Ce type de procédé, thermique ou photoinduit, est utilisé pour former des particules dites cœur/écorce (« core/shell ») avec plusieurs couches différenciées de polymère au cœur et en périphérie, pouvant servir à encapsuler un principe actif ou une molécule colorante.

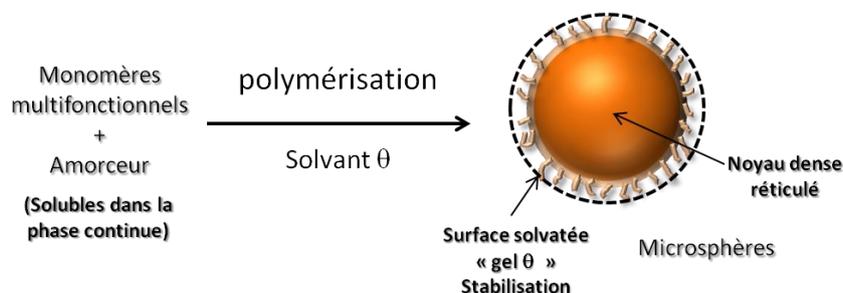


Schéma I.11. Synthèse de particules par photopolymérisation par précipitation.

2. Applications à l'amorçage photoinduit

La production de particules par précipitation du polymère dans une phase continue a été également réalisée par un procédé photoinduit. Le principal avantage du procédé photoinduit est la faible température de réaction empêchant certaines réactions de transfert parasites. Ce type d'amorçage est aussi idéal pour des applications biologiques, sensibles à la température.⁶² Les monomères et comonomères utilisés en polymérisation par précipitation photoinduite sont présentés sur le Schéma I.12. A titre indicatif, les caractéristiques des différents procédés de photopolymérisation par précipitation reportés dans la littérature sont résumées dans le Tableau I.6.

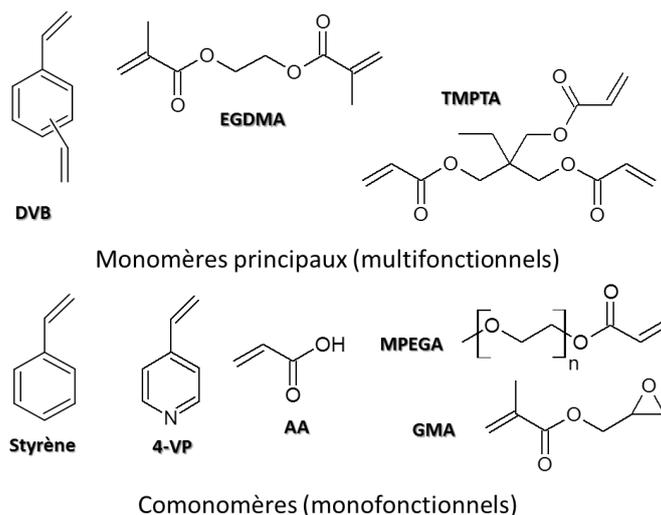


Schéma I.12. Principaux précurseurs employés en photopolymérisation par précipitation.

En 2007, Barner et al. ont utilisé l'AIBN (P1, Tableau I.1), le 2-méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophénone (Irgacure 907, P6) et le DMPA (P5) comme photoamorceurs radicalaires pour photopolymériser par précipitation le DVB dans plusieurs solvants organiques et obtenir des microsphères réticulées.⁶³ L'irradiation a été assurée par une lampe UV non détaillée (0,015 W, $\lambda = 365$ nm).

Ce même type de microsphères a été synthétisé par Irgum et al. en copolymérisant du DVB et du styrène à l'aide de l'AIBN au moyen d'une lampe Xe (150 W).⁶⁴⁻⁶⁶ La photopolymérisation a permis de former des microparticules de diamètre compris entre 1 et 4 μm avec une distribution isométrique très resserrée, tout en évitant la coagulation lors de la précipitation. La taille des particules a pu être contrôlée en faisant varier le temps d'irradiation. Irgum et al. ont aussi reporté la fabrication de microparticules fonctionnalisées époxy par ce même procédé, grâce à l'ajout de méthacrylate de glycidyl éther (GMA) comme comonomère.^{67,68} Les applications pour ce type de structure comprennent les matériaux d'étalonnage en instrumentation ou les phases stationnaires en chromatographie.⁶⁵

Selon un procédé similaire, Zhang et al. ont obtenu en 2013 des microparticules réticulées en photopolymérisant le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) et le 4-vinylpyridine (4-VP) au moyen d'une lampe MHP (140 W, $\lambda = 365$ nm).⁶⁹ Les auteurs ont utilisé un photoinitiateur (dithiocarbamate de benzyle – BDC, voir Schéma I.12) comme photoamorceur et agent de transfert pour amorcer et contrôler la polymérisation. La présence des groupes carbamates permet aussi de fonctionnaliser ultérieurement les particules. L'effet de la concentration en monomère, comonomère et photoinitiateur sur le rendement et la taille des microsphères a été étudié.

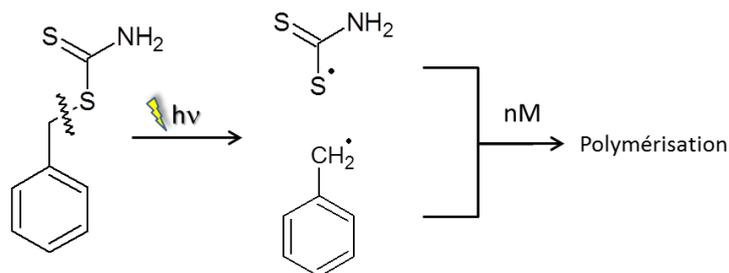


Schéma I.13. Photoinitiateur BDC utilisé comme photoamorceur et agent de transfert pour la polymérisation contrôlée par précipitation de l'EGDMA et du 4-VP.

En 2013, Kong et al. ont synthétisé des microparticules similaires dans l'éthanol en copolymérisant le styrène et le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA).⁷⁰ L'AIBN a été utilisé comme photoamorceur, le système d'irradiation consiste alors en une lampe Xe (150 W). Un autre exemple particulier de polymérisation photoinduite par précipitation a été reporté par Zeng et al. en 2011.⁷¹ Dans cette publication, le dioxyde de carbone liquide (LCO₂) a été utilisé comme phase continue et non le CO₂ supercritique (scCO₂) comme c'était le cas pour des études précédentes.^{72,73} Ceci a été rendu possible grâce à la caractéristique avantageuse de l'amorçage photoinduit, qui peut être réalisé pour des températures inférieures au point critique du CO₂ (31,1°C, 73,8 bars, voir Schéma I.14). La conséquence directe de l'utilisation du LCO₂ est l'amélioration des conditions opératoires (diminution de la température et de la pression réactionnelle) ce qui rend ce procédé plus facilement réalisable en laboratoire. Dans le cadre de l'étude de Zeng et al., la réaction est réalisée à 0 °C et sous 31 bars de pression. La stabilisation par solvation θ à l'interface des particules est assurée en ajoutant de l'éthanol au mélange (31 % en masse). Un des désavantages majeur lié à l'utilisation du CO₂ (supercritique ou liquide) à la place de l'eau pour la synthèse de particules par photopolymérisation est l'augmentation du caractère diffusant du milieu réactionnel du fait de la grande différence d'indices de réfraction entre la phase continue (LCO₂ ou ScCO₂) et la phase monomère.

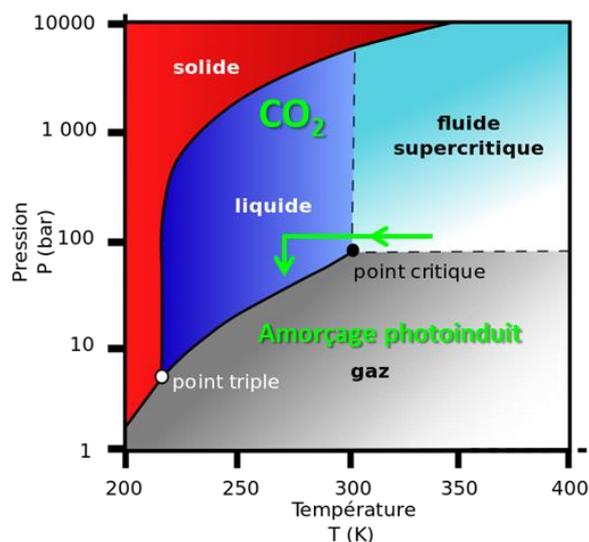


Schéma I.14. Diagramme de phase du CO₂. La pression nécessaire pour maintenir le CO₂ à un état liquide et la température réactionnelle peuvent être réduites grâce à l'amorçage photoinduit.

Des microsphères de tailles comprises entre 0,4 et 0,8 µm ont ainsi été préparées, en utilisant comme précurseurs l'acide acrylique (AA), l'acrylate de méthoxypolyéthylenglycol (MPEGA) et l'acrylate de triméthylolpropane (TMPTA). Un photoamorceur de type I, l'oxyde de triphénylphosphine (TPO, P7) a été utilisé pour amorcer la polymérisation. L'irradiation est quant à elle réalisée par une lampe LED (3 W, λ = 405-410 nm, 0,8 mW cm⁻²). La rapidité de la photopolymérisation est remarquable : 60 min de réaction contre plus de 10 h pour les procédés de polymérisation par précipitation photoinduits présentés précédemment.

Tableau I.5. Principales données concernant la photopolymérisation par précipitation.

Monomères (structures schéma I.11)	Phase continue	Photoamorceur	Temps/Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
DVB	Acétonitrile	<u>P1/P5/P6</u>	24 h Lampe UV (λ = 365 nm) 0,015 W	1 – 3 µm	63
DVB/Styrène	Acétonitrile	<u>P1</u>	24 – 163 h Lampe Xe 150 W	1,4 – 4 µm	64-66
DVB/GMA	Acétonitrile THF	<u>P1</u>	46 – 96 h Lampe Xe 150 W	0,8 – 5,1 µm	67, 68
EGDMA/4-VP	Ethanol	Photoiniferter BDC	10 h Lampe MHP (λ = 365 nm) 140 W	0,3 – 1,4 µm	69
TMPTA/Styrène	Ethanol	<u>P1</u>	120 h Lampe Xe 150 W	0,7 – 2,9 µm	70
AA/MPEGA/TMPTA	Ethanol/LCO ₂	<u>P7</u>	60 min Lampe LED (λ = 405-410 nm) 3 W (0,8 mW cm ⁻²)	0,4 – 0,8 µm	71

4. Photopolymérisation en suspension

1. Généralités sur le procédé

Le procédé en suspension, représenté au Schéma I.15, met en œuvre un système hétérogène non colloïdal car les gouttelettes initiales de monomères présentent une granulométrie dépassant le micromètre. Le photoamorceur est typiquement hydrophobe et solubilisé dans une phase dispersée monomérique. L'émulsification est assurée par agitation du mélange réactionnel pour former des gouttelettes dont la taille varie entre 50 et 10³ µm. Un tensioactif ou un colloïde protecteur est ajouté en faible quantité pour éviter la séparation de phase du système. A la fin de la polymérisation, les particules « ou billes » de polymères d'une taille comprise entre 50 et 10³ µm sont récupérées par filtration et séchage. Des entités d'une dimension plus faible (0,2 à 20 µm) peuvent être produites par microsuspension en augmentant le contenu en stabilisant et la vitesse d'agitation du milieu.

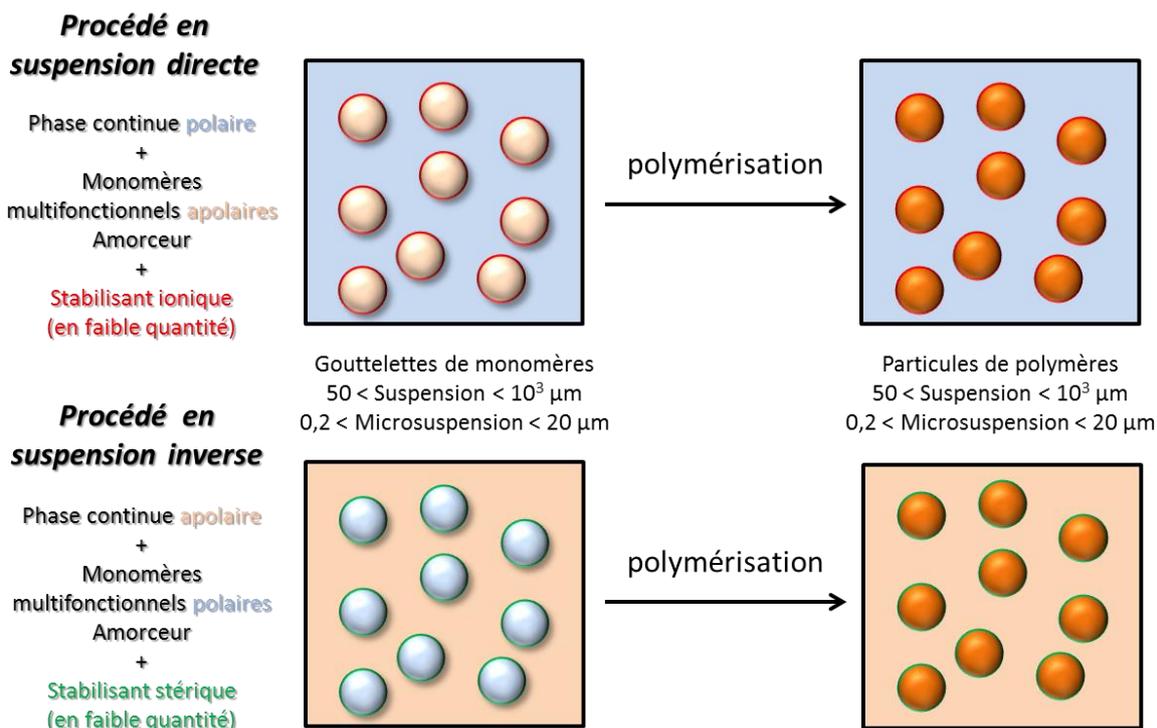


Schéma I.15. Procédés de polymérisation en suspension et microsuspension.

Les procédés de polymérisation en suspension, thermique ou photoinduit, permettent de synthétiser des microsphères de polymère pour des applications variées: charges pour des composites polymères afin d'augmenter les propriétés mécaniques, particules fonctionnalisées servant d'agent complexant, matériaux échangeurs d'ions pour la chromatographie ou vecteurs de principes actifs dans le domaine médical.

2. Applications au procédé photoinduit

Ce dernier champ d'applications a été étudié par Pishko et al. en 2001 pour la synthèse de sphères d'hydrogels capable de relarguer des protéines.⁷⁴ Pour ce faire, le procédé photoinduit de photopolymérisation en suspension inverse a été mis en œuvre en irradiant une suspension de poly(éthylène glycol diacrylate) (PEG-DA) et de triacrylate de pentaérythritol (PETA) (voir Schéma I.16). Le PEG-DA est utilisé à la fois comme monomère et comme agent stabilisant. Le milieu réactionnel est composé d'une huile minérale qui sert de phase continue dans laquelle est dispersée le mélange réactif ainsi qu'un photoamorceur radicalaire de type I, le DMPA (P5). Le diamètre des microsphères réticulées obtenues s'échelonne entre 560 et 840 µm.

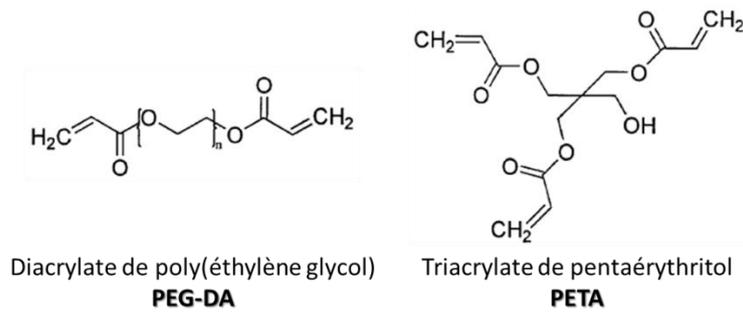


Schéma I.16. Précurseurs utilisés en photopolymérisation en suspension par Pishko et al.⁷⁴

En 2004, Crivello et al. ont fabriqué des microsphères poreuses, fonctionnalisées époxy, dont le diamètre est compris entre 10 et 50 μm . Ils ont réussi à moduler la porosité des microsphères en utilisant différent solvants comme agents porogènes, solubles dans les gouttelettes de monomères.⁷⁵

⁷⁶ Pour réaliser la réticulation, un procédé de photopolymérisation cationique en suspension aqueuse ou organique a été mis en œuvre par les auteurs. Le superacide permettant la polymérisation par ouverture du cycle de l'époxyde est généré par arrachement d'un proton au sein du milieu. Les suspensions aqueuses sont alors stabilisées par le poly(alcool vinylique) (PVA, S5 Tableau I.3) tandis que les suspensions organiques ne contiennent pas de stabilisants. Les photoamorceurs utilisés sont des sels d'onium disposant d'une chaîne lipophile pour assurer leur complète solubilisation dans la phase dispersée (Voir la structure du sel d'onium sur le Schéma I.17).

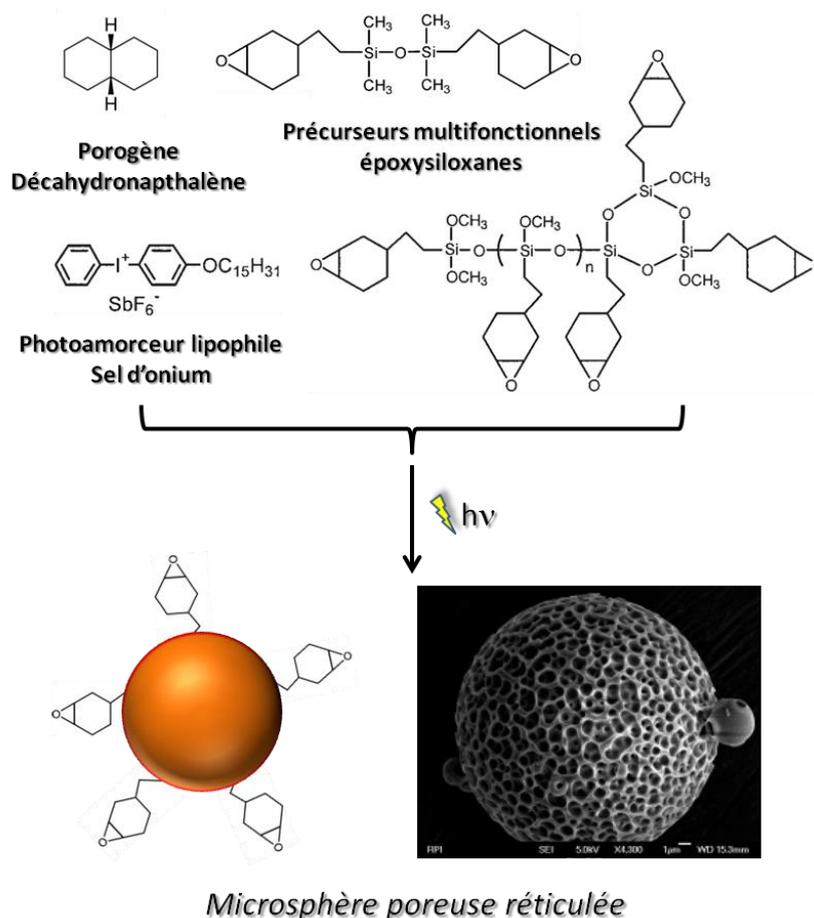


Schéma I.17. Procédé photoinduit de synthèse de microsphères poreuses en suspension développé par Crivello et Falk.⁷⁵ Les fonctions époxy disponibles en surface peuvent être modifiées par traitement chimique pour accéder à d'autres fonctionnalités.⁷⁶

Malgré la forte sensibilité à l'eau des centres actifs cationiques, Crivello et Falk ont montré que la faisabilité du procédé dépend de la taille des gouttelettes de monomère, les paramètres clés étant la quantité de fonctions époxy disponibles en surface et la quantité d'eau piégée à l'intérieur des gouttelettes. L'effet du solvant porogène, du type de photoamorceur et du temps d'irradiation sur la structure des microsphères et leur porosité a aussi été étudié.

En 2010, Du Prez et al. ont synthétisé des microsphères poreuses et non-poreuses en recourant aux chimies thiol-ène et thiol-yne photoinduite via un procédé de polymérisation en suspension organique.⁷⁷ Ce type de réaction (voir Schéma I.18) présente plusieurs avantages : La réaction est dite « douce » c'est-à-dire réalisable avec de faibles valeurs d'irradiance, quantitative ; la stœchiométrie est adaptée entre les fonctions thiol, ène et yne, et rapide ; les valeurs des constantes d'addition du radical thiyl formé sur une double ou une triple liaison sont élevées. Ce type de polymérisation par étapes est particulièrement utilisé pour former des structures biodégradables ou fonctionnalisées.^{78,}

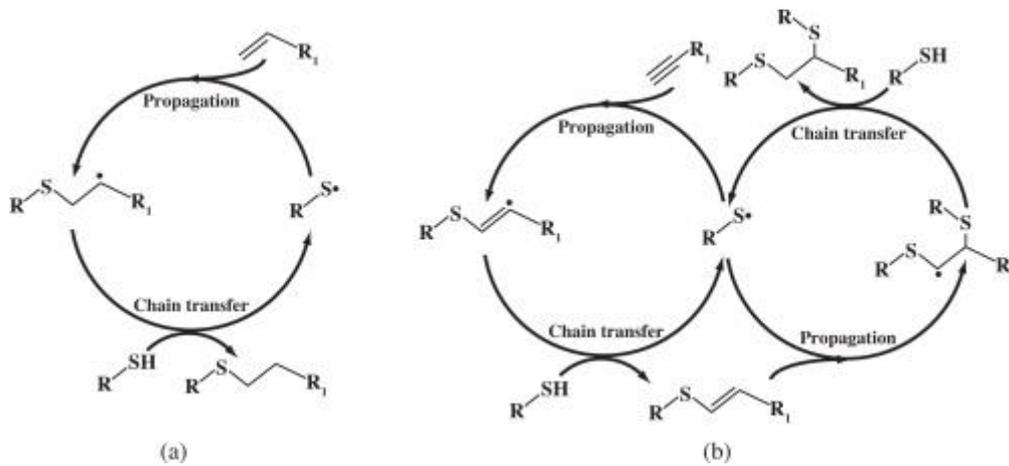


Schéma 1.18. Réaction thiol-ène (a) et thiol-yne (b) photoinduites.⁸⁰

Les particules réticulées, d'une taille supérieure à 250 μm , sont formés par irradiation UV grâce à 12 lampes UV (9 W, $\lambda = 320\text{-}400\text{ nm}$, $2,5\text{ mW cm}^{-2}$) dans un système microfluidique où différents solvants constituent la phase continue de transport (dispositif et précurseurs présentés sur le Schéma I.19). Le DMPA (P5) est utilisé comme photoamorceur radicalaire. En ajoutant des co-monomères idéalement choisis à la formulation, les microsphères peuvent être fonctionnalisées. L'avantage de ce procédé est de pouvoir réaliser la fonctionnalisation en une seule étape sans passer par une étape de post-traitement. La photopolymérisation permet de réticuler chaque microsphère séparément, sans augmenter la température de la phase de transport. La conversion des fonctions réactives peut alors être modulée en variant l'intensité d'irradiation ou le temps de séjour.

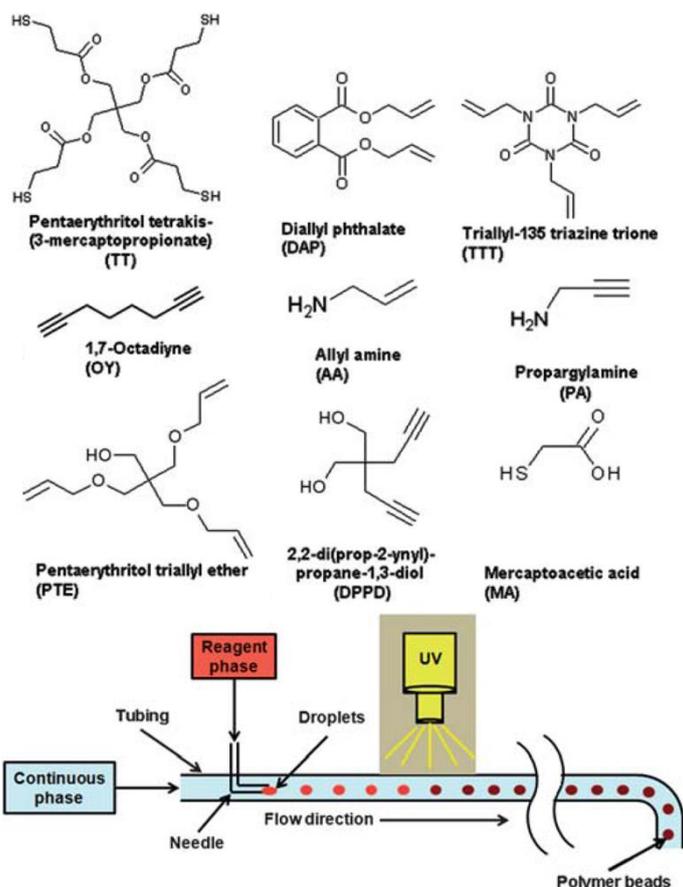


Schéma I.19. Synthèse de microsphère par réticulation thiol-ène et thiol-yne photoinduite dans un dispositif microfluidique.⁷⁷

La chimie thiol-ène fut aussi utilisée par Shipp et al. en 2012 et 2014 pour préparer des microsphères par voie thiol-ene en suspension aqueuse cette fois-ci.^{81,82} Les monomères thiols et ènes multifonctionnels sont réticulés grâce à un photoamorceur de type I, l'Irgacure 184 (P8, Tableau I.1) qui est irradié au moyen d'une lampe MMP (500 W, 90 mW cm⁻²). La phase aqueuse contient un tensioactif, le SDS (S1) ainsi qu'un cosolvant, le toluène. En apportant de l'énergie par ultrasonification et en ajoutant de l'héxadécane comme costabilisant à la suspension, les auteurs ont réussi à réduire le diamètre des particules à une échelle nanométrique. Dans une seconde étude, Shipp et al. se sont intéressés à la structure du tensioactif, et à son impact sur la stabilité et les tailles des microsphères.⁸³ Différents types de tensioactifs furent testés (anioniques, cationiques et non-ioniques).

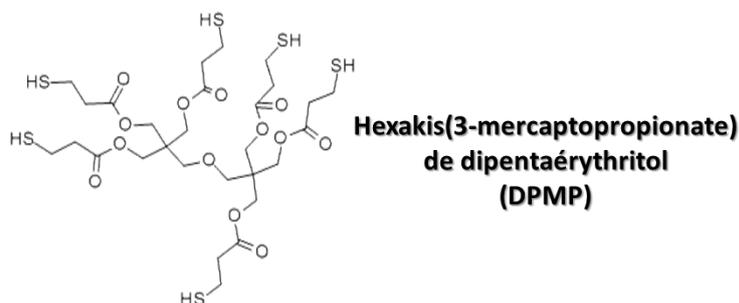


Schéma I.20. Thiol hexafonctionnel utilisé par Zhang et al. pour améliorer la densité de réticulation des microsphères produites en suspension.

Très récemment (2014), Zhang et al. ont décrit la synthèse photoinduite de particules poreuses par voie thiol-ene en suspension.⁸⁴ Les auteurs ont aussi employé l'Irgacure 184 (comme photoamorceur radicalaire) et un polymère linéaire, le PMMA comme porogène. La phase continue aqueuse contient du SDS (S1) comme agent tensioactif. La rapidité de la polymérisation a été mise en évidence (conversion des monomères supérieure à 90 % après 20 s d'irradiation), ainsi que l'augmentation de la résistance à la température de ces matériaux suite à l'utilisation d'un thiol hexafonctionnel (DPMP, Schéma I.20). Les différentes caractéristiques des polymérisations en suspension photoinduites sont rappelées dans le Tableau I.6 ci-dessous.

Tableau I.6. Principaux travaux concernant la photopolymérisation en suspension

Monomère	Phase continue	Colloïde protecteur	Photoamorceur	Temps/Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
PEG-DA/PETA	Huile minérale	-	<u>P5</u>	3 s Lampe UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) (20 mW cm^{-2})	560 – 840 μm	74
Huile époxyxiloxane (Schéma I.17)	Eau Huile minérale	<u>S5</u> (suspension aqueuse)	Sels d'onium (Schéma I.16)	5 min Lampe MMP 200 W ($0,92 \text{ mW cm}^{-2}$)	10 – 50 μm	75-76
Thiol/ène/yne plurifonctionnels (Schéma I.19)	Solvants organiques	<u>S1</u>	<u>P5</u>	> 1 h Lampe UV ($\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$) 9 W ($2,5 \text{ mW cm}^{-2}$)	210 - 600 μm	77
TT/TTT (Schéma I.19 et 20)	Eau	<u>S1</u> Variés (ioniques, non-ioniques)	<u>P8</u>	5 – 10 min Lampe MMP ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 500 W ($> 20 \text{ mW cm}^{-2}$)	10 – 200 μm < 1 μm	81-83
TT/TTT/DPMP (Schéma I.19 et 20)	Eau	<u>S1</u>	<u>P8</u>	1000 s Lampe Hg-Xe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 150 W (18 mW cm^{-2})	30 – 50 μm	84

5. Photopolymérisation en macroémulsion

La polymérisation en émulsion ou « macroémulsion » est un procédé de fabrication de latex bien établi industriellement pour la production de colloïdes polymères linéaires usuels tel que le poly(acétate de vinyle) (PVAc), les copolymères à base de styrène/butadiène, styrène/acrylate et les polyacrylates. Les quantités de polymères produites en macroémulsion sont importantes, aussi l'étude de ce procédé a rapidement constitué un enjeu économique majeur pour l'industrie chimique. Bien que la polymérisation en macroémulsion soit connue depuis la fin de la seconde guerre mondiale, l'amorçage photochimique de ce procédé n'a fait l'objet de recherche que depuis les années 80.

1. Généralités sur le procédé de polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion en phase aqueuse nécessite des conditions particulières de mise en œuvre:

- Un milieu aqueux servant de phase continue,
- Des gouttelettes de monomères dispersées,
- Un agent stabilisant disposant d'une balance entre groupements lipophiles/hydrophiles élevée afin d'assurer une stabilisation efficace des gouttelettes de monomères et la formation de micelles au sein de l'émulsion,
- Un amorceur (radicalaire) soluble dans la phase aqueuse.

Le mécanisme de polymérisation en émulsion est complexe et repose majoritairement sur le phénomène de diffusion des radicaux à travers la phase continue et la croissance des particules de polymères gonflées par le monomère.⁸⁵ Le Schéma I.21 ci-dessous présente les différentes phases de la polymérisation en émulsion.

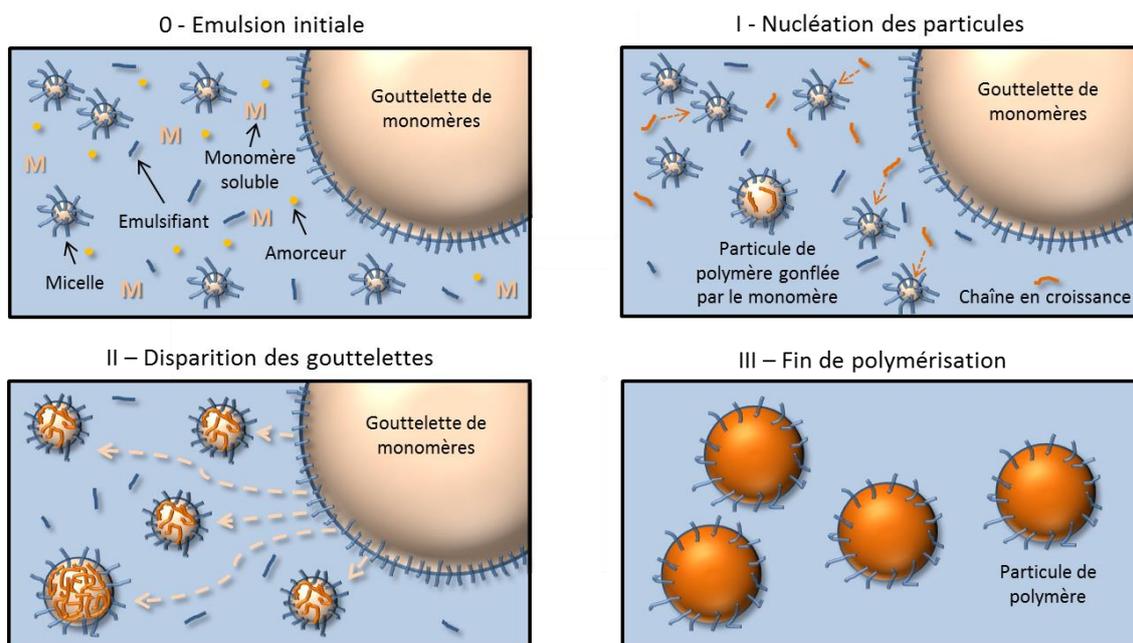


Schéma I.21. Les différentes étapes de la polymérisation en émulsion.

Initialement (0, Schéma I.21), l'émulsion contient des micelles (10 à 50 nm) gonflées de monomère et des gouttelettes majoritairement micrométriques de monomère (1 à 20 μm), d'où son nom de macroémulsion, ce qui la rend fortement polydisperse. L'amorceur est dissous dans la phase aqueuse. Sous l'effet de la chaleur ou d'un rayonnement, des radicaux amorceurs sont produits par décomposition des amorceurs. En s'additionnant sur les molécules de monomères dissoutes, des radicaux en croissance sont formés. Ceux-ci précipitent dans la phase aqueuse, entrent dans les

micelles ou sont micellisés par le tensioactif libre. C'est l'étape de nucléation (I). Le nombre de particules augmentent. A ce stade, la conversion en monomère est d'environ 10 %.

Dans la seconde étape (II), la croissance des particules a lieu par diffusion du monomère à travers la phase aqueuse. La polymérisation s'effectue dans les particules gonflées de monomères pour des conversions comprises entre 10 et 40 %. Le rapport entre monomère et polymère reste alors constant. Cette étape s'achève lorsque les gouttelettes disparaissent entièrement.

La polymérisation se termine (III) lorsque le monomère est totalement consommé dans les particules en croissance (entre 40 et 100 % de conversion). La vitesse de polymérisation peut alors être impactée par l'effet de gel, dû à l'augmentation de la viscosité au sein des particules, qui ralentit la terminaison des radicaux. Le début de la phase III dépend de la solubilité du monomère dans le polymère.

La polymérisation en émulsion engendre des nanoparticules (50 à 500 nm) dont la taille diffère de celles des microgouttelettes initiales (1 à 20 μm). La principale cause de ce changement d'ordre de grandeur est la diffusion des monomères vers les sites en croissance lors de la polymérisation. La polydispersité initiale de l'émulsion et l'absence de costabilisant engendrent aussi une rapide déstabilisation de l'émulsion de monomère en raison du mûrissement d'Ostwald (stabilité allant des minutes aux heures).

2. Application au procédé photoinduit: macroémulsion directe

Les premières tentatives de photopolymérisation en émulsion ont été reportées dès 1981 par Fouassier et al. qui ont montré l'efficacité de l'amorçage photoinduit pour la polymérisation d'une émulsion de MMA stabilisée par le SDS.² L'amorçage photochimique est effectué par différents saccharides, générant sous irradiation UV des hydroperoxydes clivables. L'influence des longueurs d'onde d'irradiation sur les cinétiques est aussi présentée. L'utilisation de longueurs d'ondes UV plus faibles (de $\lambda = 254 \text{ nm}$ à $\lambda = 365 \text{ nm}$) a permis d'augmenter les vitesses de polymérisation. Les émulsions ont été polymérisées par deux lampes à vapeur de mercure (500 et 250 W) en sélectionnant les longueurs d'ondes. Une étude similaire a été réalisée par Encinas et al. en 1983.⁸⁶ Les auteurs ont utilisé cette fois-ci des photoamorçeurs radicalaires tels que le dihydroxyacétone (DHA, P13 Tableau I.1), la di-tert-butyle cétone (DTBK, P9) et le butanone d'hydroxyméthyle (HMB, P10), tous deux hydrophobes. Une lampe mercure ($\lambda = 313 \text{ nm}$) constitue la source d'irradiation. Le DHA, soluble dans la phase aqueuse s'avère être le photoamorçeur le plus efficace : Les vitesses de réaction pour ce dernier système se révèlent plus élevées. Cette étude met en lumière un problème récurrent lié à l'amorçage photoinduit en émulsion : l'inefficacité des photoamorçeurs radicalaires hydrophobes.

Le mécanisme de polymérisation en émulsion est principalement caractérisé par une nucléation localisée dans les micelles. De par leur faible hydrosolubilité, les photoamorceurs couramment utilisés en photopolymérisation radicalaire sont facilement micellisés par les molécules de tensioactif,⁸⁷ empêchant le déclenchement de la polymérisation dans la phase aqueuse.

L'influence de ce phénomène sur les cinétiques de photopolymérisation en émulsion du styrène, du MMA et de l'AA a été étudiée par Turro et al. au cours des années 80.^{1, 88-89} Ceux-ci expliquent la faible efficacité des photoamorceurs organosolubles tels que la diphényle kétone (DBK, P3) lors de la photopolymérisation en émulsion du styrène par ce phénomène de micellisation.¹ En effet, la scission homolytique de ces composés sous l'effet du rayonnement UV engendre la production de paires de radicaux piégés dans la micelle et favorise ainsi les réactions de recombinaison. Ce piégeage des radicaux amorceurs n'est pas observé lors de l'utilisation d'amorceurs solubles dans l'eau. Pour empêcher ce phénomène de micellisation, Turro et al. ont appliqué un faible champ magnétique lors de la polymérisation qui permet de favoriser la non recombinaison des paires de radicaux amorceurs, augmenter leur probabilité de sortie hors des micelles et leur passage dans la phase aqueuse (voir Schéma I.22).

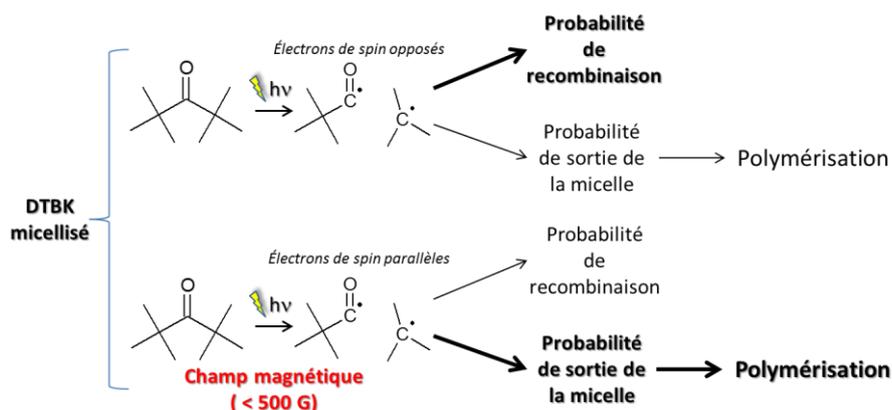


Schéma I.22. Effet du champ magnétique sur la micellisation des radicaux amorceurs issus d'un photoamorceur hydrophobe (ici le DTBK, P9) en polymérisation en émulsion photoinduite.

Cette étude a montré que même un très faible champ magnétique (env. 500 G) pouvait significativement augmenter les cinétiques de polymérisation et ainsi les masses molaires des PS obtenus. De ce fait, il est également possible d'utiliser des photoamorceurs hydrophobes pour déclencher des polymérisations en émulsion, avec une efficacité similaire à celle obtenue avec des photoamorceurs solubles dans l'eau.

Turro et al. ont étudié par la suite (1983) l'effet de l'application d'un champ magnétique externe sur la photopolymérisation en émulsion du styrène, du MMA et de l'AA amorcée par différents photoamorceurs (DBK, KGA P13, AIBN).⁸⁸ Ils montrèrent que l'effet du champ magnétique sur la

polymérisation était effectif pour des photoamorceurs engendrant des paires de radicaux à l'état triplet (de type cétones aromatiques comme sur le Tableau I.1) mais inexistant pour des paires à l'état singulet (de type azo tel que l'AIBN). Dans le premier cas seulement, la présence d'un champ magnétique externe de 5000 G entraîne une augmentation de la polydispersité en masse du poly(styrène) formé. L'effet isotopique sur la probabilité de recombinaison des radicaux amorceurs a lui aussi été étudié dans trois cas, résumés sur le Schéma I.23a. La présence d'isotopes ^{13}C en différentes positions d'une molécule de DBK affecte la probabilité de sortie des radicaux dans la phase aqueuse (effet de « cage » à radicaux). Dans une autre étude datant de 1986, Turro et al. ont ajouté des sels de lanthanide, de magnésium ou de gadolinium lors de la polymérisation photoinduite en émulsion du styrène ou du MMA.⁸⁹ Sous forme de sels, ces ions ont pour effet d'augmenter la taille des micelles et de réduire l'efficacité de sortie des radicaux amorceurs hors des micelles.

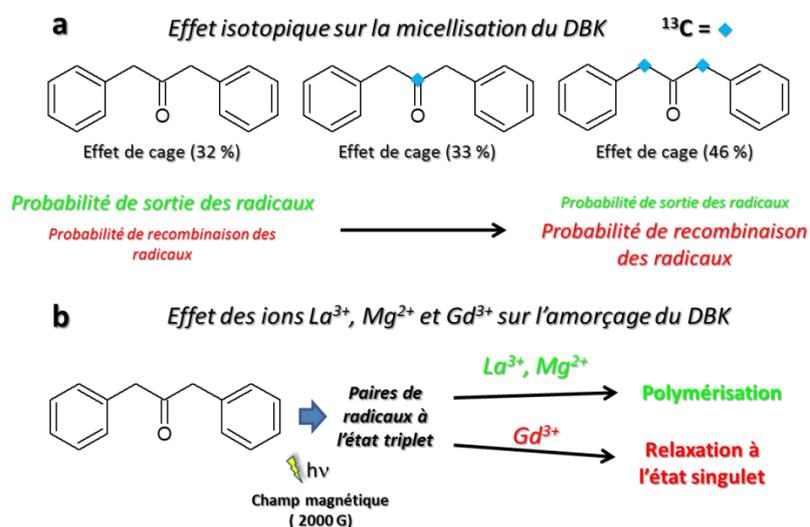


Schéma I. 23 Principaux résultats de Turro et al. concernant la polymérisation photoinduite du styrène en émulsion. Effet isotopique sur la micellisation du DBK (a).⁸⁸ Effet de la présence d'ions sur l'amorçage du DBK (b).⁸⁹

Cependant, dans le cas du styrène, des conversions et des masses molaires élevées ont été obtenues en présence des ions lanthanides et magnésium, à la condition d'appliquer des champs magnétiques élevés (2000 G). La présence des ions gadolinium influe quant à elle négativement (à 0 G comme à 2000 G) sur la probabilité de passage des radicaux micellisés dans la phase aqueuse (voir Schéma I.23b). Des masses molaires faibles sont alors obtenues. L'inefficacité de la polymérisation due au gadolinium peut s'expliquer par la nature paramagnétique de l'ion Gd^{3+} contrairement aux ions magnésium et lanthanides diamagnétiques. L'ajout de ces ions en présence ou non d'un champ magnétique externe n'a cependant aucun effet sur la polymérisation en émulsion photoinduite du MMA, les lieux de nucléation n'étant pas les mêmes selon les auteurs. Ces travaux de Turro et al. constituent jusqu'alors les seules études reportées concernant l'amorçage photoinduit de la

polymérisation en émulsion directe. Ce n'est que près de 20 ans plus tard que d'autres travaux en émulsions sont proposés.

En 2003 Lacroix-Desmazes et al. ont synthétisé par photopolymérisation radicalaire contrôlé en émulsion du PMMA en utilisant l'acide benzoïque de 4-diéthylthiocarbamoysulfanylméthyle (DTBA, voir Schéma I.23) à la fois comme tensioactif, photoamorceur et agent de contrôle de la polymérisation (photo-surf-iniferter).⁹⁰ L'ajout d'un tensioactif conventionnel comme le SDS impacte alors négativement le contrôle de la polymérisation par la formation de micelles. En parallèle du contrôle, l'autre avantage autorisé par l'utilisation du DTBA provient de la fonctionnalisation des bouts de chaîne de PMMA par des fonctions carboxyliques. Cette caractéristique permet aux auteurs de réaliser le greffage du latex de PMMA sur un copolymère de poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle).

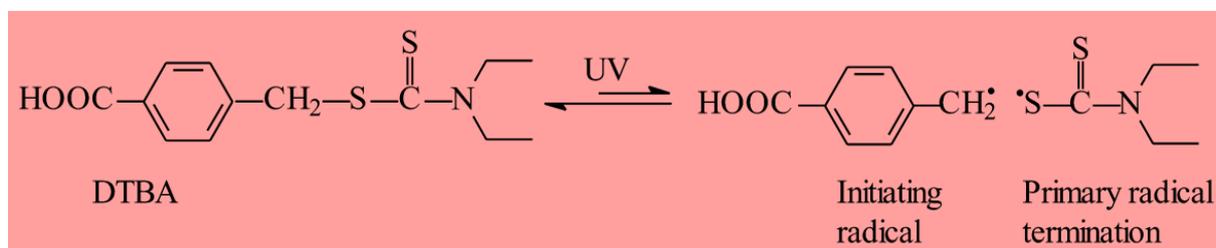


Schéma I.23. Photodégradation du photo-surf-INIFERTER DTBA utilisé par Lacroix-Desmazes et al. en photopolymérisation en émulsion.⁹⁰

En 2009, Yang et al. ont reporté la polymérisation en émulsion du styrène sous irradiation UV pour synthétiser des nanolatex de PS transparent.⁹¹ Pour ce faire, les auteurs ont utilisé une lampe MHP de 375 W. Deux photoamorceurs radicalaires ont été employés, un hydrosoluble l'Irgacure 2959 (P4, Tableau I.1) et le DMPA hydrophobe (P5). Après 2 h d'irradiation, l'émulsion de styrène (10 % en masse) polymérisé avec le DMPA, présente une turbidité élevée avec une taille moyenne de particules de 80 nm tandis que celle amorcée par l'I 2959 est complètement transparente (voir Schéma I.24) avec une taille moyenne de particules de 30 nm.

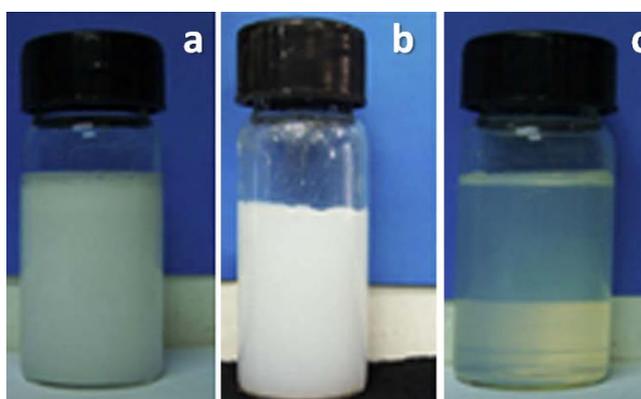


Schéma I.24. Macroémulsion de styrène initiale (a), nanolatex de polystyrène photopolymérisé en présence de DMPA (b, turbide) et d'Irgacure 2959 (c, transparent).⁹¹

Yang et al. ont montré que les chaînes de PS amorcées par l'Irgacure 2959 contiennent des groupements hydroxyles (issus de l'addition des radicaux amorceurs sur les monomères). Ils ont supposé que ceux-ci se comportent comme des molécules costabilisantes, ce qui permet d'améliorer la stabilité de l'émulsion et de diminuer la taille des particules.

Le MMA a été photopolymérisé en émulsion par Ma et al. en 2010 pour former des nanocapsules de PMMA/paraffine.⁹² Des tensioactifs non-ioniques ont été employés, de type sorbitan monooléate (voir Schéma I.27). Les microcapsules sont obtenues rapidement, en moins de 30 min grâce l'irradiation d'une lampe UV de 1000 W et ont une taille comprise entre 0,5 et 2 μm .

En 2011, Tauer et al. ont comparé l'effet de différents photoamorceurs radicalaires sur la photopolymérisation du styrène en masse et en émulsion.⁹³ Ces amorceurs sont visibles sur le Schéma I.25. Les émulsions contenant l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine (BAPO) ou le bis(4-méthoxybenzoyl)diéthylgermanium (BAG) ont été irradiées par deux tubes fluorescents à lumière blanche (18 W). La photopolymérisation par auto-amorçage du styrène a aussi été réalisée.

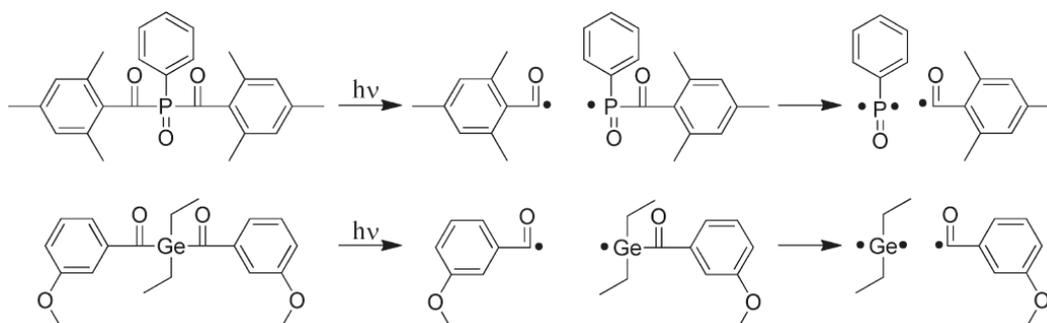


Schéma I.25. Photoamorceurs utilisés par Tauer et al. lors de la photopolymérisation du styrène en émulsion (BAPO en haut, BAG en bas).⁹³

Le compartimentage de la polymérisation dans le cadre du procédé en émulsion a été mis en évidence, entraînant l'augmentation des cinétiques de polymérisation et des masses molaires. Les auteurs ont aussi mis en évidence un mécanisme de transfert d'électron photoinduit entre une chaîne de PS terminée et une molécule de styrène qui permet à la polymérisation de se poursuivre après la consommation du photoamorceur. Ce phénomène engendre une augmentation conséquente des masses molaires. Tauer et al. ont aussi remarqué que l'amorçage photoinduit de l'émulsion par des photoamorceurs hydrophobes engendrait deux types de régime de polymérisation : dans les particules en croissance (régime classique du procédé en émulsion) et dans les grosses gouttelettes très polydisperses pour finalement former un coagulum (régime proche de la polymérisation en masse).

Les latex de PS obtenus ont une taille de particule moyenne d'environ 100 nm, les coagula présentent une polydispersité en taille élevée (entre 100 nm et 200 µm).

Le PVAc est un autre polymère pouvant être produit en émulsion par voie photochimique. Mah et al. ont obtenu ce polymère en utilisant un tensioactif anionique, l'éther de poly(oxyéthylène)₁₀ nonyle phényle sulfate d'ammonium et son équivalent non-ionique, l'éther de poly(oxyéthylène)₂₀ nonyle phényle (respectivement APOENPES et POENPE voir Schéma I.26).^{94, 95} Le potassium persulfate (KPS, P11) a été utilisé comme photoamorceur et irradié dans l'UV à 300 nm grâce à une lampe MHP (500 W). Des degrés de branchement plus faibles et des degrés de polymérisation élevés sont observés lorsque l'acétate de vinyle (VAc) est photopolymérisé à 0 °C au lieu de 20 °C, cette condition opératoire diminuant les probabilités de réaction de transfert. Des résultats identiques ont été obtenus à de plus faibles températures en utilisant un tensioactif non-ionique.⁹⁵

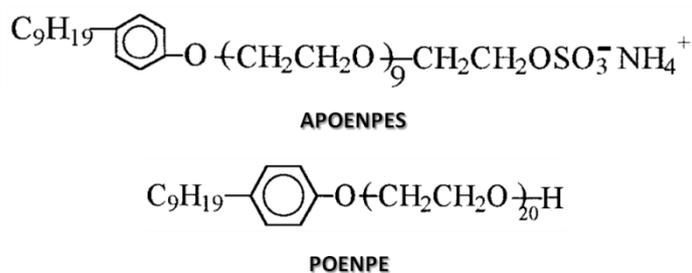


Schéma I.26. Tensioactifs ionique et non-ionique utilisés par Mah et al pour photopolymériser du PVAc en macroémulsion.^{94, 95}

3. Application au procédé photoinduit : macroémulsion inverse

La polymérisation en macroémulsion inverse peut aussi être amorcée photochimiquement. Les solvants utilisés sont organiques et la phase monomère aqueuse. Les études sur la photopolymérisation en émulsion inverse concernent principalement la polymérisation de l'acrylamide, un monomère très soluble dans l'eau. Les études de Mandal et al.^{96, 97} et de Liu et al.⁹⁸ se sont intéressées aux aspects cinétiques. Dans le premier cas, l'utilisation du KGA (P13), hydrosoluble, comme photoamorceur radicalaire rend le mécanisme de polymérisation différent du procédé classique par le lieu de nucléation, localisé dans les gouttelettes et non plus dans la phase continue organique. Ce mécanisme, du type suspension au regard de la taille des entités considérées, a été reporté par d'autres auteurs.⁹⁹ Mandal et al. ont par ailleurs montré que les cinétiques de polymérisation réalisées en utilisant un photoamorceur générant une espèce radicalaire triplet (KGA) suivaient la même loi que pour des polymérisations initiées via une espèce radicalaire singulet (AIBN). Ce résultat montre que le mécanisme de polymérisation photoinduite n'est pas le miroir de celui observé en émulsion directe. En effet, le KGA hydrosoluble n'est pas micellisé par le stabilisant stérique ajouté, le sorbitan de monooléate (voir Schéma I.27). Ceci permet aux radicaux amorceurs de passer

facilement dans la phase continue de toluène. Les principales caractéristiques des travaux concernant le procédé de polymérisation en macroémulsion photoinduit sont résumées dans le Tableau I.7 ci-dessous.

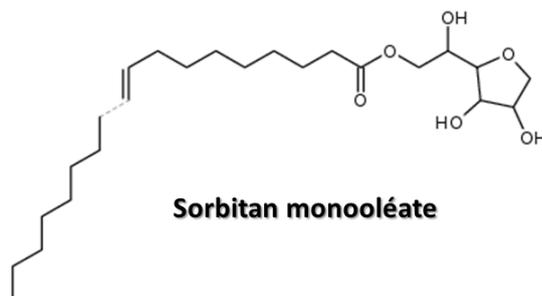


Schéma I.27. Stabilisant stérique utilisé par Mandal et al. et Liu et al pour la photopolymérisation de l'acrylamide en macroémulsion inverse.^{96, 98}

Tableau I.7 Principales caractéristiques des photopolymérisations en macroémulsion reportées dans la littérature

Monomère	Phase continue	Tensioactif	Photoamorceur	Temps/Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
MMA	Eau	<u>S1</u>	Saccharides	Lampe MHP ($\lambda = 254$ à 365 nm) 500 et 250 W	-	2
MMA	Eau	<u>S1</u>	<u>P9/P10/P13</u>	Lampe MHP ($\lambda = 313$ nm)	-	86
Styrène/MMA/AA	Eau	<u>S1</u>	<u>P1/P3/P9/P13</u>	1 – 8 h Lampe MHP ($\lambda = 313$ à 350 nm) 1000 W	-	1, 88-89
MMA	Eau	<u>DTBA (Schéma I.23)/S1</u>		24 h Lampe MHP 125 W ($0,94$ W cm ⁻²)	-	90
Styrène	Eau	<u>S1</u>	<u>P4/P5</u>	150 min Lampe MHP ($\lambda = 365$ nm) 375 W	24 – 139 nm	91
MMA	Eau	Sorbitan monooléate (Schéma I.27)	<u>P4</u>	30 min Lampe UV 1000 W	0,5 – 2 μ m	92
Styrène	Eau	<u>S1</u>	BAPO/BAG (Schéma I.23)	< 300 h 2 Tubes fluorescent (lumière blanche) 2x18 W ($0,5$ mW cm ⁻²)	100 nm (latex) 0,1- 10 μ m (coagulum)	93
VAc	Eau	APOENPES POENPE (Schéma I.25)	<u>P11</u>	240 min Lampe MHP 500 W	-	94, 95
Acrylamide	Toluène	Sorbitan monooléate	<u>P12</u>	120 min Lampe Hg-Xe ($\lambda = 313$ nm) 1000 W	-	96, 97
Acrylamide	Kérosène	Sorbitan monooléate	<u>P5</u>	Lampe MMP ($\lambda = 365$ nm) 250 W ($55-60$ mW cm ⁻²)	-	98

6. Photopolymérisation en microémulsion

1. Généralités sur le procédé

Lorsque la quantité de tensioactif est élevée (système tri-composants) ou que l'on incorpore une molécule co-surfactante à chaîne courte (système quadri-composants) à la phase dispersée, un très grand nombre de micelles est généré et une phase monomérique extrêmement divisée peut être obtenue. Ce type de milieu hétérogène est nommé microémulsion. Les gouttelettes au sein d'une microémulsion ont un diamètre compris entre 10 et 20 nm. La stabilité de ce type de dispersion colloïdale est bien supérieure à celle des macroémulsions, on parle alors de stabilité thermodynamique (stabilité sur des mois ou des années). Il est aussi intéressant de noter que ces milieux sont obtenus avec un apport d'énergie extérieure minimal (faible agitation mécanique ou magnétique). Les microémulsions sont typiquement des systèmes ternaires (eau/huile/tensioactif) ; ainsi, en fonction des proportions en eau ou en huile, on pourra obtenir une microémulsion directe (eau majoritaire) ou inverse (huile majoritaire). En faisant varier la concentration en tensioactif, on observe la formation de systèmes bicontinus où l'organisation est beaucoup plus aléatoire, avec des interconnexions entre les différentes phases ou, lorsque la concentration en tensioactif est élevée, de milieux monophasiques lamellaires. La polymérisation en microémulsion directe concerne des monomères usuels tels que le styrène^{100, 101} ou les acrylates.^{102, 103} Le procédé inverse met en jeu principalement l'acrylamide.¹⁰⁴ Le procédé de polymérisation du styrène en microémulsion directe est explicité sur le Schéma I.28.

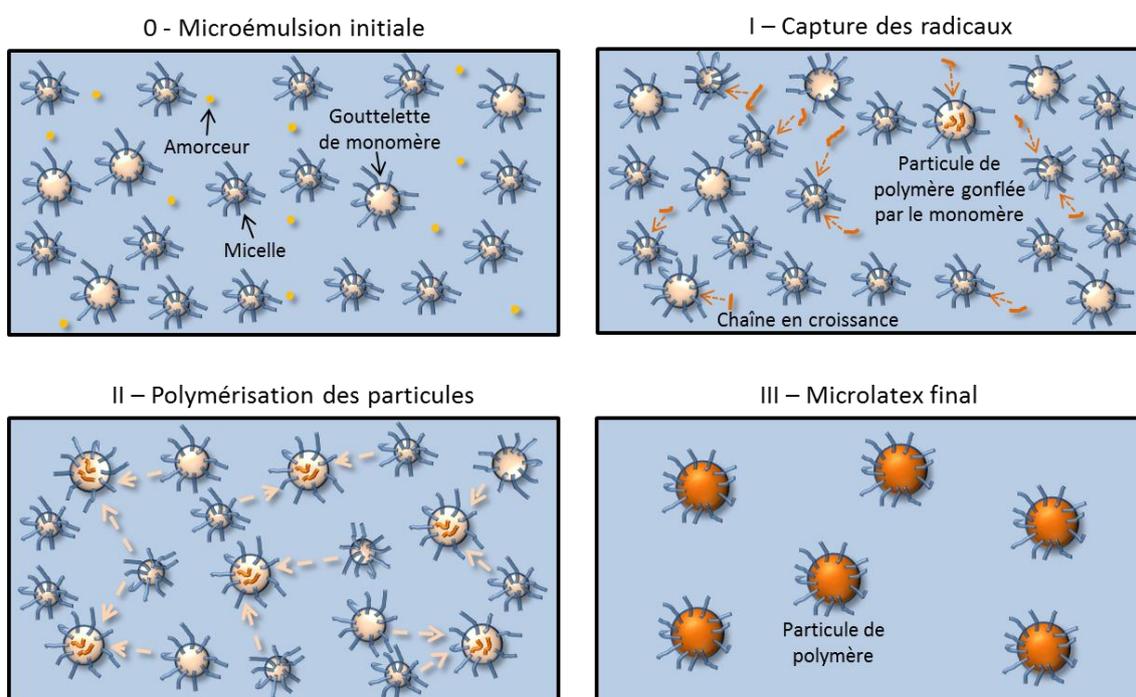


Schéma I.28. Polymérisation en microémulsion directe du styrène (costabilisant : 1-pentanol). Un amorceur hydrosoluble est alors employé le KPS (P11).¹⁰¹

L'extrême division du milieu dispersé et l'échelle de taille des entités rendent la distinction entre gouttelettes et micelles floue (0) si bien que pour décrire le mécanisme de polymérisation en microémulsion, certains auteurs parleront de nucléation micellaire ou de nucléation dans les gouttelettes (I). Comme présenté sur le Schéma I.28, Guo et al. ont postulé que les gouttelettes non nucléées peuvent jouer le rôle de réservoirs en monomère (II) et contribuer à la croissance des particules par diffusion de monomère ou coalescence. Pour preuve, la taille des particules obtenues (40-60 nm) augmente généralement légèrement par rapport à la taille des gouttelettes de la microémulsion initiale (III). Comme l'ont montré les auteurs, la vitesse de polymérisation en microémulsion dépend alors de la solubilité de l'amorceur : les radicaux issus d'un amorceur hydrosoluble n'étant pas micellisés, contrairement à des radicaux obtenus par la décomposition d'un amorceur organosoluble, la polymérisation déclenchée par un amorceur hydrosoluble est plus rapide.

2. Applications au procédé photoinduit : microémulsion directe (H/E)

La transparence des microémulsions, du fait de leur faible taille nanométrique, revêt une importance majeure pour les photochimistes. La photopolymérisation en microémulsion permet de produire des latex polymères ou copolymères aux masses molaires très élevées et aux distributions en taille étroites. La majeure partie des études sur la polymérisation en microémulsion concerne des systèmes en phase continue aqueuse ou en phase continue organique ; il en est de même lorsque l'amorçage est photoinduit.

La photopolymérisation en microémulsion directe (phase continue aqueuse) a été décrite pour la première fois par Turro et El-Aasser en 1987 qui ont polymérisé ainsi le styrène avec une lampe MHP ($\lambda = 313 \text{ nm}$, $3,6 \text{ mW cm}^{-2}$), en utilisant le DBK (P3) comme photoamorceur radicalaire.¹⁰⁵ Sauf exception, le tensioactif considéré par la suite est systématiquement le SDS. Ils mirent en évidence un mécanisme de polymérisation où la vitesse de polymérisation s'est révélée dépendante de la concentration en photoamorceur et de l'intensité lumineuse ($R_p \propto [DBK]^{0,2} L^{0,2}$). L'augmentation de ces deux grandeurs a permis d'accélérer les cinétiques de polymérisation, mais entraîne une diminution des masses molaires. Larpent et Tadros ont montré en 1991 qu'il est possible d'élargir la gamme des monomères photopolymérisables en microémulsion au MMA et VAc.¹⁰⁶ La stabilité des nanolatex produits a été évaluée également en montrant que les latex chargés (amorceurs ioniques comme le KPS, P11) étaient moins stables que les latex issus d'un amorçage non-ionique (AIBN, P1) lors de l'ajout volontaire d'électrolyte. Au niveau des propriétés colloïdales, une augmentation systématique des tailles de particules (de 23 à 61 nm) par rapport aux gouttelettes (de 8 à 15 nm) est observée, rendant compte d'un probable mécanisme de polymérisation par coalescence des gouttelettes comme le montre le Schéma I.29 ci-après.

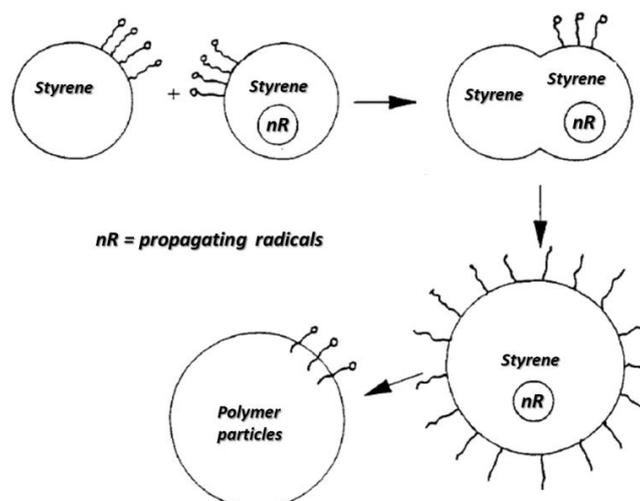


Schéma I.29. Mécanisme de polymérisation en microémulsion proposé par Larpent et Tadros par coalescence des gouttelettes. Le cas du styrène est ici présenté mais peut aussi s'appliquer au MMA et au VAc.¹⁰⁶

Le mécanisme de polymérisation photoinduite du BA en microémulsion fut examiné en détail par Capek et al.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ L'amorçage photochimique est réalisé par auto-amorçage du BA ou en utilisant des photoamorçeurs radicalaires (AIBN, DMPA) sous irradiation UV à 313 ou 365 nm. Comme résultat marquant, les auteurs ont constaté que la réaction de polymérisation continuait lorsque la source de photons était coupée (régime de post-polymérisation visible sur la Figure I.3). Ce phénomène a révélé l'effet stabilisant des micelles (cage à radicaux) sur les radicaux amorceurs lors du mécanisme de polymérisation. De plus, le nombre de particules formées augmente lors de la post-polymérisation, ce qui constitue la preuve d'un transfert de ces radicaux micellisés à travers la phase aqueuse par désorption et d'une nucléation continue tout au long de la polymérisation. Ces expériences ont confirmé la prédominance de la nucléation dans les micelles sur la nucléation homogène. Enfin, les masses molaires importantes obtenues s'expliquent par le milieu compartimenté (micelle/gouttelette) qui favorise l'étape de propagation au détriment des étapes de terminaison. Une étude détaillée en microémulsion sur le devenir des radicaux désorbés a été réalisée par Capek.¹⁰⁸ Les nanolatex produits ont typiquement une taille comprise entre 30 et 50 nm. Celle-ci diminue lorsque la concentration en photoamorceur augmente. Les masses molaires sont affectées de la même manière et passent de 1.10^3 kDa à 3.10^3 kDa lorsque la concentration en photoamorceur augmente.

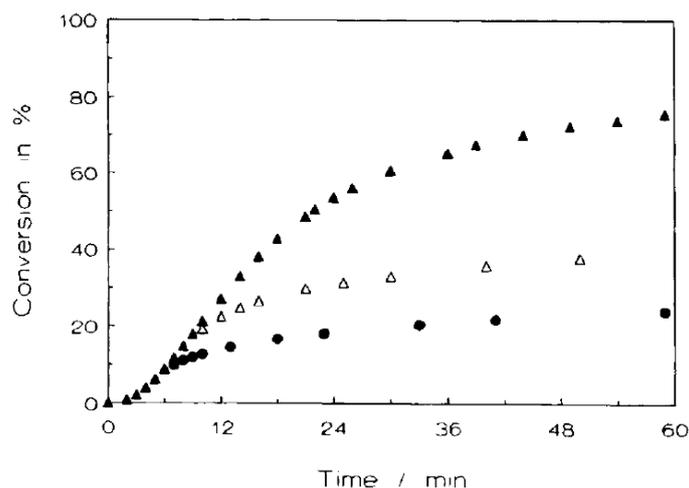


Figure I.3. Post-polymérisation lors de la photopolymérisation du styrène en microémulsion. Irradiation continue (▲), arrêt à 5 min (●), arrêt à 10 min (△).¹⁰⁷

Un amorçage photochimique original en microémulsion a été proposé par Wang et al. Ceux-ci ont utilisé un photoamorceur amphiphile chargé (photo-inisurf), de type peroxyde (voir Schéma I.30a), présent à l'interface des gouttelettes, afin de réaliser la polymérisation du styrène.¹¹⁰ La décomposition de ce photoamorceur sous irradiation UV (8 W, $\lambda = 350$ nm) permet de générer en théorie une paire de radicaux différenciés, l'un restant dans la gouttelette de monomère, l'autre dans la phase aqueuse. Comme on peut le voir sur le Schéma I.30, l'interaction entre le radical chargé positivement et la tête ionique du tensioactif est plus ou moins forte:

- Si le tensioactif est le DTAB chargé positivement, la répulsion permet l'augmentation du nombre de radicaux dans la phase aqueuse avec pour conséquence une diminution des masses molaires (Schéma I.30b).
- Si le tensioactif est le SDS chargé négativement, l'attraction ionique est forte et la recombinaison des radicaux est facilitée. Le nombre de radicaux passant dans la phase aqueuse diminue ce qui engendre l'augmentation des masses molaires (Schéma I.30c).

L'utilisation de ce type de photoamorceur chargé s'avère particulièrement avantageuse pour contrôler les propriétés des polymères formés.

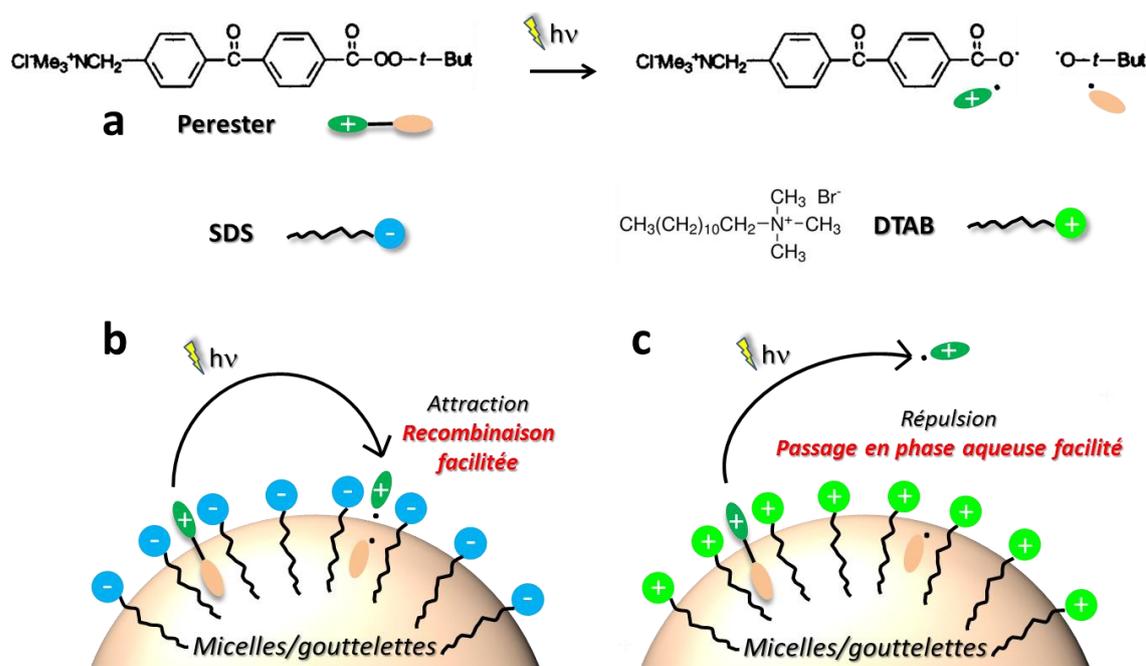


Schéma I.30. Photoamorceur amphiphile chargé positivement, utilisé pour la photopolymérisation en microémulsion de styrène (a). Interactions à l'interface d'une gouttelette lors de l'irradiation pour deux types de tensioactif : le SDS chargé négativement (b), le bromure de dodécyltriméthyle ammonium (DTAB) chargé positivement (c).

En 2000, Capek a reporté la photopolymérisation de microémulsions en utilisant des macromonomères comme costabilisants.¹¹¹ Dans le premier cas, un système photoamorceur de type II a été utilisé (mécanisme visible sur le Schéma I.1). Ce système comprend la méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la dodécyle thioxanthone (DTX) qui sont irradiées monochromatiquement à 365 nm. La copolymérisation du poly(oxyde d'éthylène) modifié méthacrylate (POE-MA) avec différents (méth)acrylates d'alkyles, permet le remplacement de la stabilisation électrostatique par une stabilisation stérique. Ce nouveau type de stabilisation augmente la taille des gouttelettes et diminue les vitesses de polymérisation ainsi que les masses molaires. Capek suppose que le mécanisme de nucléation est affecté par ce changement de stabilisation. En effet, la réticulation engendrée par le POE-MA aux interfaces protège de la dégradation par diffusion et limite la probabilité de sortie et d'entrée des radicaux dans les gouttelettes. La nucléation et la polymérisation sont par conséquent localisées dans les gouttelettes. Capek suppose ainsi qu'un régime de type « miniémulsion » contribue alors à la polymérisation. Pour finir, celui-ci a montré que le type de comonomère utilisé affecte aussi les vitesses de polymérisation et les masses molaires finales.

Dans une seconde étude datant de 2002,¹¹² Piskin et al. ont photopolymérisé des microémulsions de MMA ou de méthacrylate de butyle (BuMA) par auto-amorçage sous irradiation UV à l'aide d'une lampe MHP (300 W). Les auteurs ont employé un macromonomère poly(N-acétyléthylèneimine) PNAEI, utilisé à la fois comme costabilisant et comonomère, comportant des fonctions réactives cinnamoyl

(voir Schéma I.31). Les fonctions cinnamoyle sont connues pour réagir en copolymérisation avec le styrène ou le MMA.¹¹³ L'incorporation du macromonomère, présent alors à la surface des particules formées, permet une compatibilité accrue de celles-ci dans des matrices polymères de commodité.

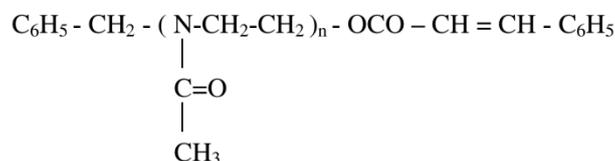


Schéma I.31. Macromonomère PNAEI utilisé comme costabilisant par Piskin et al.¹¹²

En 2005, Scranton et al. ont photopolymérisé une microémulsion de BA conduisant à un latex fortement fonctionnalisé par des groupement hydroxyles.¹¹⁴ Le système photoamorceur est un mélange MDEA/Rose Bengale (RB) autorisant une irradiation dans le visible (550 nm). La lampe Hg-Xe utilisée (200 W) a par ailleurs été munie d'un filtre ($\lambda > 380$ nm) pour bloquer l'auto-amorçage sous longueurs d'onde courtes. L'utilisation de la MDEA permet d'apporter la fonctionnalisation aux chaînes de poly(acrylate de *n*-butyle). L'aire interfaciale élevée des microémulsions permet de maximiser la probabilité de réaction entre des espèces amorçantes hydrophiles et le monomère hydrophobe. De plus, la présence des groupes fonctionnels permet d'utiliser ces polymères comme précurseurs pour synthétiser des structures hybrides (copolymères acrylate/uréthane par réaction des fonctions hydroxyles avec des isocyanates). Ce procédé de polymérisation en microémulsion a été par la suite breveté.¹¹⁵ En 2008, Wan et al. ont formé des nanoparticules (diamètre compris entre 34 et 52 nm) de copolymère styrène-BA-silane acrylate.¹¹⁶ Par hydrolyse-condensation (procédé sol-gel) des fonctions alkoxy-silyles, un taux élevé de réticulation a pu être obtenu par la formation d'un réseau siloxane.

3. Photopolymérisation en microémulsions inverse (E/H)

Les polymérisations en microémulsion inverse mettent en jeu des nanogouttelettes de monomère hydrophile dispersées dans une phase organique continue. L'avantage du procédé en phase inverse est de pouvoir se passer de costabilisant, nécessaire en microémulsion directe afin d'éviter la séparation de phase : sans costabilisant, un haut contenu en tensioactif doit être ajouté pour former une microémulsion. Lors de la polymérisation, les interactions de type Van der Waals entre micelles peuvent engendrer la coagulation du système et conduire à la séparation des phases.¹⁰⁶ Le costabilisant peut en effet limiter les masses molaires des polymères obtenus par réaction de transfert de chaîne. A l'instar des microémulsions directes, les microémulsions inverses sont des milieux optiquement transparents (entités d'échelle nanométrique inférieures à 50 nm) et ont été très tôt utilisées pour réaliser la photopolymérisation de monomères hydrosolubles tels que l'acrylamide.¹¹⁶ Ces études ont mis en jeu comme tensioactif le dioctyle sulfosuccinate de sodium ou Aérosol-OT (voir Schéma I.32).

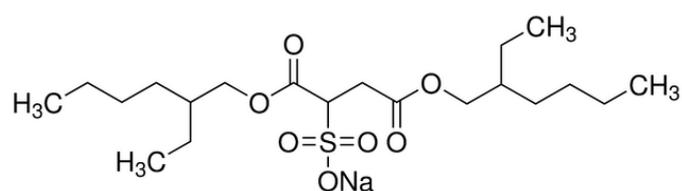


Schéma I.32. Dioctyle sulfosuccinate de sodium ou Aérosol-OT (AOT) utilisé couramment comme tensioactif en microémulsion inverse.

Le mécanisme de polymérisation en microémulsion inverse photoinduite a été particulièrement étudié par Candau et al.^{20, 117} En utilisant l'AIBN comme photoamorceur radicalaire hydrophobe, ceux-ci ont montré que la croissance de particules de polyacrylamide pouvait provenir de la collision-coalescence entre les particules ou de la diffusion de monomère. Ce mécanisme est le parfait miroir de celui énoncé par Guo et al. pour les microémulsions directes polymérisées par un amorceur hydrosoluble. Holtzschler et al. ont aussi reporté la photopolymérisation de microémulsions inverse d'acrylamide préparées à l'aide de tensioactif non-ionique.¹⁰⁴ La photopolymérisation en microémulsion inverse peut être utilisée pour créer un film réticulé en ajoutant un agent réticulant tel que l' HDDA dans la phase continue organique. La phase continue est alors polymérisée et les gouttelettes d'eau dispersées sont piégées dans la matrice solide. Les propriétés des films polyacrylates formés ainsi que leur sensibilité à l'eau ont été étudiées par Pojman et al.¹¹⁸ La photopolymérisation influence alors la formation de ces nanostructures par agrégation des gouttelettes d'eau ou auto-assemblage des molécules de tensioactifs. Ces structures ont été mises en évidence par diffusion de neutrons aux petits angles.¹¹⁹

4. *Photopolymérisation en microémulsions bicontinues*

En fonction des proportions en tensioactif, costabilisant et monomère, les microémulsions peuvent faire apparaître des phases dites bicontinues. Ces phases constituent des zones où l'eau et les monomères interagissent de façon aléatoire, contrairement aux autres types de microémulsion où les phases sont clairement globulaires (voir Schéma I.33).

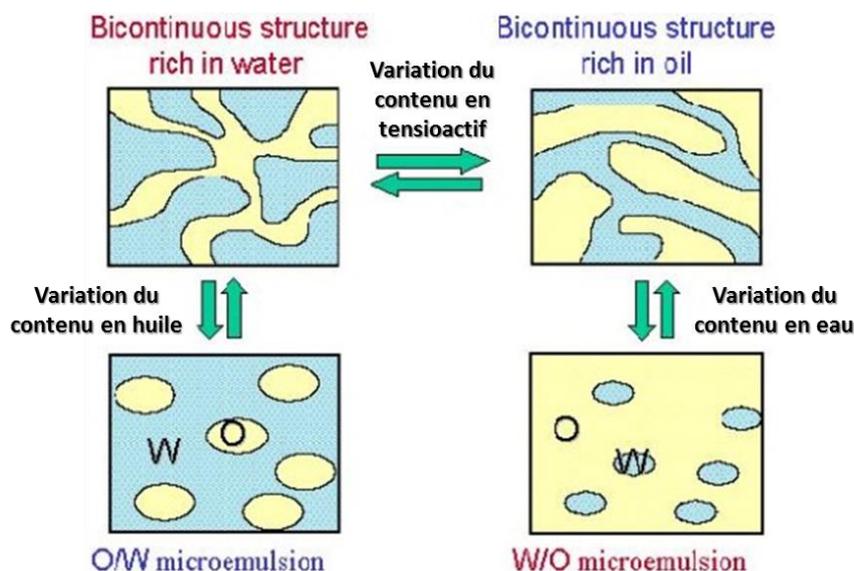


Schéma I.33. Les différentes structures obtenues en microémulsion en fonction des concentrations en Eau/Huile/Tensioactif. L'obtention de microémulsions dites bicontinues est possible en augmentant le contenu en tensioactif pour des proportions en Eau/Huile équivalentes.

Grâce à ces différents arrangements, il est alors possible d'obtenir des films microporeux après photopolymérisation (diamètre des pores compris entre 1 et 4 μm).^{120, 121} La fluorescence moléculaire de dérivés de diazine de styryle a été utilisée par Peinado et al. pour suivre la photopolymérisation dans des microémulsions bicontinues de monoacrylates et diacrylates.¹²² La photopolymérisation engendre alors des changements dans la structure finale des matériaux mésoporeux obtenus en fonction de la composition du système. Le procédé de photopolymérisation en microémulsion bicontinue peut être adapté à un milieu biphasique solide comme c'est le cas dans l'étude de Gao et al.¹²³ Des membranes poreuses de polymères réticulés peuvent être produites en utilisant une phase dispersée à base de glucose éliminable par lavage. Les pores de ces structures ont une dimension moyenne de 25 nm environ.

Les différents travaux concernant le procédé de photopolymérisation en microémulsion sont détaillés dans le Tableau I.8 ci-après.

Tableau I.8. Principales études sur la photopolymérisation en microémulsion.

Monomère	Phase continue	Tensioactif (Costabilisant)	Photoamorceur	Temps/Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
Styrène	Eau	<u>S1</u> (Pentanol)	<u>P3</u>	Lampe MHP ($\lambda = 313$ nm) 1000 W (3,6 mW cm ⁻²)	-	105
Styrène/MMA/VAc	Eau	Variés (ioniques et non-ioniques avec différentes HLB) Aucun costabilisant	<u>P1/P11</u>	Lampe UV ($\lambda = 313$ nm)	23 – 61 nm	106
BA	Eau	<u>S1</u> Aucun costabilisant	<u>P1/P5</u> Auto-amorçage	1 h Lampe MHP ($\lambda = 313$ ou 365 nm)	Env. 70 nm	107-109
Styrène	Eau	<u>S1</u> /DTAB (voir Schéma I.29)	Perester chargé (voir Schéma I.29)	18 Lampes UV ($\lambda = 350$ nm) 8 W	Env. 30 nm	110
Méthacrylates d'alkyles	Eau	<u>S1</u> PEO-MA Aucun costabilisant	Système MDEA/DTX	($\lambda = 365$ nm)	23 - 55 nm	111
MMA/BMA	Eau	<u>S1</u> (Macromonomère) (voir Schéma I.30)	Auto-amorçage	4 h Lampe MHP 300 W	17 – 200 nm	112
BA	Eau	<u>S1</u> (Pentanol)	MDEA/RB	5 h Lampe Hg-Xe ($\lambda = 550$ nm) 200 W	-	114, 115
Styrène/BA Agent de couplage silane (KH 570)	Eau	S1 (Pentanol)	Benzophénone	2 – 4 h Lampe MHP 500 W	34 – 52 nm	116
Acrylamide	Toluène	AOT	<u>P1</u>	Lampe UV 125 W	16 - 19 nm	20, 117
Aucun (eau)	Acrylate de dodécyle HDDA	AOT	Irgacure 369 (Type I, dérivé d'acétophénone)	1 min Lampe UV ($\lambda = 313$ nm) (2,3 mW cm ⁻²)	-	118, 119
MMA/EGDMA	Eau	<u>S1/S2</u>	BAPO	Lampe MMP ($\lambda = 365$ nm) 400 W	Env. 25 nm	123

7. Photopolymérisation en miniémulsion

1. Généralités sur le procédé

Une miniémulsion se caractérise par une stabilité colloïdale et une taille de gouttelette intermédiaire à celles d'une macroémulsion (1 -20 μ m, instable) et d'une microémulsion (10-20 nm, thermodynamiquement stable). Comme nous l'avons décrit précédemment, l'état initial de ces miniémulsions conditionne fortement leur mode de polymérisation. Les gouttelettes micrométriques des macroémulsions constituent essentiellement des réservoirs de monomère lors de la polymérisation. Elles disparaissent par diffusion lors de mécanismes de nucléation micellaire et/ou homogène, ce qui donne naissance à des particules de taille comprise entre 50 et 500 nm. Pour un procédé de polymérisation en microémulsion, la quantité élevée en tensioactif promeut une nucléation micellaire, la coagulation et le transfert de monomère entre les phases pendant la

polymérisation nivellent les différences entre les tailles initiales de gouttelette (10-20 nm) et les tailles finales de particule (40-60 nm). C'est entre ces deux types de polymérisations que se situe le procédé de polymérisation en miniémulsion, où les nanogouttelettes (50-500 nm) cinétiquement stables constituent, en principe, les principaux sites de nucléation. L'absence virtuelle de transport de monomère entre les gouttelettes doit permettre idéalement la conservation du nombre d'entités avant et après la polymérisation selon le principe : *une gouttelette donne lieu à une particule* (voir Schéma I.34).^{124, 125} La gamme de taille pour ces systèmes se situe entre 50 et 500 nm pour les gouttelettes et les particules obtenues après polymérisation.

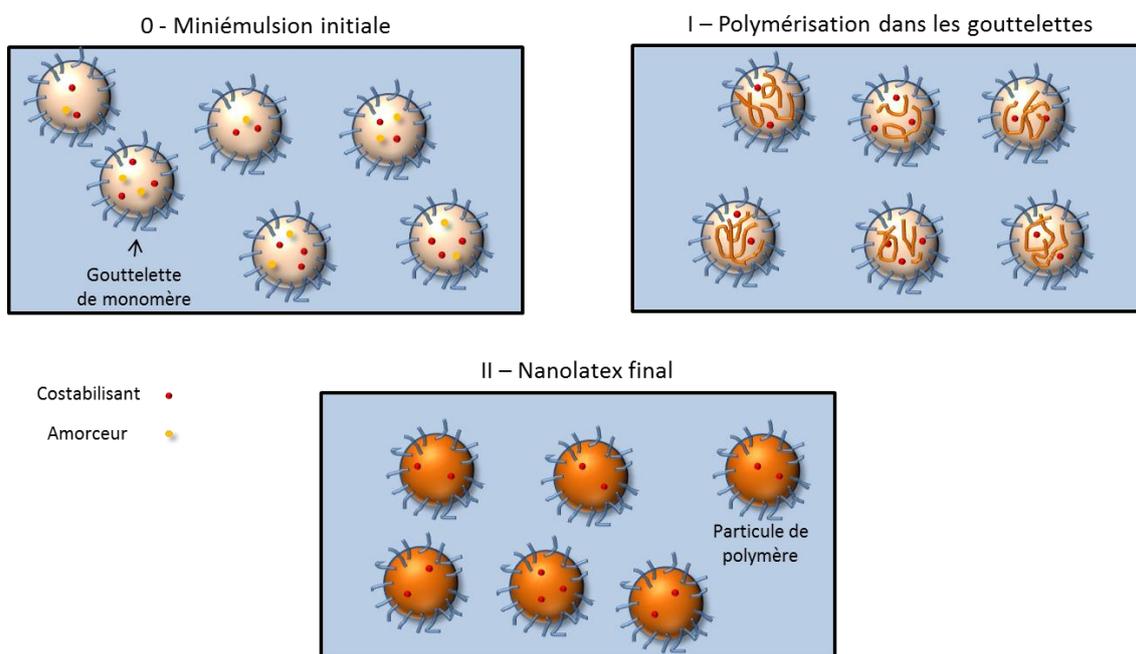


Schéma I.34. Étapes de la polymérisation en miniémulsion.

La préparation d'une macroémulsion micrométrique nécessite une faible énergie d'homogénéisation apportée par agitation mécanique ou magnétique (cette énergie est nulle dans le cas de la microémulsion qui se forme spontanément). En apportant un supplément d'énergie à l'aide d'appareils d'émulsification adaptés (ultrasonificateur, mélangeur statique, homogénéisateur haute-pression), les microgouttelettes se brisent en entités nanométriques. La surface interfaciale monomère/eau augmente alors considérablement et la demande en tensioactif pour contribuer à la stabilisation colloïdale s'accroît. On peut dès lors comprendre que dans une miniémulsion « formulée » avec précaution, la présence de micelles est le plus souvent négligeable. Néanmoins, le déséquilibre thermodynamique instauré par l'énergie interfaciale de ces systèmes dispersés à l'échelle nanométrique conduit à une progressive déstabilisation du système au cours du temps. Les miniémulsions entrent de ce fait dans une catégorie de systèmes colloïdaux cinétiquement stables. Le principal phénomène affectant la stabilité des miniémulsions est le mûrissement d'Ostwald ou la

diffusion non réversible du monomère des entités aux pressions de Laplace les plus élevées (petites gouttelettes) vers les plus faibles (grosses gouttelettes).¹²⁵ Pour lutter contre ce phénomène de « dégradation par diffusion », une molécule hydrophobe nommée costabilisant est ajoutée au système. Cette dernière est généralement une chaîne alcane par nature hydrophobe et de masse molaire moyenne incorporée dans la phase organique. L'écart de potentiel chimique positif ($\Delta\mu > 0$) entre petites et grosses gouttelettes résultant d'une d'énergie interfaciale différente peut être compensé, au bout d'un certain temps de diffusion, par la contribution d'une d'énergie de mélange négative liée à la différence de composition entre ces gouttelettes. Un équilibre s'instaure ($\Delta\mu = 0$) entre petites gouttelettes plus concentrées en costabilisant et grosses gouttelettes moins riches en costabilisant, ayant pour effet de retarder le mûrissement d'Ostwald. On ne peut pas parler d'équilibre thermodynamique car le costabilisant ne peut pas éternellement être bloqué dans les gouttelettes mais sa capacité de diffusion est seulement fortement diminuée ; on parle ainsi d'une émulsion cinétiquement stable.

2. Avantages de la polymérisation en miniémulsion

Schork et al. ont mis en évidence la robustesse du mécanisme de nucléation dans les gouttelettes lors d'une polymérisation en miniémulsion.¹²⁶ A l'inverse, la polymérisation en macroémulsion est dite non robuste car la nucléation a lieu majoritairement dans les micelles, ce qui induit une variabilité sur le nombre de particules générées. Ce type de nucléation dépend fortement des conditions opératoires, du système amorceur et de la pureté des constituants. Dans le cadre d'un procédé en miniémulsion, la nucléation dans les gouttelettes préserve, en théorie, le nombre d'entités en l'absence de tout phénomène de déstabilisation. Les concentrations en surfactant et en costabilisant deviennent alors les seuls paramètres influençant les propriétés colloïdales et non plus le système d'amorçage.

Le mécanisme de nucléation ne dépendant pas de la capacité de diffusion du monomère, la polymérisation de monomères très peu solubles dans le milieu aqueux, impossible en polymérisation en émulsion, est réalisable en miniémulsion. De plus, l'élaboration de particules hybrides incluant un polymère préformé dissous ou une nanoparticule inorganique devient envisageable, ainsi que l'encapsulation de principes actifs. Le second point fort du procédé en miniémulsion provient du caractère confiné de la polymérisation au sein de nanogouttelettes constituant ainsi des microréacteurs indépendants. Cette caractéristique a permis de réaliser des polymérisations sensibles à l'eau telles que des polymérisations ioniques ou par étapes.¹²⁷

3. *Photopolymérisation en miniémulsion*

L'intérêt des miniémulsions de monomère pour réaliser l'amorçage photochimique de la polymérisation provient de la faible taille des gouttelettes de monomères qui permettent d'augmenter la pénétration de la lumière et par conséquent l'efficacité de l'amorçage, à la différence des macroémulsions où la taille plus importante des gouttelettes peut faire écran aux longueurs d'onde utiles à la polymérisation.

Dès 2009, l'amorçage photochimique à température ambiante a été utilisé par Lacroix-Desmazes et al. pour préserver les extrémités iodées des chaînes de PVAc de la dégradation thermique lors de la polymérisation par transfert réversible en miniémulsion du VAc.¹²⁸ En irradiant à faible irradiance (2,5 mW cm⁻²) sur une longue durée (16 h), une photopolymérisation auto-amorcée peut être réalisée. Les liaisons C-I de l'agent de transfert (macrophotoiniferteur poly(diméthylsiloxane) modifié diiode, I-PDMS-I, voir Schéma I.35) sont des groupements photoclivables permettant de générer des radicaux amorceurs. L'agent de transfert hydrophobe a servi aussi de costabilisant macromoléculaire. Ce procédé de polymérisation a permis de synthétiser des nanoparticules (160-360 nm) à base de copolymère triblocs de type PVAc-*b*-PDMS-*b*-PVAc. Ces expériences ont montré l'intérêt du milieu aqueux pour ce type de polymérisation contrôlée: en effet le diiode photogénéré peut migrer préférentiellement vers la phase aqueuse et ne s'accumule pas dans la phase organique, ce qui aurait eu pour effet d'inhiber la polymérisation.

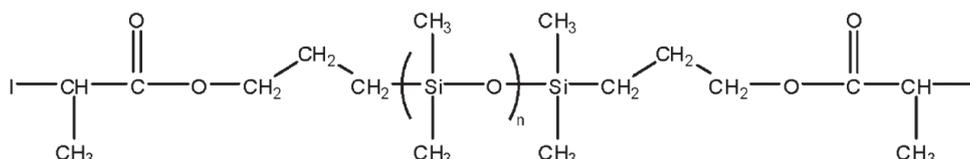


Schéma I.35. Macrophotoiniferteur I-PDMS-I utilisé par Lacroix-Desmazes et al. pour la synthèse de copolymère à bloc en miniémulsion

Ce type de photopolymérisation contrôlée a aussi été reporté par Liu et al. en miniémulsion,¹²⁹ quoique ce travail soit fortement sujet à caution. La polymérisation radicalaire en miniémulsion du MMA en présence d'Irgacure 184 ($\lambda = 365$ nm) aurait ainsi été réalisée grâce au nitroxyde 4-hydroxy-(2, 2, 2, 6-tétraméthyl-pipéridin-1-yl)oxy (HTEMPO). Les auteurs mentionnent l'obtention de particules de PMMA avec une taille comprise entre 70 et 150 nm.

Parmi les autres applications de la photopolymérisation en miniémulsion, l'encapsulation de nanoparticules a été récemment reportée (2010).^{130, 131} La photopolymérisation à température ambiante permet d'éviter l'agrégation et la sédimentation des particules incorporées dans le latex lors de la polymérisation. Fuchs et al. ont ainsi encapsulé des nanoparticules d'or dans un latex de PMMA

(voir Schéma I.36).¹³⁰ Le peroxyde de benzoyle (BPO) a été utilisé comme photoamorceur. L'irradiation réalisée par une lampe MHP (830 mW cm^{-2}) pendant 60 min n'a permis d'atteindre des conversions maximales que de 65 %. Par ailleurs, les latex hybrides organiques-inorganiques (100 - 200 nm) ne possédaient que des concentrations faibles en métal (environ 0,6 % en masse par rapport à la phase organique).

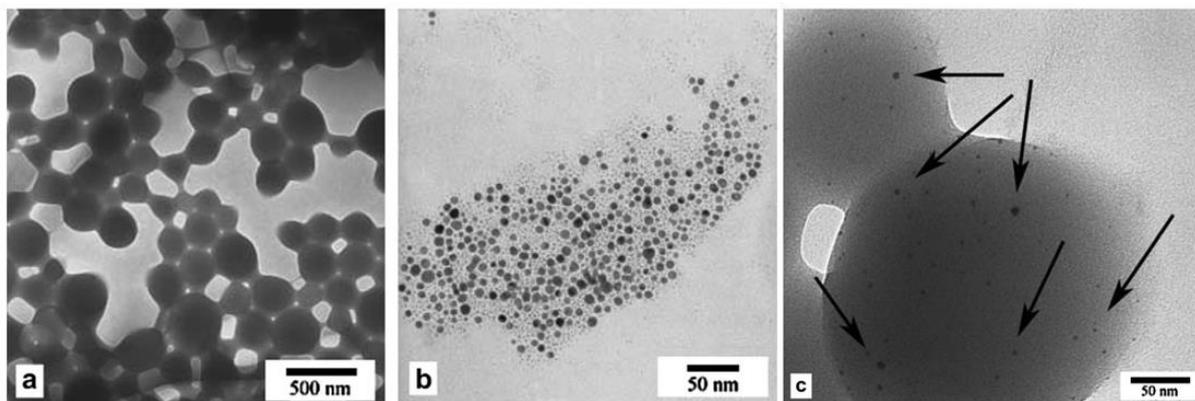


Schéma I.36. Clichés de microscopie électronique en transmission du latex de PMMA (a), des nanoparticules d'or (b) et du latex encapsulant les nanoparticules d'or (c).¹³⁰ Ces sphères d'un diamètre de 10 nm sont visibles à l'intérieur des particules de PMMA.

Dans le prolongement de cette étude, Zhang et al. ont encapsulé des nanoparticules de fer avec une charge en nanoparticules importante de 20 % en masse.¹³¹ La photopolymérisation du MMA en miniémulsion a été réalisée en utilisant l'Irgacure 184 (P8) comme photoamorceur avec une lampe Hg-Xe à moyenne pression (1160 mW cm^{-2}). Une conversion de 80 % a pu être atteinte en 15 min grâce à une meilleure efficacité du photoamorceur. Le Schéma I.36 ci-dessus montre l'incorporation effective des nanoparticules magnétiques au sein du latex.

Des nanolatex conduisant à des revêtements ont aussi été obtenus dans notre laboratoire à partir d'une miniémulsion MMA/BA/AA. Lors d'une première étude en amont (2010), Chemtob et al. se sont particulièrement intéressés à l'effet de la solubilité des photoamorceurs ainsi qu'à l'influence du contenu en solide (de 5 à 20 % en masse) sur les vitesses de polymérisation et les propriétés colloïdales des latex obtenus.¹³² Pour ce faire, ils ont développé des techniques de suivi en temps réel ; de la taille de particules (par diffusion dynamique de la lumière) et de la conversion en monomère (spectroscopie proche-infrarouge) lors de la polymérisation. La polymérisation des miniémulsions était rapide (environ 80 % de conversion après 10 min d'irradiation). Le système d'irradiation comprenait une lampe Hg-Xe moyenne pression dotée d'un réflecteur à 365 nm. L'irradiance atteignait 180 mW cm^{-2} . La taille des nanoparticules (entre 50 et 140 nm) a été comparée à la taille des gouttelettes (entre 60 et 120 nm), ce qui montrait que la nucléation dans les gouttelettes était le mécanisme de nucléation prédominant. L'augmentation du contenu en solide entraînait une chute de la conversion

vraisemblablement causée par l'augmentation de la diffusion. En 2011, Chemtob et al. ont réalisé une étude plus détaillée du système en fixant le contenu en solide à 17 % en masse pour ces mêmes miniémulsions photopolymérisables de MMA/BA/AA.¹³³ L'orientation de ces travaux visait à développer le procédé dans des photoréacteurs annulaires (Schéma I.37). Différents paramètres expérimentaux ont été modulés tels que la taille des gouttelettes, l'intensité lumineuse et le type de photoamorceur. Leur influence sur les cinétiques de polymérisation, les propriétés colloïdales et les masses molaires a été analysée. Des tailles de gouttelettes et de particules comprises respectivement entre 60 et 90 nm ont été obtenues. Lors des polymérisations « batch » en photoréacteur, une conversion totale pour des temps de polymérisation inférieurs à 40 min pour l'Irgacure 2959 et 2 h pour l'Irgacure 907 ont été obtenus (voir cinétiques sur le Schéma I.37). Ces différences s'expliquent par un recouvrement du domaine d'émission de la lampe avec le domaine d'absorption de l'I 2959 supérieur à celui de l'I 907. Il en résulte une génération de radicaux plus importante dans le premier cas. Un procédé semi-batch a lui aussi été testé. Les masses molaires obtenues varient entre 100 et 300 kDa et l' I_p des copolymères dépasse 3,5, pour des latex dont la taille est d'environ 70 nm.

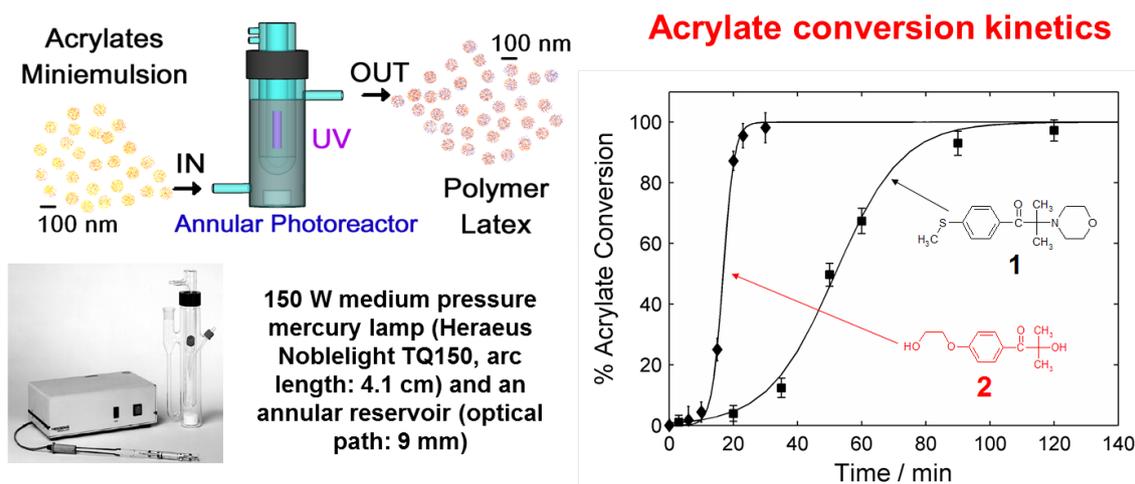


Schéma I.37. Photopolymérisation en miniémulsion réalisée dans un photoréacteur annulaire.¹³³ Il convient de noter que le système d'irradiation est alors une lampe Hg moyenne pression, immergée dans la miniémulsion, dont les longueurs d'onde émises inférieures à 300 nm sont filtrées par un manchon en borosilicate. L'effet du type de photoamorceur sur la vitesse de polymérisation est particulièrement visible.

Juste avant le début de ma thèse, les travaux menés au laboratoire ont montré (2011) que la photopolymérisation d'une miniémulsion était possible en utilisant un tensioactif capable de produire sous irradiation des radicaux amorceurs (INISURF Dowfax 2A1, S6 sur le Tableau I.3).¹³⁴ Ce concept de polymérisation photoinduite sans amorceur a été étendu à l'auto-amorçage des méth(acrylates). En effet, ces monomères forment spontanément des radicaux amorceurs sous UV ($\lambda < 300$ nm). L'auto-amorçage peut de plus être réalisé à l'aide une lampe Hg-Xe à moyenne pression conventionnelle.

Le potentiel de l'approche photochimique a suscité l'intérêt d'autres équipes de recherche spécialisées et internationalement reconnues dans la polymérisation thermique en milieu dispersé.

En 2012 et 2013, Asua et al. ont étudié la synthèse photoinduite de latex hybrides organique-organique par photopolymérisation en miniémulsion.^{135, 136} Les auteurs ont polymérisé en continu une miniémulsion de polyuréthane et de différents monomères acrylates dans un photoréacteur tubulaire (voir Schéma I.38, débit : 0,4 à 4,2 mL/min, diamètre intérieur de la tubulure en quartz : 1 mm, longueur du réacteur : 6,35 m). Le polyuréthane préformé (Incorez 701) présente des fonctions isocyanates capables de réagir sur deux comonomères du MMA: le MAA et le méthacrylate d'hydroxyéthyle permettant ainsi un couplage covalent polyuréthane/polyacrylate. Ces dispersions ont été mises en œuvre pour des applications en tant qu'adhésif sensible à la pression (PSA).

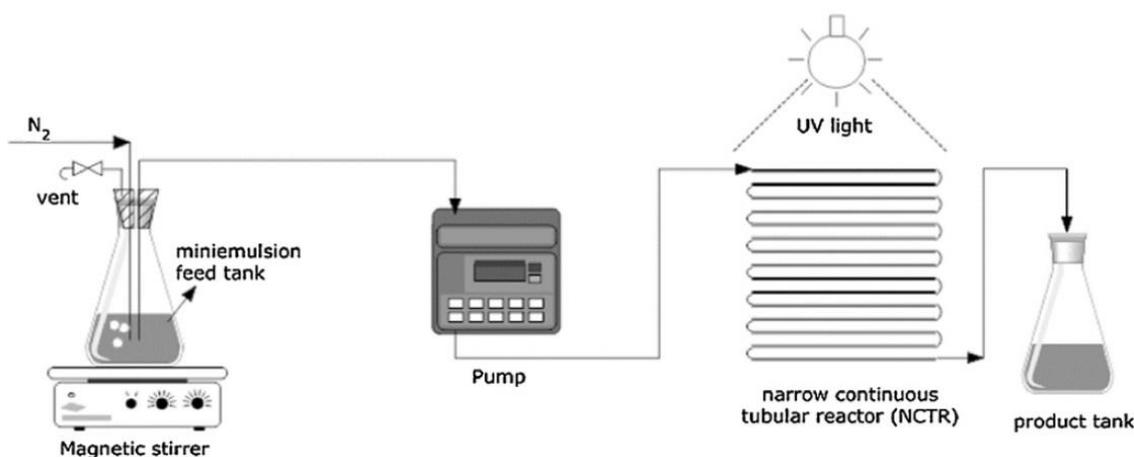


Schéma I.38. Dispositif expérimental pour la photopolymérisation en continu d'une miniémulsion hybride polyuréthane/acrylates.¹³⁵

L'irradiation modérée ($< 7 \text{ mW cm}^{-2}$) de la miniémulsion par 20 lampes UV, chacune émettant entre 315 et 400 nm, a permis d'obtenir des latex hybrides de taille comprise entre 150 et 190 nm. Le photoamorceur utilisé est l'Irgacure 184 (P8) liposoluble. Les auteurs ont fait varier le contenu en photoamorceur ainsi que l'intensité d'irradiation. Ces expériences ont montré que des conversions élevées ($> 80 \%$) peuvent être atteintes pour un temps de résidence inférieur à 10 min pour une concentration en photoamorceur minimale. Le procédé photoinduit en continu permet ainsi d'accéder à une gamme de masses molaires allant de 30 à 160 kDa ainsi qu'à des contenus en gel compris entre 0,4 et 0,7 en ne faisant varier que légèrement la concentration en amorceur ou l'intensité lumineuse. A l'opposé, un procédé semi-continu amorcé par voie redox à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ne permet pas de varier sensiblement les caractéristiques des polymères obtenus sans changer de façon importante la concentration des constituants de la formulation.

Dans le cadre de l'étude présentée ci-dessus, un contenu en solide de 20 % en masse a été considéré, loin des standards envisagés pour des latex industriels. En augmentant ce contenu en solide à 45 % en masse,¹³⁷ le bouchage du réacteur en quartz au niveau de l'entrée est reporté. La principale raison semble être la différence de tension interfaciale γ (monomère/quartz) et γ (phase aqueuse/quartz) qui entraîne une diffusion préférentielle du monomère vers la paroi du photoréacteur puis sa polymérisation, qui est à l'origine du bouchage. Pour un système hybride polyuréthane/acrylate, ce rapport est supérieur à 1 ce qui entraîne le bouchage. En considérant une miniémulsion Styrene/BA au contenu en solide identique, le rapport des tensions interfaciales est inférieur à 1, et le bouchage n'a pas lieu. L'amélioration du réacteur tubulaire passe alors par l'emploi d'un matériau pour lequel ce rapport est inférieur à 1 en entrée du réacteur afin d'éviter le bouchage. Dans le reste du réacteur, le quartz est logiquement conservé pour sa transparence aux longueurs d'onde utiles à l'amorçage photochimique.

Le Tableau I.9 suivant liste les différents travaux concernant la photopolymérisation en miniémulsion.

Tableau I.9. Principaux travaux concernant la photopolymérisation en miniémulsion.

Monomère	Phase continue	Tensioactif (Costabilisant)	Photoamorceur	Temps/Système d'irradiation	Diamètre des particules	Référence
VAc	Eau	<u>S1</u> (Macrophotoiniferter)	<u>P1</u> Macrophotoiniferter I-PDMS-I (voir Schéma I.35)	16 h Lampe UV ($\lambda = 365$ nm) 125 W (2,5 mW cm ⁻²)	160 – 360 nm	128
MMA	Eau	<u>S1</u> (Alcool cétylique)	<u>P8</u>	Lampe UV ($\lambda = 365$ nm) 330 W	70 – 150 nm	129
MMA	Eau	Tween 80 non ionique (Tétradécane)	Peroxyde de benzoyle	1 h Lampe MHP 200 W (830 W cm ⁻²)	100 – 200 nm	130
MMA	Eau	<u>S1</u> (Hexadécane)	<u>P8</u>	15 min Lampe Hg-Xe ($\lambda = 350$ nm) 300 W (1167 W cm ⁻²)	90 - 126 nm	131
MMA/BA/AA	Eau	<u>S6</u> (Hexadécane)	BAPO/ <u>P2/P8/P5</u>	10 min Lampe Hg-Xe 200 W (180 mW cm ⁻²)	50 – 60 nm	132
MMA/BA/AA	Eau	<u>S1</u> (Hexadécane)	BAPO/ <u>P2/P4/P5/P6/P8</u>	Entre 20 min et 2 h Lampe Hg-Xe Lampe MMP 200 W (4 à 200 mW cm ⁻²)	60 – 90 nm	133
MMA/BA/AA	Eau	<u>S1/S6</u> (Hexadécane)	<u>S6</u> Auto-amorçage	Entre 20 min et 2 h Lampe Hg-Xe Lampe MMP 200 W (4 à 200 mW cm ⁻²)	55 – 75 nm	134
MMA/MAA/ HEMA/OA Poly(uréthane) (Incorez 701)	Eau	<u>S1/S6</u> (Acrylate d'octadécyle)	<u>P8</u>	Temps de résidence (1,5 et 15 min) 20 Lampes UV ($\lambda = 368$ nm) (3,5 mW cm ⁻²)	150 – 190 nm	135, 136

CONCLUSION

L'avantage majeur de la photopolymérisation en milieu dispersé est la grande variété des matériaux accessibles, que ce soit au niveau des polymères produits (thermodurcissables, thermoplastiques), que de l'échelle des entités obtenues (de la dizaine de nanomètre au millimètre) ou de leurs structures (sphères réticulées fonctionnalisées, sphères poreuses, films adhésifs, films microporeux, particules magnétiques, particules cœur-écorce, particules hybrides etc...). Tout ceci est rendu possible par les différents procédés de synthèse. L'amorçage photochimique s'adapte aux milieux dispersés et leur apporte une valeur ajoutée non négligeable, notamment en rendant possible la polymérisation à température ambiante, ce qui débloque la voie à de nouveaux procédés de synthèse. La rapidité d'amorçage s'avère aussi un grand atout de ces procédés photoinduits en diminuant considérablement les temps de polymérisation. De plus, les sources d'irradiation mise en jeu sont facilement accessibles, bon marché et peu-dangereuses pour les opérateurs. Parmi les milieux réactionnels, l'eau est le plus communément utilisée pour son abondance et son impact environnemental négligeable. Cependant, un des principaux freins au développement de ces procédés photoinduits en phase dispersée est l'atténuation optique, phénomène apparaissant dès que les entités dispersées dépassent la centaine de nanomètre. Dès lors l'efficacité de l'amorçage photochimique, qui dépend fortement de la pénétration de la lumière, est largement diminuée lorsque l'on considère des procédés en émulsion. En ce qui concerne les microémulsions, milieux transparents idéaux pour l'amorçage photochimique, ces mélanges demandent l'utilisation de quantités importantes de tensioactifs pour des contenus en monomère faibles. Parmi cette variété de procédé en milieu dispersé, la photopolymérisation en miniémulsion constitue un compromis entre efficacité de l'amorçage photochimique et contenu en solide élevé. Enfin, son mécanisme de nucléation original, où les gouttelettes jouent le rôle de nanoréacteurs isolés, permet la synthèse de nouvelles structures et constitue un avantage majeur. La photopolymérisation en miniémulsion présente ainsi un intérêt évident pour des applications industrielles. Situé à la lisière des domaines de tailles des microémulsions et de macroémulsions, le comportement des miniémulsions vis-à-vis des rayonnements UV-Visibles peut dès lors varier fortement. Le chapitre suivant sera largement consacré à l'étude des propriétés optiques de miniémulsions de monomère.

RÉFÉRENCES

- (1) Turro, N. J.; Chow, M.-F.; Chung, C.-J.; Tung, C.-H., *JACS* **1980**, *102*, 7391-7393.
- (2) Merlin, A.; Fouassier, J. P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1981**, *19*, 2357-2359.
- (3) Grassie, N.; Scott, G., Photodegradation, In *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press: 1988. p 222.
- (4) Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E., *Photochemical technology*. Wiley: **1991**; p 598.
- (5) Stannett, V.; Gervasi, J. A.; Kearney, J. J.; Araki, K., *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1175-1189.
- (6) Naka, Y.; Kaetsu, I.; Yamamoto, Y.; Hayashi, K., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1197-1202.
- (7) Bradley, M.; Grieser, F., *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *251*, 78-84.
- (8) Biggs, S.; Grieser, F., *Macromolecules* **1995**, *28*, 4877-4882.
- (9) Korkut, I.; Bayramoglu, M., *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1592-1599.
- (10) Correa, R.; Gonzalez, G.; Dougar, V., *Polymer* **1998**, *39*, 1471-1474.
- (11) Wisnoski, D. D.; Leister, W. H.; Strauss, K. A.; Zhao, Z.; Lindsley, C. W., *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4321-4325.
- (12) Allen, N. S., *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *100*, 101-107.
- (13) Braslavsky, S. E., *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465.
- (14) Lewis, F. D.; Hoyle, C. H.; Magyar, J. G.; Heine, H. G.; Hartmann, W., *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 488-492.
- (15) Dietliker, K., *A compilation of photoinitiators commercially available for UV today*. SITA Technology Limited: **2002**.
- (16) Lalevéé, J.; Allonas, X.; Jradi, S.; Fouassier, J. P., *Macromolecules* **2006**, *39*, 1872-1879.
- (17) Emsley, J., The Elements (A-Z), In *Nature's Building Blocks*, Oxford University Press: 2011. p 299.
- (18) Dixon, J. C., Appendix C: Properties of Water, in *The Shock Absorber Handbook*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007: 379-380.
- (19) Segelstein, D. J., *The complex refractive index of water*, Master's thesis, Department of Physics. University of Missouri-Kansas City: 1981.
- (20) Candau, F.; Leong, Y. S.; Pouyet, G.; Candau, S., *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *101*, 167-183.
- (21) Benda, D.; Šňupárek, J.; Čermák, V., *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1345-1352.
- (22) Partch, R. E.; Matijević, E.; Hodgson, A. W.; Aiken, B. E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 961-967.
- (23) Zhou, Z.; He, D.; Guo, Y.; Cui, Z.; Zeng, L.; Li, G. Z.; Yang, R., *Polym. Bull.* **2009**, *62*, 573-580.
- (24) Napper, D. H.; Netschey, A., *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *37*, 528-535.
- (25) McNaught, A. D.; Wilkinson, A., Compendium of Chemical Terminology, In *The Gold Book*, WileyBlackwell; 2nd Revised ed.: 1997.
- (26) Kawaguchi, S.; Ito, K., Dispersion polymerization, In *Polymer Particles*, Okubo, M., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2005; 299-328.
- (27) Pinto, M. C. C.; Santos, J. G. F.; Machado, F.; Pinto, J. C., In *Suspension polymerization processes*, John Wiley & Sons, Inc.: 2013.
- (28) Tan, J.; Wu, B.; Yang, J.; Zhu, Y.; Zeng, Z., *Polymer* **2010**, *51*, 3394-3401.
- (29) Guyot, A., Polymerizable surfactants, In *Novel Surfactants: Preparation Applications And Biodegradability*, 2nd ed.; CRC Press: 2003: 495-541
- (30) Haga, N.; Takayanagi, H., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 735-745.
- (31) Poljanšek, I.; Šebenik, A., *Macrom. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2088-2099.
- (32) Silveiras, A. F. M.; Nascimento, C. A. O.; Oliveros, E.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M., *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2006**, *45*, 1001-1010.
- (33) Odian, G., In *Principle of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York 2004.
- (34) Zetterlund, P. B.; Nakamura, T.; Okubo, M., *Macromolecules* **2007**, *40*, 8663-8672.
- (35) Zetterlund, P. B., *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 534-549.
- (36) Ishimaru, A., *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, John Wiley and Sons Inc.: 1999.
- (37) Taylor, P., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, *75*, 107-163.
- (38) Arshady, R., *Colloid & Polymer Science* **1992**, *270*, 717-732.
- (39) Daniel, J. C.; Pichot, C., Procédés de Synthèse : Chimie et mécanismes, In *Les latex synthétiques Elaborations, Propriétés, Applications*, Lavoisier: Paris 2006.
- (40) Nakamura, K.; Partch, R. E.; Matijević, E., *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *99*, 118-127.
- (41) Akgün, E.; Hubbuch, J.; Wörner, M., *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *101*, 248-252.
- (42) Esen, C.; Schweiger, G., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 276-280.

- (43) Gao, Z.; Grulke, E. A.; Ray, A. K., *Colloid. Polym. Sci.* **2007**, *285*, 847-854.
- (44) Vorderbruggen, M. A.; Wu, K.; Breneman, C. M., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1106-1111.
- (45) Ward, T. L.; Zhang, S. H.; Allen, T.; Davis, E. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 343-355.
- (46) Widmann, J. F.; Aardahl, C. L.; Johnson, T. J.; Davis, E. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *199*, 197-205.
- (47) Osmond, D. W. J.; Thompson, H. H., *Dispersion polymerization of an acrylate in the presence of a rubber and a non-polar organic solvent and product obtained*, Patent, 3095388, 1963/06/25.
- (48) Song, J.; Tronc, F.; Winnik, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6562-6563.
- (49) Lok, K. P.; Ober, C. K., *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 209-216.
- (50) Ober, C. K.; Lok, K. P.; Hair, M. L., *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1985**, *23*, 103-108.
- (51) Paine, A. J.; Luymes, W.; McNulty, J., *Macromolecules* **1990**, *23*, 3104-3109.
- (52) Bamnolker, H.; Margel, S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1857-1871.
- (53) Shen, S.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1087-1100.
- (54) Bühler, V., *Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals: Povidone, Crospovidone and Copovidone*, Springer: 2005.
- (55) Shim, S. E.; Jung, H.; Lee, H.; Biswas, J.; Choe, S., *Polymer* **2003**, *44*, 5563-5572.
- (56) Tan, J.; Rao, X.; Wu, X.; Deng, H.; Yang, J.; Zeng, Z., *Macromolecules* **2012**, *45*, 8790-8795.
- (57) Tan, J.; Rao, X.; Yang, J.; Zeng, Z., *Macromolecules* **2013**, *46*, 8441-8448.
- (58) Chen, J.; Zeng, Z.; Yang, J.; Chen, Y., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1329-1338.
- (59) Huang, Z.; Sun, F.; Liang, S.; Wang, H.; Shi, G.; Tao, L.; Tan, J., *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 1868-1878.
- (60) Ushakova, M. A.; Chernyshev, A. V.; Taraban, M. B.; Petrov, A. K., *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2301-2306.
- (61) Li, K.; Stöver, H. D. H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3257-3263.
- (62) Li, G. L.; Mohwald, H.; Shchukin, D. G., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3628-3646.
- (63) Joso, R.; Pan, E. H.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3482-3487.
- (64) Limé, F.; Irgum, K., *Macromolecules* **2007**, *40*, 1962-1968.
- (65) Nordborg, A.; Limé, F.; Shchukarev, A.; Irgum, K., *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 2143-2150.
- (66) Byström, E.; Nordborg, A.; Limé, F.; Dinh, N. P.; Irgum, K., *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 1563-1570.
- (67) Irgum, K.; Lime, F., *New polymer material comprising cross-linked spherical particles, a method for producing the material and uses thereof*, Patent, 20090326081, 2009/12/31.
- (68) Limé, F.; Irgum, K., *Macromolecules* **2009**, *42*, 4436-4442.
- (69) Zhao, M.; Zhang, H.; Ma, F.; Zhang, Y.; Guo, X.; Zhang, H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1983-1998.
- (70) Gu, X.; Sun, H.; Kong, X.; Fu, C.; Yu, H.; Li, J.; Wang, J., *Colloid. Polym. Sci.* **2013**, *291*, 1771-1779.
- (71) Wu, B.; Tan, J.; Yang, J.; Zeng, Z., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4660-4667.
- (72) Ahmed, T. S.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W., *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 651-659.
- (73) O'Connor, P.; Zetterlund, P. B.; Aldabbagh, F., *Macromolecules* **2009**, *43*, 914-919.
- (74) Mellott, M. B.; Searcy, K.; Pishko, M. V., *Biomaterials* **2001**, *22*, 929-941.
- (75) Falk, B.; Crivello, J. V., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5033-5041.
- (76) Falk, B.; Crivello, J. V., *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1574-1585.
- (77) Prasath, R. A.; Gokmen, M. T.; Espeel, P.; Du Prez, F. E., *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 685-692.
- (78) Cramer, N. B.; Bowman, C. N., Thiol-ene and Thiol-yne Chemistry in Ideal Network Synthesis. In *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, The Royal Society of Chemistry: 2013; pp 1-27.
- (79) Poetz, K. L.; Durham, O. Z.; Shipp, D. A., Thiol-X Chemistries for the Production of Degradable Polymers. In *Thiol-X Chemistries in Polymer and Materials Science*, The Royal Society of Chemistry: 2013; pp 59-75.
- (80) Fairbanks, B. D.; Scott, T. F.; Kloxin, C. J.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N., *Macromolecules* **2008**, *42*, 211-217.
- (81) Durham, O. Z.; Krishnan, S.; Shipp, D. A., *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1134-1137.
- (82) Durham, O. Z.; Shipp, D. A.; Krishnan, S., *Methods For Water-Borne Thiol-Ene Polymerization*, Patent, 20130281565, 2013/10/24, 2013.
- (83) Durham, O. Z.; Shipp, D. A., *Polymer* **2014**, *55*, 1674-1680.
- (84) Tan, J.; Li, C.; Zhou, J.; Yin, C.; Zhang, B.; Gu, J.; Zhang, Q., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13334-13339.
- (85) Smith, W. V.; Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592-599.
- (86) Encinas, M. V.; Lissi, E. A.; Olea, A. E., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 2157-2159.
- (87) Turro, N. J.; Grätzel, M.; Braun, A. M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 675-696.
- (88) Turro, N. J.; Chow, M. F.; Chung, C. J.; Tung, C. H., *JACS* **1983**, *105*, 1572-1577.
- (89) Turro, N. J.; Arora, K. S., *Macromolecules* **1986**, *19*, 42-46.

- (90) Kwak, J.; Lacroix-Desmazes, P.; Robin, J. J.; Boutevin, B.; Torres, N., *Polymer* **2003**, *44*, 5119-5130.
- (91) Hu, X.; Zhang, J.; Yang, W., *Polymer* **2009**, *50*, 141-147.
- (92) Ma, S.; Song, G.; Li, W.; Fan, P.; Tang, G., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1643-1647.
- (93) Krüger, K.; Tauer, K.; Yagci, Y. f.; Moszner, N., *Macromolecules* **2011**, *44*, 9539-9549.
- (94) Mah, S.; Koo, D.; Jeon, H.; Kwon, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 2425-2431.
- (95) Mah, S.; Lee, D.; Koo, D.; Kwon, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2153-2158.
- (96) Ghosh, S. K.; Nazimuddin, M.; Mandal, B. M., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 583-586.
- (97) Ghosh, S. K.; Mandal, B. M., *Polymer* **1993**, *34*, 4287-4290.
- (98) Liu, L.; Yang, W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 846-852.
- (99) Dimonie, M. V.; Boghina, C. M.; Marinescu, N. N.; Marinescu, M. M.; Cincu, C. I.; Oprescu, C. G., *Eur. Polym. J.* **1982**, *18*, 639-645.
- (100) Capek, I., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *82*, 253-273.
- (101) Guo, J. S.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 691-710.
- (102) Capek, I.; Juraničová, V., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 575-585.
- (103) Capek, I., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *80*, 85-149.
- (104) Holtzscheler, C.; Durand, J. P.; Candau, F., *Colloid. Polym. Sci.* **1987**, *265*, 1067-1074.
- (105) Kuo, P. L.; Turro, N. J.; Tseng, C. M.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *Macromolecules* **1987**, *20*, 1216-1221.
- (106) Larpent, C.; Tadros, T. F., *Colloid. Polym. Sci.* **1991**, *269*, 1171-1183.
- (107) Capek, I., *Polym. Int.* **1996**, *40*, 41-49.
- (108) Capek, I., *Polym. J.* **1996**, *28*, 400-406.
- (109) Capek, I.; Fouassier, J. P., *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 173-181.
- (110) Wang, L.; Liu, X.; Li, Y., *Macromolecules* **1998**, *31*, 3446-3453.
- (111) Capek, I., *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 255-263.
- (112) David, G.; Özer, F.; Simionescu, B. C.; Zareie, H.; Pişkin, E., *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 73-78.
- (113) Sharma, S. K.; Mudhoo, A.; Clark, J. H., Synthetic Green Polymers for Renewable Monomers, In *Handbook of Applied Biopolymer Technology*
- (114) Jain, K.; Klier, J.; Scranton, A. B., *Polymer* **2005**, *46*, 11273-11278.
- (115) Scranton, A.; Jain, K., Method for producing polymers with controlled molecular weight and end group functionality using photopolymerization in microemulsions, 7226957, 2007/06/05/, 2007.
- (116) Wan, T.; Hu, Z. W.; Ma, X. L.; Yao, J.; Lu, K., *Prog. Org. Coat.* **2008**, *62*, 219-225.
- (117) Leong, Y. S.; Candau, F., *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2269-2271.
- (118) Marszalek, J. E.; Pojman, J. A.; Aultman, K. L.; Hoyle, C. E.; Whitehead, J. B., *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1957-1963.
- (119) Marszalek, J. E.; Pojman, J. A.; Page, K. A., *Langmuir* **2008**, *24*, 13694-13700.
- (120) Raj, W. R. P.; Sasthav, M.; Cheung, H. M., *Langmuir* **1991**, *7*, 2586-2591.
- (121) Raj, W. R. P.; Sasthav, M.; Cheung, H. M., *Polymer* **1993**, *34*, 3305-3312.
- (122) Peinado, C.; Bosch, P.; Martín, V.; Corrales, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5291-5303.
- (123) Gao, F.; Ho, C.-C.; Co, C. C., *Macromolecules* **2006**, *39*, 9467-9472.
- (124) Alduncin, J. A.; Forcada, J.; Asua, J. M., *Macromolecules* **1994**, *27*, 2256-2261.
- (125) Landfester, K., *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896-936.
- (126) Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K., Miniemulsion Polymerization. In *Polymer Particles*, Okubo, M., 2005; 129-255.
- (127) Asua, J. M., *Progr. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283-1346.
- (128) Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 20-30.
- (129) Liu, X.; Jing, Y.; Bai, Y., *Front. Chem. Chin.* **2008**, *3*, 41-46.
- (130) Fuchs, A. V.; Will, G. D., *Polymer* **2010**, *51*, 2119-2124.
- (131) Dou, J.; Zhang, Q.; Jian, L.; Gu, J. i., *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 1751-1756.
- (132) Chemtob, A.; Kunstler, B.; Croutxé-Barghorn, C.; Fouchard, S., *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 579-587.
- (133) Hoijemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Poly, J.; Braun, A. M., *Macromolecules* **2011**, *44*, 8727-8738.
- (134) Hoijemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2417-2422.
- (135) Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M., *Chem. Eng. J.* **2012**, *184*, 308-314.
- (136) Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M., *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 136-141.

Chapitre II: Propriétés optiques de miniémulsions acrylates

Jasinski, F.; Lobry, E.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Criqui, A., *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1669-1676.

Lobry, E.; Jasinski, F.; Penconi, M.; Chemtob, A.; Ley, C.; Croutxé-Barghorn, C.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; Criqui, A., *Macrom. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1201-1211.

INTRODUCTION	71
1. Conditions expérimentales.....	72
1. Produits chimiques	72
2. Préparation des miniémulsions de monomère	72
3. Photopolymérisation en miniémulsion.....	73
4. Caractérisation.....	74
2. Miniémulsion de monomère modèle: Absorption et diffusion en milieu dilué.....	75
1. Auto-amorçage des acrylates	75
2. Mesures spectroscopiques en milieu dilué.....	76
3. Aspects théoriques des propriétés optiques en milieu dilué	78
4. Résultats préliminaires : effet de la taille des gouttelettes sur la polymérisation	80
5. Détermination des coefficients K et S des miniémulsions d'acrylates.....	82
6. Discussion sur les valeurs de K et S	88
3. Miniémulsion de monomère modèle: absorption et diffusion en milieu concentré.....	89
1. Mesures spectroscopiques en milieu concentré	90
2. Théorie à deux flux de Kubelka –Munk (K-M)	91
3. Kubelka-Munk dans la pratique.....	92
4. Résultats préliminaires : réflectance et transmittance	93
5. Applications de la théorie K-M : coefficients d'absorption et de diffusion	95
6. Relation entre propriétés optiques et cinétiques de polymérisation.....	97
4. Evolution des propriétés optiques pendant la photopolymérisation	100
1. Variation de l'absorbance durant l'irradiation	100
2. Des mesures d'absorbance au mécanisme de nucléation.....	102
CONCLUSION	106
RÉFÉRENCES	108

INTRODUCTION

L'interaction des systèmes particuliers avec la lumière s'avère d'une importance majeure pour de nombreux domaines scientifiques. Les aérosols tels que la suie ont par exemple un fort impact sur la visibilité atmosphérique et les conditions climatiques.¹ Dans les écosystèmes aquatiques, les particules en suspension peuvent réduire le flux solaire utile à la photosynthèse.² Le caractère diffusif des tissus cellulaires structurés est largement utilisé à des fins de diagnostic biomédical.³ Un autre exemple concerne les émulsions, dont les propriétés optiques dictent la turbidité,⁴ la couleur⁵ ou l'atténuation de la lumière.⁶ Pour tous ces systèmes hétérogènes, la complexité provient de la coexistence de deux phénomènes optiques qu'il est nécessaire de différencier, à savoir l'absorption et la diffusion du rayonnement.

Dès lors, la motivation majeure pour déterminer la photopolymérisabilité en milieu dispersé d'émulsion de monomère est de comprendre l'impact de l'absorption et de la diffusion sur le cours de la réaction. Comme la vitesse d'amorçage dépend de l'absorption des photons et de la pénétration de la lumière,⁷ approfondir les connaissances sur les propriétés optiques des émulsions de monomère est essentielle pour déterminer les conditions optimales de photopolymérisation en ce qui concerne les caractéristiques relatives aux gouttelettes (taille, concentration, composition) et au procédé (géométrie du réacteur, débit). Le principal inconvénient des émulsions classiques (ou macroémulsions) est une pénétration de la lumière fortement atténuée, ce qui réduit généralement l'efficacité d'amorçage. Par conséquent, plusieurs auteurs ont suggéré que des nanoémulsions moins diffusives⁸⁻⁹ comme les miniémulsions (50-500 nm) pouvaient servir de meilleures plateformes d'études pour de futurs développements dans le domaine de la photopolymérisation en milieu dispersé.¹⁰⁻¹⁷ Notre étude tente pour la première fois de comprendre comment la taille des gouttelettes de monomère affecte les propriétés optiques de miniémulsions acrylates, et indirectement leur réactivité. Les méthodes de préparation et de photopolymérisation des miniémulsions ainsi que les techniques de caractérisation utilisées sont détaillées dans la première partie. La seconde partie de ce chapitre porte sur la détermination des coefficients d'absorption et de diffusion dans le cas simplifié de milieux dilués (0,24 % en masse). L'extraction de ces grandeurs physiques est réalisée grâce à trois méthodes spectroscopiques. La troisième partie concerne les milieux concentrés à savoir les miniémulsions de monomère concentrées (30 % en masse) et prêtes à être polymérisées. A ces deux études statiques (avant irradiation) s'ajoutent dans une dernière partie une étude dynamique. Les propriétés optiques sont finalement étudiées au cours de l'irradiation comme moyen original de comprendre les phénomènes de nucléation.

1. Conditions expérimentales

1. Produits chimiques

Les monomères employés; le méthacrylate de méthyle (MMA, Aldrich), l'acrylate de butyle (BA, Aldrich), l'acide acrylique (AA, Aldrich) et l'acrylate d'octadécyle (OA, Aldrich) ont été utilisés sans purification préalable. La phase aqueuse pour la préparation de la miniémulsion est composée d'eau distillée et de dodécyle sulfate de sodium (SDS, Aldrich). Deux types de photoamorceur (PA) ont été utilisés dans cette étude et ont été fournis par BASF Specialty Chemicals (voir Schéma II.1): l'Irgacure 2959 (2-hydroxy-1-[4 - (2-hydroxyéthoxy) phényl]-2-méthyl-1-propanone, PA-1) est soluble dans l'eau tandis que l'Irgacure 819 (bis phényl 2,4,6-triméthyl benzoyl d'oxyde de phosphine, PA-2) est lipophile et se dissout facilement dans la phase organique. Un latex de copolymère styrène-acrylate préformé (UCAR, Dow) a été utilisé pour l'étude dynamique. Le contenu en solide est de 50 % en masse et la taille de particules moyenne de 155 nm.

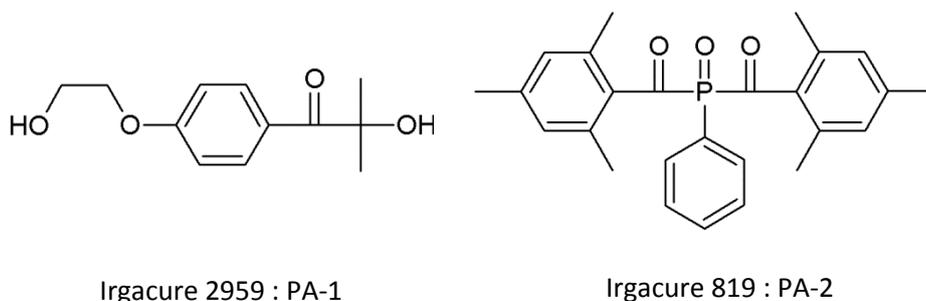


Schéma II.1 Photoamorceurs utilisés pour l'étude optique des miniémulsions de monomères

2. Préparation des miniémulsions de monomère

Les miniémulsions au contenu en monomère ($C_{\text{monomère}}$) de 30 % en masse sont préparées comme suit. Une phase organique est tout d'abord obtenue en dissolvant l'OA (4 % en masse / monomère) dans le mélange de monomères (MMA / BA / AA : 49,5/49,5/1 % en masse). Ce dernier est ensuite ajouté à une solution aqueuse de SDS. La concentration de SDS varie (entre 0,025 à 3,5 % en masse / monomère) pour obtenir une gamme de tailles de gouttelettes comprise entre 40 nm et 300 nm. Pour les expériences, les photoamorceurs PA-1 ou PA-2 (2 % en masse / monomère) sont respectivement dissous dans la phase aqueuse et la phase monomère. Les deux phases sont ensuite agitées pendant 10 min à 700 tpm. L'émulsion grossière obtenue est ensuite ultrasonifiée pendant 5 min à l'aide d'un sonicateur Branson 450 (450 W/L) (puissance de sortie de 90 % et rapport cyclique de 80%) tout en maintenant l'agitation.

3. Photopolymérisation en miniémulsion

Les miniémulsions de monomères non diluées ont été photopolymérisées dans des cellules rectangulaires en quartz démontables avec une épaisseur de 1 mm ($V = 340 \mu\text{L}$) ou de $500 \mu\text{m}$ ($170 \mu\text{L}$). Les cuves n'ont été ni purgées par gaz inerte ni agitées. L'irradiation UV a été produite par une lampe Hg-Xe à moyenne pression (Hamamatsu L10852, 200 W, réflecteur à 365 nm), couplée à un guide de lumière flexible. L'extrémité du guide optique a été placée à une distance de 4 cm de la cellule et dirigée sous un angle d'incidence de 90° par rapport à la fenêtre de la cellule. Une irradiance globale de 633 mW cm^{-2} a été choisie pour toutes les expériences de polymérisation. Les irradiances dans les domaines UVC (220-280 nm), UVB (280-320 nm) et UVA (320-390 nm) ont été déterminés par radiométrie et étaient respectivement de 12 mW cm^{-2} , 271 mW cm^{-2} et 350 mW cm^{-2} . Il convient de noter qu'une fraction mineure de la lumière (longueurs d'ondes inférieures à 300 nm où les acrylates absorbent) s'est révélée être suffisante pour induire une polymérisation radicalaire auto-amorçée. Les cinétiques de photopolymérisation ont été effectuées en spectroscopie proche-infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTNIR) à l'aide d'un spectrophotomètre IFS66 (Bruker Optics) pour déterminer la conversion des fonctions acrylates. Au cours de l'expérience, l'échantillon de miniémulsion est exposé simultanément à un faisceau de lumière UV qui induit la polymérisation, et à un faisceau d'analyse NIR qui mesure la diminution de l'absorbance d'une bande d'élongation des acrylates à 6170 cm^{-1} au cours du temps.¹⁸ Le montage de photopolymérisation en spectroscopie RT-FTNIR est présenté sur la Schéma II.2 ci-dessous.

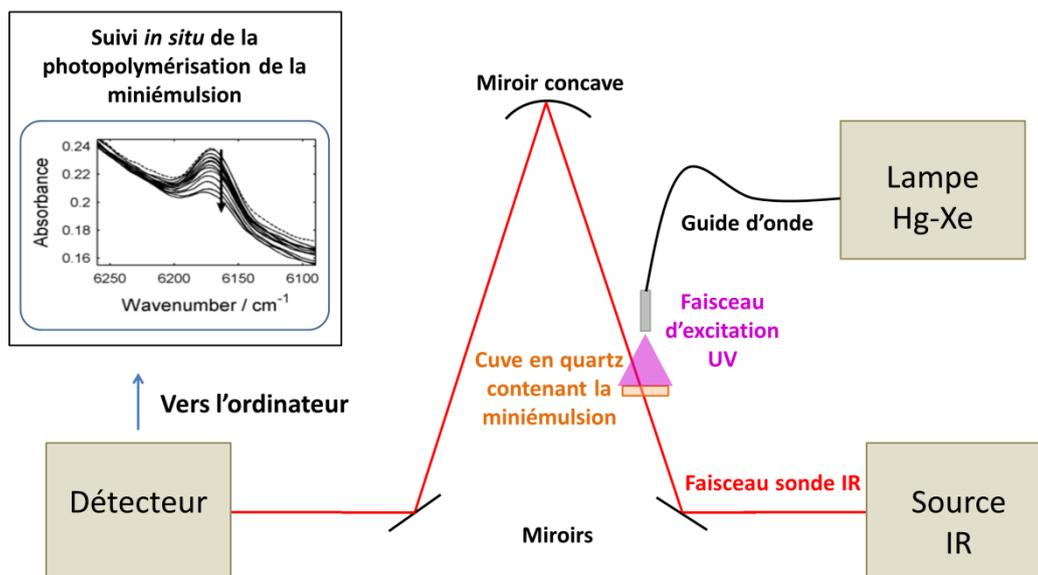


Schéma II.2. Suivi de la photopolymérisation par RT-FTNIR.

En utilisant un calcul simple (éq. 1), il est possible d'obtenir la conversion des doubles liaisons.

$$Conversion (\%) = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (1)$$

où A_t est l'aire de la bande caractéristique au cours du temps et A_0 , l'aire de la bande à $t = 0$. La vitesse de polymérisation R_p est quant à elle accessible en dérivant ensuite par rapport au temps la conversion en fonction du temps (éq. 2).

$$\frac{R_p}{[M]_0} = \frac{dConversion}{dt} \quad (2)$$

Les caractéristiques du suivi cinétique en proche infrarouge par RT-FTNIR sont discutées plus en détails dans la section caractérisation du Chapitre III, consacré aux cinétiques de polymérisation des miniémulsions.

4. Caractérisation

Le diamètre des gouttelettes (z-average) a été déterminé par diffusion dynamique de la lumière (DLS) après avoir dilué 125 fois les miniémulsions, en utilisant un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Les distributions en taille sont visibles sur la Figure I.1. Dans ces conditions de dilution, la diffusion multiple est négligeable. Pour prouver que la concentration de la miniémulsion et la distribution de taille de gouttelettes ne dépendent pas l'une de l'autre, une dilution supplémentaire a été effectuée sans que celle-ci n'affecte les données de taille. Ces mesures ont été effectuées dans les 5 min suivant la préparation de la miniémulsion. Cependant, aucune variation significative de la taille des gouttelettes n'a été remarquée plus de 2 h après la dilution ce qui montre la relative stabilité des échantillons dilués.

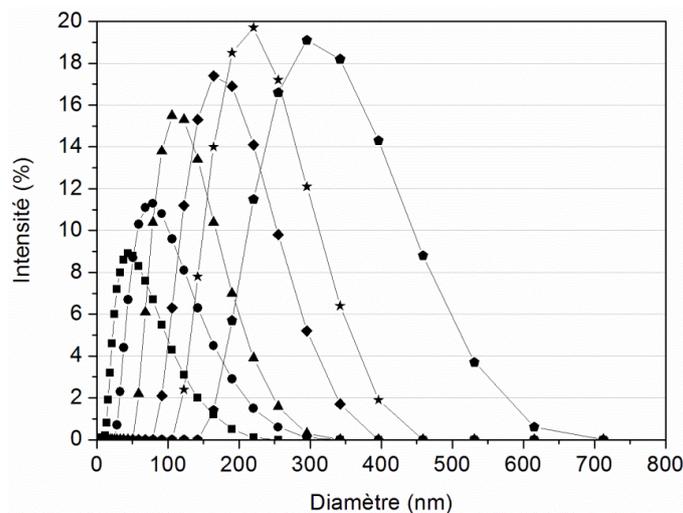


Figure II.1. Distribution en taille des miniémulsions de monomères acrylates (MMA/BA/AA) pour différentes concentrations en SDS : 3,5 % en masse ($D_d = 40$ nm, ■), 0,75 % en masse ($D_d = 75$ nm, ●), 0,25 % en masse ($D_d = 115$ nm, ▲), 0,1 % en masse ($D_d = 165$ nm, ◆), 0,05 % en masse ($D_d = 219$ nm, ★), 0,03 % en masse ($D_d = 300$ nm, ◆).

2. Miniémulsion de monomère modèle: Absorption et diffusion en milieu dilué

Lors de la photopolymérisation d'une miniémulsion, l'amorçage est induit photochimiquement et dépend de la quantité de photons absorbée, mais également de la pénétration de la lumière qui est fortement dépendante de la diffusion. Dans le cas d'une photopolymérisation en milieu dispersé, une taille suffisamment petite de gouttelettes est souhaitable pour deux raisons:

- i. Diminuer la diffusion, de sorte que le rayonnement puisse pénétrer à travers l'ensemble de l'échantillon avec un minimum d'atténuation.
- ii. Permettre une absorption optimale, c'est-à-dire qu'un volume maximal de particules puisse participer à l'absorption.

Des expériences spectrophotométriques classiques nous renseignent, au mieux, sur le coefficient d'extinction E_λ (cm^{-1}) qui est la somme des coefficients d'absorption K_λ (cm^{-1}) et de diffusion S_λ (cm^{-1}). Cependant, le véritable défi réside dans la différenciation quantitative des deux composantes. Quelle est la contribution exacte du flux de photons absorbés et dispersés en faisant varier la taille des gouttelettes de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres? Cette première étude s'appuie sur des échantillons dilués (0,24 % en masse) et sur trois méthodes spectrophotométriques complémentaires, basées sur des mesures en transmission directe, transmission totale et en réflexion pour évaluer K_λ et S_λ en fonction de la taille des particules.

1. Auto-amorçage des acrylates

Afin de simplifier l'étude de leurs propriétés optiques, la composition des miniémulsions a été réduite à ses ingrédients principaux. Les gouttelettes de miniémulsion ne comprennent donc pas de photoamorceur mais sont constituées uniquement de composés acrylates (monomères et costabilisant réactif) et stabilisées colloïdalement par le SDS (tensioactif) et l'OA (costabilisant). Des études antérieures ont révélé que les acrylates sont photopolymérisables sans photoamorceur en raison de leur capacité d'auto-amorçage sous un rayonnement de courte longueur d'onde ($\lambda < 300$ nm).^{15, 19-21} Les aspects cinétiques et mécanistiques de ce type d'amorçage sont présentés plus en détail dans le Chapitre III. L'avantage d'une polymérisation photo-auto-amorcée est que les molécules d'acrylate contenues dans les gouttelettes représentent alors les seules espèces absorbantes du système. Pour ce qui est du SDS et de l'eau, ceux-ci sont transparents dans la plage de longueurs d'onde étudiées (200-800 nm). Les coefficients d'extinction dans le domaine UV-visible de la phase organique

et d'une solution aqueuse de SDS sont présentés dans la Figure II.2. L'absorption du mélange d'acrylates a été étudiée ici, sans tenir compte de l'absorption individuelle de chaque espèce acrylate.

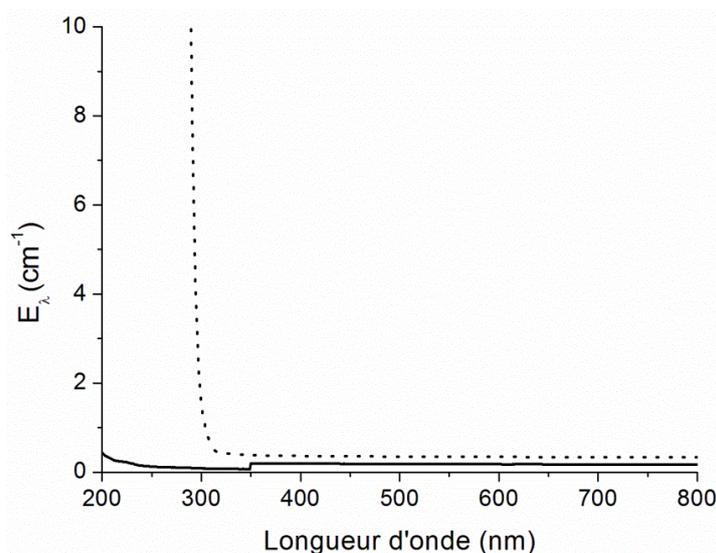


Figure II.2. Coefficient d'extinction (E_{λ}) de la phase aqueuse (trait plein) et organique (pointillé) utilisées lors de la préparation des miniémulsions de monomères acrylates. La phase organique comprend le mélange de monomère (BA/ MMA/AA, 49,5/49,5/1 % en masse) où est dissous une petite quantité d'OA (costabilisant, 4 % en masse / monomère). La phase aqueuse est une solution à 3,5 % en masse de SDS / monomère, dans l'eau.

2. Mesures spectroscopiques en milieu dilué

Les mesures en spectroscopie UV-visible ont été réalisées avec un spectrophotomètre Varian Cary 4000 à double faisceau dont la plage de longueur d'onde est comprise entre 200 et 800 nm. Les mesures préliminaires de transmittance (T_{λ}) de la partie 4 ont été effectuées avec des miniémulsions non diluées en utilisant une cellule en quartz de 1 cm de trajet optique ($V = 4$ mL). Les mesures d'extinction de la partie 5 concernent quant à elles des échantillons dilués 125 fois, dans des conditions similaires à celles des caractérisations colloïdales décrites précédemment. Une cellule mince en quartz de 1 mm de trajet optique est alors utilisée ($V = 340$ μ L) pour minimiser d'éventuelles pertes de lumière à travers les bords dues à la diffusion. Cette dernière devient alors le phénomène prépondérant, avec l'absorption, contribuant à l'extinction du faisceau incident. Sans la dilution, la lumière diffusée provenant du faisceau d'origine peut être à nouveau diffusée et atteindre le détecteur (cas de la diffusion multiple). Il est important de noter que la diffusion multiple s'accompagne d'une atténuation progressive de l'énergie véhiculée par les photons diffusés. En effet, la diffusion n'est pas un phénomène idéalement élastique. Pour toutes les mesures d'extinction, les miniémulsions diluées ont été introduites dans des cellules en quartz de 1 mm de trajet optique. Trois spectres ont été acquis pour chaque échantillon. Tous les spectres des échantillons ont été corrigés en retranchant le spectre

de la phase aqueuse, utilisée comme référence. Les trois configurations spectroscopiques utilisées dans cette étude sont représentées sur la Figure II.3.

1. Les spectres en transmission régulière (TR) ont été mesurés dans la configuration standard du spectrophotomètre (voir Figure II.3a).

2. Pour les mesures en transmission totale (TT), la lumière transmise régulièrement et la lumière diffusée vers l'avant sont collectées. Nous avons alors utilisé le même spectrophotomètre en l'équipant d'une sphère d'intégration (DRA 900 accessoire interne, Agilent). La cellule a été placée à l'entrée de la sphère d'intégration (port de transmission), comme illustré sur la Figure II.3b. L'autre extrémité de la sphère (port de réflexion) a été recouverte d'une plaque de polymère (poly(tétrafluoroéthylène), PTFE) hautement réfléchissant (plus de 96 % de la lumière réfléchi dans la gamme 200-800 nm). La surface de la sphère d'intégration est aussi recouverte d'un revêtement de PTFE ce qui permet d'éliminer théoriquement toute perte de lumière. Le port de réflexion est légèrement incliné de sorte que la composante de la lumière transmise régulièrement ne soit pas réfléchi et perdue à travers l'orifice du port de transmission. L'inclinaison du port de réflexion (3,33 °) permet au faisceau transmis d'être diffusé dans l'intégralité de la sphère pour être finalement détecté.

3. Dans la configuration de la réflexion totale modifiée (RTM), représentée sur la Figure II.3c, les composantes transmises régulièrement, diffusées vers l'avant et vers l'arrière sont recueillies. L'extinction de la lumière ne résulte alors que de l'absorption. Dans cette configuration, la cellule contenant la miniémulsion a été placée au niveau du port de réflexion à la sortie de la sphère d'intégration. Contrairement à des mesures en réflexion classique, une plaque de PTFE a été pressée contre la cellule afin de récupérer la composante de la lumière diffusée vers l'avant. L'inclinaison du porte-échantillon (3,33 °) permet de collecter la composante transmise directement.

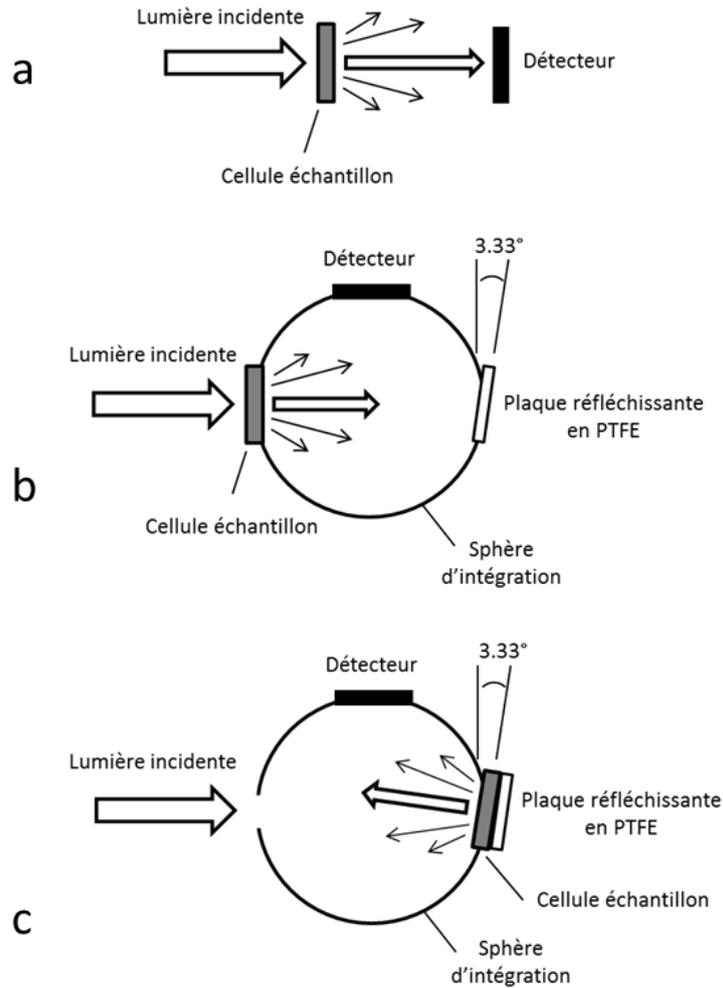


Figure II.3. Configuration pour des mesures en transmission régulière (a), en transmission totale (b) et en réflexion totale modifiée (c).

3. Aspects théoriques des propriétés optiques en milieu dilué

Dans un milieu hétérogène d'épaisseur l , le flux de photon incident est atténué en accord avec la loi de Beer-Lambert tel que

$$P_{t,\lambda} = P_{0,\lambda} 10^{-E_{\lambda}l} \quad (3)$$

où

$P_{0,\lambda}$ est le flux de photons polychromatique incident [einstein L⁻¹ s⁻¹]

$P_{t,\lambda}$ est le flux de photon polychromatique transmis [einstein L⁻¹ s⁻¹]

E_{λ} est le coefficient d'extinction [cm⁻¹]

l est la longueur du chemin optique [cm]

Le coefficient d'extinction E_{λ} peut être décomposé en deux composantes tel que

$$E_{\lambda} = K_{\lambda} + S_{\lambda} = K_{\lambda} + S_{\lambda}^{FS} + S_{\lambda}^{BS} \quad (4)$$

où

K_λ est le coefficient d'absorption [cm^{-1}]

S_λ est le coefficient de diffusion [cm^{-1}]

S_λ^{FS} est le coefficient de diffusion vers l'avant [cm^{-1}]

S_λ^{BS} est le coefficient de diffusion vers l'arrière [cm^{-1}]

Les coefficients d'absorption et de diffusion dépendent de la section efficace

$$K_\lambda = \sigma_{a,\lambda}N \text{ et } S_\lambda = \sigma_{b,\lambda}N \quad (5)$$

où

N est la densité en nombre des gouttelettes (ou des particules) [cm^{-3}]

$\sigma_{a,\lambda}$ est la section efficace d'absorption [cm^2]

$\sigma_{b,\lambda}$ est la section efficace de la diffusion [cm^2]

1. Dans la configuration TR (Figure II.3a), l'analyse spectrophotométrique permet d'obtenir la transmittance de l'échantillon T_λ

$$T_\lambda = \frac{P_{t,\lambda}}{P_{o,\lambda}} \quad (6)$$

et l'absorbance apparente A_λ^{TR} qui en découle

$$A_\lambda^{TR} = \log \frac{1}{T_\lambda} \quad (7)$$

En transmission régulière, l'absorbance apparente A_λ^{TR} d'un échantillon donné d'une miniémulsion diluée se déduit des équations (3), (4) et (7) :

$$A_\lambda^{TR} = E_\lambda l = (K_\lambda + S_\lambda)l = (K_\lambda + S_\lambda^{FS} + S_\lambda^{BS})l \quad (8)$$

2. Pour des mesures TT (Figure II.3b), l'équation (8) peut être simplifiée en (9) et devient

$$A_\lambda^{TT} = (K_\lambda + S_\lambda^{BS})l \quad (9)$$

3. La configuration RTM (Figure II.3c) est une méthode adaptée de l'étude de Sun et al.²² La présence d'une surface hautement réfléchissante de PTFE pressée contre la cellule implique que toute la lumière émise à la sortie de l'échantillon peut être mesurée par le détecteur. La seule contribution à l'extinction est donc due à l'absorption. L'absorbance A_λ^{RTM} peut ainsi être exprimée par

$$A_\lambda^{RTM} = 2K_\lambda l \quad (10)$$

Le coefficient 2 reflète l'augmentation du trajet optique, la lumière incidente passant à travers la cellule de deux fois (Figure II.3c): une première fois avant d'être réfléchi, puis une deuxième fois, après réflexion sur la plaque de PTFE. La validité de cette équation suppose une atténuation de la

lumière incidente limitée à travers l'échantillon. Dans notre cas, ceci est assuré par l'utilisation d'échantillons dilués faiblement diffusant. Les valeurs de transmission typiques des miniémulsions analysées sont comprises entre 95 % et 100 %.

4. Résultats préliminaires : effet de la taille des gouttelettes sur la polymérisation

La Figure II.4a montre la conversion en fonction du temps pour une série de miniémulsions de monomères d'acrylate sans photoamorceur (contenu en monomère de 30 % en masse) et d'un diamètre variant entre 40 et 209 nm. De toute évidence, l'auto-amorçage des acrylates est bien responsable de la réaction de polymérisation. Sauf pour les molécules de SDS adsorbées à l'interface, la totalité du volume de la gouttelette est en effet constitué de molécule d'acrylates absorbant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (voir Figure II.1). Par conséquent, entre 300 à 800 nm, les gouttelettes agissent comme de simples entités diffusantes ($E_\lambda = S_\lambda$). Elles contribuent à l'absorption dans le domaine compris entre 200 et 300 nm ($E_\lambda = K_\lambda + S_\lambda$) en raison de l'absorption des monomères acrylates et du costabilisant. L'absence de photoamorceur dans les nanogouttelettes permet d'attribuer avantageusement aux molécules d'acrylates l'unique contribution à l'absorption (K_λ). Le SDS et l'eau n'absorbant seulement que dans le domaine des UV-C profonds ($\lambda < 200$ nm, Figure II.1), leurs contributions ne sont pas prises en compte dans nos mesures spectrophotométriques du fait de la correction appliquée. La caractéristique frappante de la Figure II.4a est la forte dépendance entre la taille des gouttelettes et la vitesse de polymérisation. La miniémulsion présentant le plus faible diamètre de gouttelette initial (40 nm) est entièrement polymérisée en moins de 4 min. Pour des diamètres de gouttelettes élevés (209 nm), la vitesse de polymérisation est plus lente et la conversion limitée à 15 % après 10 min d'irradiation.

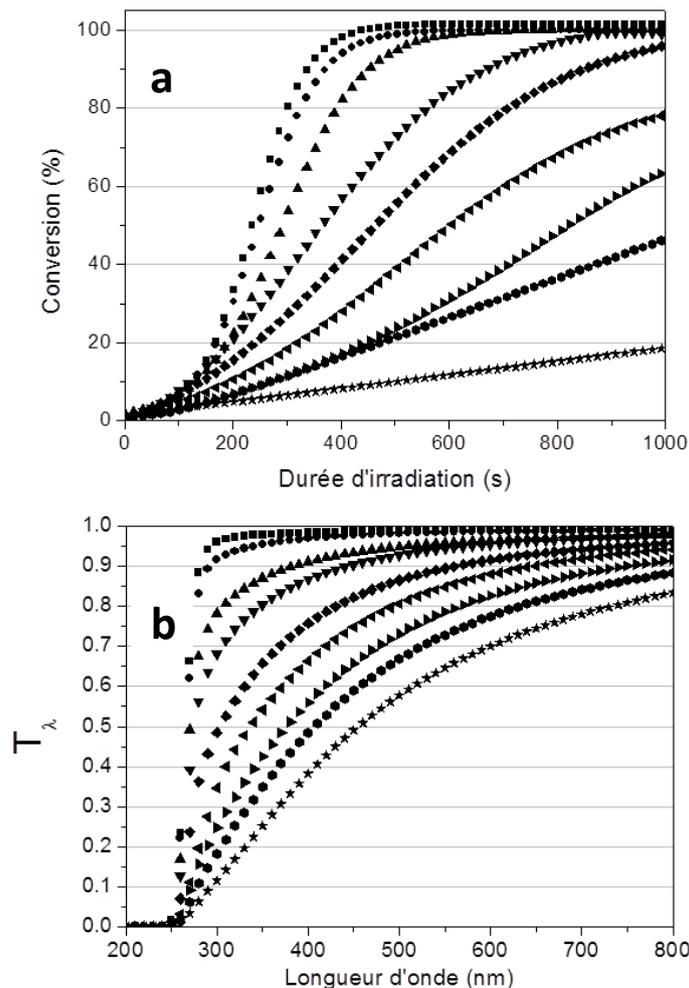


Figure II.4. Evolution de la conversion des fonctions acrylates pendant l'irradiation (a) et spectres en transmittance déterminés en transmission régulière (b) pour différentes miniémulsions de monomère de diamètre moyen différent: 40 nm (■), 54 nm (●), 72 nm (▲), 89 nm (▼), 112 nm (◆), 140 nm (◀), 167 nm (▶), 185 nm (⊙), 209 nm (★). $C_{\text{monomère}}$: 30 % en masse, épaisseur des cellules: 1 mm (a) et 1 cm (b).

La différence d'épaisseur optique entre les différentes miniémulsions est visible sur la Figure II.4b et sert de première indication concernant l'influence de la diffusion sur la polymérisabilité. Sur cette figure, la transmittance T_λ (éq. 6) est tracée en fonction de la taille des gouttelettes pour des miniémulsions non polymérisées contenues dans une cellule d'épaisseur égale à 1 cm. Dans la région de non-absorption des acrylates (300 à 800 nm), la diminution de la taille des gouttelettes se manifeste par une augmentation spectaculaire de la transmittance de la miniémulsion résultant de la diminution du coefficient de diffusion (S_λ). Pour $\lambda < 300$ nm, l'absorption s'ajoute à la diffusion dans le calcul de la valeur globale d'extinction. Cela entraîne une diminution importante de la transmittance quelle que soit la taille. En plus de l'effet optique, un second phénomène peut contribuer à l'augmentation de la vitesse de polymérisation lorsque la taille des gouttelettes diminue : l'effet du compartimentage. De très petites tailles de gouttelettes sont en effet connues pour constituer un milieu favorable à l'effet de ségrégation²³ (deux radicaux issus de particules différentes ne réagiront pas ensemble), ce qui peut contribuer à augmenter les vitesses de polymérisation lorsque la taille des gouttelettes diminue.

Le domaine de longueur d'onde le plus complexe des spectres de transmittance se situe en fait en deçà de 300 nm, là où la diffusion et l'absorption contribuent simultanément à l'extinction. La Figure II.5 montre l'effet de la taille des gouttelettes sur T_λ pour trois longueurs d'onde différentes situées dans ce domaine particulier: 270, 280 et 290 nm. Les valeurs de transmittance pour la longueur d'onde la plus faible (270 nm) sont toujours inférieures aux autres en raison de la forte absorption des acrylates. En dessous d'un diamètre d'environ 200 nm, les miniémulsions deviennent de plus en plus transparentes au fur et à mesure que la taille des gouttelettes diminue. L'évaluation quantitative de la pénétration de la lumière sur le domaine de longueurs d'onde considéré est donc facilement réalisable grâce à des mesures de transmission régulière. Néanmoins aucune information spécifique n'est obtenue en ce qui concerne l'absorption et la diffusion. La profondeur de pénétration de la lumière étant directement liée au coefficient d'extinction, cette relation se traduit par une superposition de la diffusion et l'absorption (éq 4).

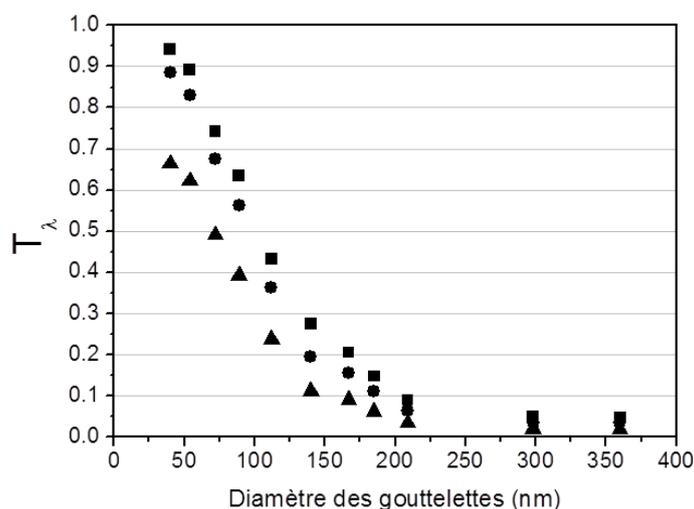


Figure II.5. Evolution de la transmittance des miniémulsions de monomères en fonction du diamètre des gouttelettes pour trois longueurs d'ondes où l'absorption et la diffusion coexistent: 270 nm (▲), 280 nm (●), 290 nm (■). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, épaisseur de la cellule: 1 cm.

Les phénomènes à l'origine de la photopolymérisation des miniémulsions sont la pénétration de la lumière et l'absorption des monomères. Afin d'identifier le phénomène qui prévaut, un découplage quantitatif des composantes d'absorption et de diffusion devient nécessaire. Trois méthodes ont été développées pour évaluer les valeurs de K_λ et S_λ en fonction de la taille des particules dans la gamme de longueurs d'onde situées entre 250 et 800 nm.

5. Détermination des coefficients K et S des miniémulsions d'acrylates

1. Données issues des mesures en TR

La Figure II.6a présente les coefficients d'extinction E_λ expérimentaux des miniémulsions d'acrylates diluées, obtenus en transmission régulière (Figure II.2a), en fonction de la taille des gouttelettes (de

40 à 300 nm). Comme il est mentionné précédemment, les miniémulsions n'absorbent pas entre 300 nm et 800 nm ($K_\lambda = 0$), l'extinction E_λ est donc simplement égale à S_λ dans cette gamme (éq 4). Pour chaque taille des gouttelettes, nous avons « fitté » les données expérimentales S_λ par une fonction polynomiale du type $S_\lambda^{Fit} = \sum_{i=1}^5 x_i \lambda^{-i}$ (voir Figure II.6 et Tableau II.1). Dans cette large gamme de longueurs d'ondes 300-800 nm où la diffusion est la seule à contribuer à l'atténuation de la lumière, les valeurs fittées S_λ^{Fit} montrent un excellent accord avec les données expérimentales S_λ .²⁴

Tableau II.1. Coefficients polynomiaux utilisés pour fitter les données expérimentales S_λ .

	40 nm	75 nm	115 nm	165 nm	219 nm	300 nm
R^2	0,99	0,98	1	1	1	1
x_1	$-3,56 \times 10^3$	$-9,60 \times 10^2$	$-7,73 \times 10^3$	$-6,62 \times 10^2$	$-1,01 \times 10^4$	$-1,18 \times 10^4$
x_2	$4,34 \times 10^6$	$1,54 \times 10^6$	$8,14 \times 10^6$	$2,99 \times 10^6$	$1,49 \times 10^7$	$1,76 \times 10^7$
x_3	$-1,72 \times 10^9$	$-1,19 \times 10^9$	$-3,04 \times 10^9$	$-4,84 \times 10^8$	$-5,17 \times 10^9$	$-5,35 \times 10^9$
x_4	$9,26 \times 10^{10}$	$9,35 \times 10^{10}$	$2,25 \times 10^{11}$	$8,21 \times 10^{10}$	$4,97 \times 10^{11}$	$4,96 \times 10^{11}$
x_5	$1,81 \times 10^{11}$	$1,82 \times 10^{11}$	$3,14 \times 10^{11}$	$1,70 \times 10^{11}$	$5,86 \times 10^{11}$	$5,55 \times 10^{11}$

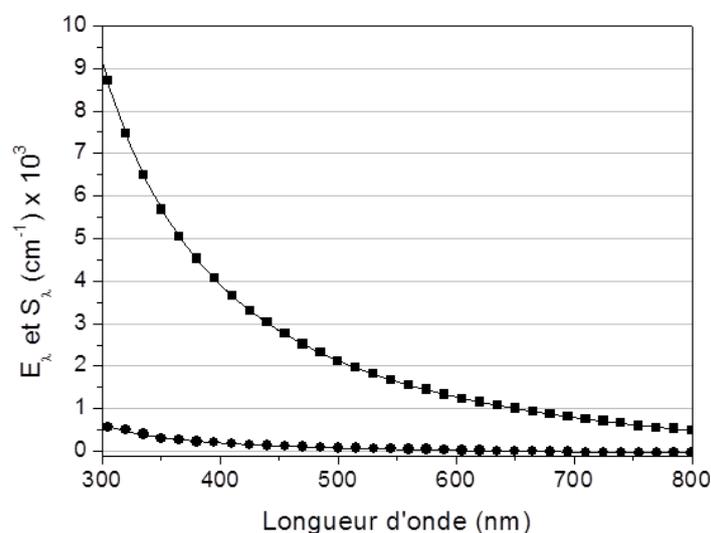


Figure II.6. Coefficients d'extinction expérimentaux E_λ (symboles) et de diffusion fittés S_λ (trait plein) en fonction de la longueur d'onde λ pour des miniémulsions diluées de $D_d = 40$ (■) et 300 nm (●). Les valeurs de E_λ ont été obtenues en transmission régulière avec une cellule de quartz de 1 mm d'épaisseur.

La seconde étape consiste à utiliser les valeurs de diffusion S_λ^{Fit} dans la gamme de longueur d'onde 250-300 nm²⁵ et de les retrancher aux valeurs d'extinction expérimentales E_λ entre 250 et 300 nm pour obtenir une estimation du coefficient d'absorption $K_\lambda = E_\lambda - S_\lambda^{Fit}$ (Figure II.7b) et du

coefficient de diffusion $S_\lambda = S_\lambda^{Fit}$ (Figure 6c). Cela implique que les valeurs de S_λ^{Fit} dans la gamme 250-300 nm soient extrapolées à partir des valeurs calculées S_λ^{Fit} de la gamme 300-800 nm.

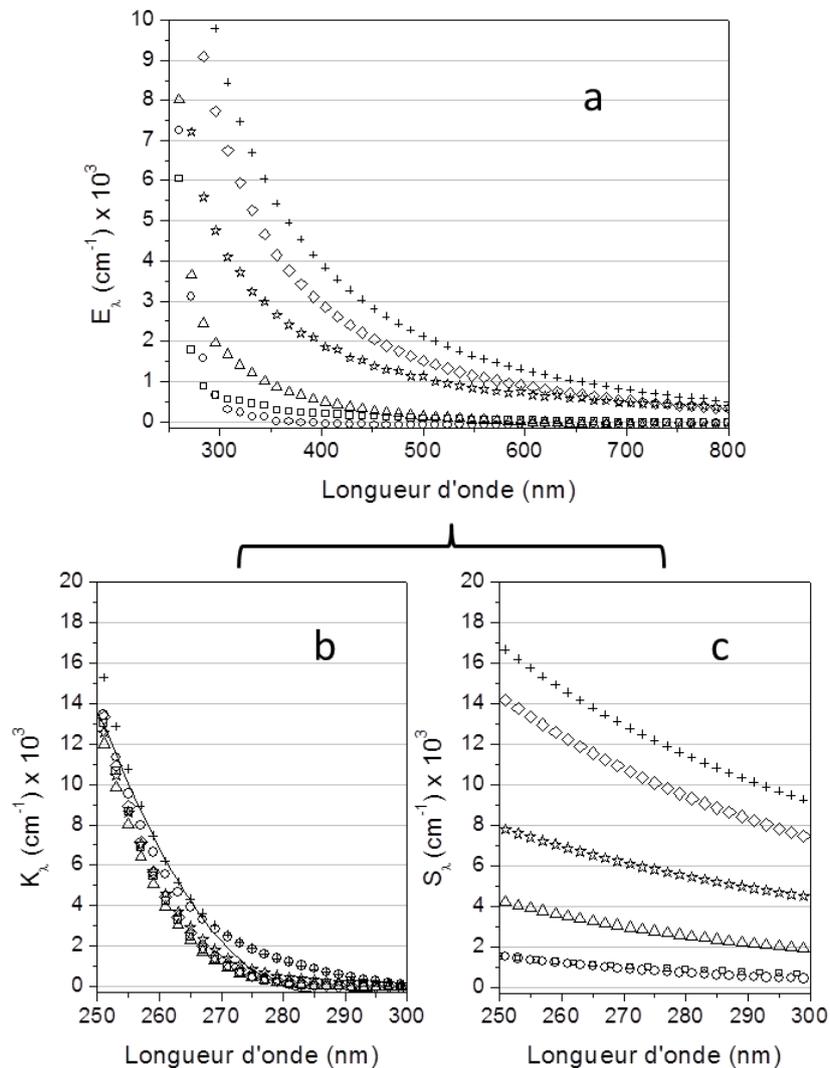


Figure II.7. Coefficient d'extinction expérimental E_λ (tracé a) des miniémulsions de monomère diluées, pour différentes tailles de gouttelettes en fonction de λ . Les tracés b et c représentent respectivement le coefficient d'absorption estimé K_λ et le coefficient de diffusion extrapolé S_λ à partir des données S_λ^{Fit} fittées. D_d : 40 nm (\square), 75 nm (\circ), 115 nm (\triangle), 165 nm (\star), 219 nm (\diamond), 300 nm ($+$). A titre de comparaison, le coefficient d'absorption d'une solution de monomère préparé de façon similaire en remplaçant l'eau par de l'acétonitrile est également indiqué (tracé b, ligne continue). $C_{\text{monomère}} = 0,24$ % en masse, épaisseur de la cellule = 1 mm.

Comme attendu, le tracé de S_λ^{Fit} permet d'observer une forte corrélation entre taille des gouttelettes et diffusivité des miniémulsions. La diffusion est ainsi plus faible lorsque le diamètre des gouttelettes diminue et les plus grandes différences entre miniémulsions sont effectivement observées à des longueurs d'onde plus courtes. En revanche, les valeurs K_λ s'avèrent être indépendantes de la taille des gouttelettes, ce qui impliquerait que toute modification dans la valeur de l'extinction proviendrait de la diffusion et non de l'absorption. Chose intéressante, le coefficient d'absorption K_λ d'une solution

des mêmes composés acrylates, préparée dans de l'acétonitrile à une concentration similaire ($C_{\text{monomère}} = 0,24 \%$ en masse), correspond aux valeurs de K_{λ} obtenues en miniémulsion (Figure II.7b). Ceci suggère que les molécules d'acrylates se comportent de manière similaire en termes d'absorption, qu'elles soient dissoutes dans un solvant ou dispersées sous la forme de nanogouttelettes.

2. Données issues des mesures en TT

Pour vérifier la validité de cette méthode, une procédure de fitting similaire a pu être appliquée aux valeurs d'extinction expérimentales E_{λ} obtenues par les mesures en transmission totale (configuration de la Figure II.3b) en utilisant la même série de miniémulsions acryliques. La pertinence de l'ajustement et les coefficients polynomiaux utilisés sont présentés dans le Tableau II.2 et la Figure II.8.

Tableau II.2. Coefficients polynomiaux utilisés pour fitter les données expérimentales S_{λ}^{BS} .

	40 nm	75 nm	115 nm	165 nm	219 nm	300 nm
R^2	0,95	(0,66)	0,96	0,99	0,99	0,98
x_1	0	$-1,23 \times 10^3$	$2,63 \times 10^3$	$-4,51 \times 10^3$	$6,00 \times 10^3$	$-6,02 \times 10^3$
x_2	$-1,02 \times 10^6$	$2,48 \times 10^6$	$-2,33 \times 10^6$	$3,80 \times 10^6$	$-1,38 \times 10^6$	$7,16 \times 10^6$
x_3	$1,05 \times 10^8$	$-9,42 \times 10^7$	$8,30 \times 10^8$	$-2,95 \times 10^8$	$7,27 \times 10^8$	$-1,20 \times 10^9$
x_4	$5,35 \times 10^{10}$	0	0	0	0	0
x_5	$2,50 \times 10^{11}$	$4,01 \times 10^{13}$	$9,49 \times 10^{12}$	$7,12 \times 10^{12}$	$7,51 \times 10^{11}$	$1,89 \times 10^{13}$

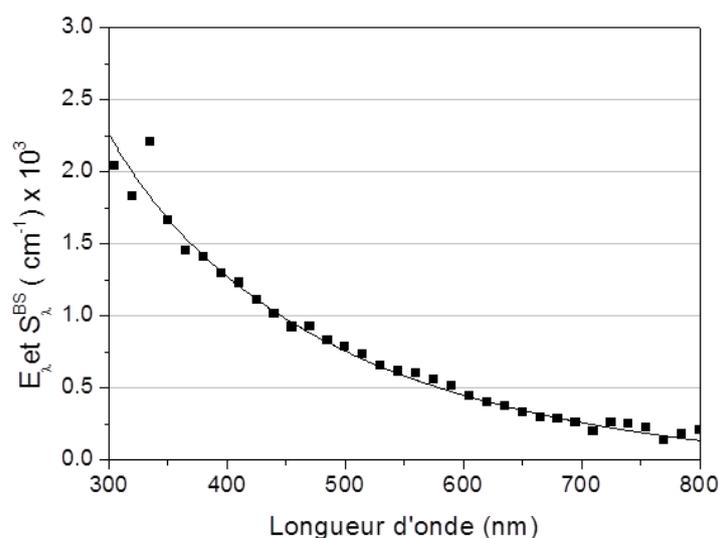


Figure II.8. Coefficients d'extinction expérimentaux E_{λ} (symboles) et de rétrodiffusion fittés S_{λ}^{BS} (trait plein) en fonction de la longueur d'onde λ pour une miniémulsion diluée de $D_d = 300$ (■). Les valeurs de E_{λ} ont été obtenues en transmission totale avec une cellule de quartz de 1 mm d'épaisseur.

Dans ces nouvelles conditions, E_λ devient la somme du coefficient d'absorption K_λ et le coefficient de rétrodiffusion (diffusion vers l'arrière) S_λ^{BS} (éq. 7). La Figure II.9 montre l'évolution de ces trois données par rapport à la longueur d'onde.

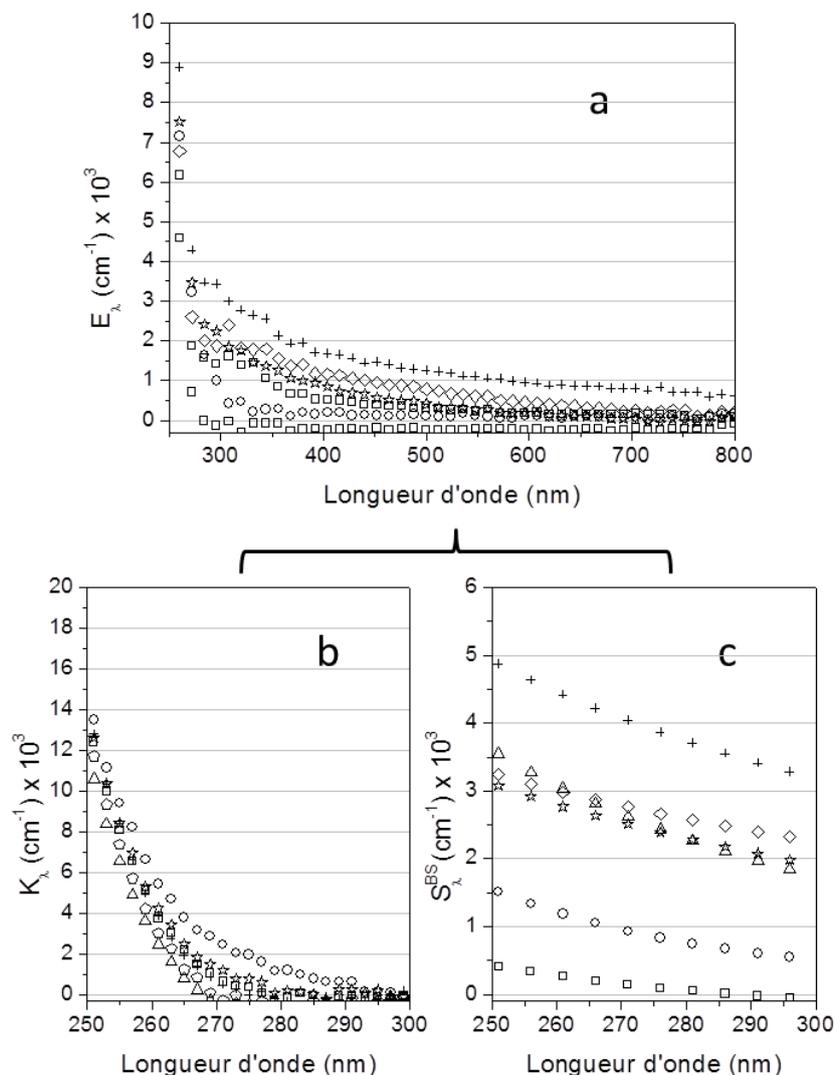


Figure II.9. Coefficient d'extinction expérimental E_λ (tracé a) des miniémulsions de monomère diluées, déterminé en transmission totale pour différentes tailles de gouttelettes en fonction de λ . Les tracés b et c représentent respectivement le coefficient d'absorption estimé K_λ et le coefficient de diffusion extrapolé S_λ^{BS} . Diamètres de gouttelettes (D_d): 40 nm (\square), 75 nm (\circ), 115 nm (\triangle), 165 nm (\star), 219 nm (\diamond), 300 nm ($+$).

Comme le flux de lumière diffusé vers l'avant est maintenant recueilli par la sphère d'intégration, les valeurs d'extinction sont plus faibles que dans les expériences précédentes, ce qui augmente l'incertitude sur les données obtenues. On notera toutefois que K_λ semble être relativement indépendant de la taille des gouttelettes (40-300 nm). Ces valeurs de K_λ semblent être en accord avec celles estimées dans le cas de la transmission régulière (Figure II.7b) ce qui conforte ainsi la fiabilité de cette approche.

3. *Données issues des mesures en RTM*

Une dernière méthode pour extraire séparément K_λ et S_λ consiste à modifier la configuration en réflexion conventionnelle du spectromètre pour réfléchir la lumière transmise (en ajoutant un plaque réfléchissante au niveau du port de réflexion, Figure II.3c). Dans cette configuration particulière, l'ensemble de la lumière diffusée peut être détectée et l'extinction devient égale à $2 K_\lambda$ (éq. 8), donnant ainsi accès au coefficient d'absorption. La Figure II.10 est un tracé du coefficient K_λ expérimental déterminé par cette méthode pour trois tailles de gouttelettes: 75 nm, 165 nm et 300 nm.

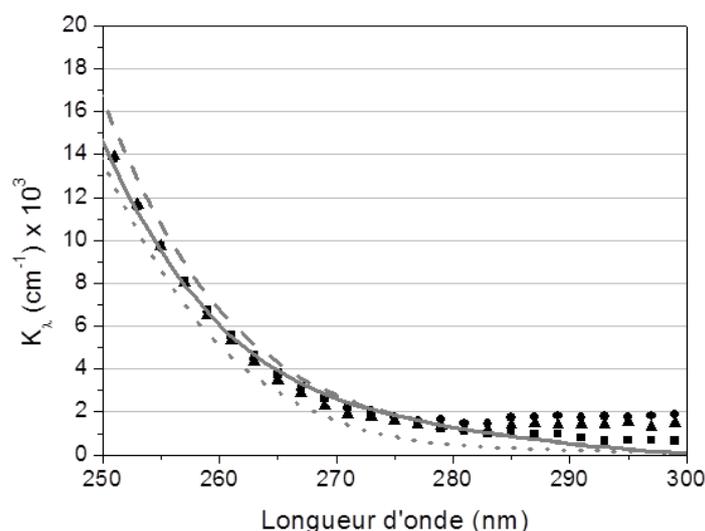


Figure II.10. Coefficient d'absorption estimé K_λ de miniémulsions de monomères tracé en fonction de λ déterminé par spectroscopie RTM. D_d : 75 nm (■), 165 nm (●), 300 nm (▲). A titre de comparaison, des valeurs de K_λ obtenue en TR pour des tailles $D_d = 75$ (plein), 165 (pointillé) et 300 nm (tiret), en utilisant la méthode d'ajustement sont donnés. $C_{\text{monomère}} = 0,24$ % en masse, épaisseur de l'échantillon = 1 mm.

Les données sont pleinement compatibles avec les prédictions basées sur les méthodes précédentes (Figure II.7 et II.9) et confirment l'indépendance entre K_λ et la taille des gouttelettes. On remarquera cependant une certaine divergence pour des longueurs d'onde supérieures à 280 nm pour les tailles élevées (165 et 300 nm). Cela peut s'expliquer par une contribution minimale de la diffusion impactant l'erreur expérimentale (la méthode RTM se base en effet sur l'hypothèse que le faisceau n'est que très peu diffusé lors de son second passage dans l'échantillon, ce qui n'est pas forcément le cas pour des systèmes aux tailles de gouttelettes élevées). Malgré cela, le bon accord entre les différentes méthodes est une indication de leur fiabilité (voir Figure II.11). Le graphique montre aussi que le phénomène diffusion S_λ (valeurs extrapolées) est lui fortement exacerbé par à la fois le diamètre des gouttelettes et la polydispersité des miniémulsions.

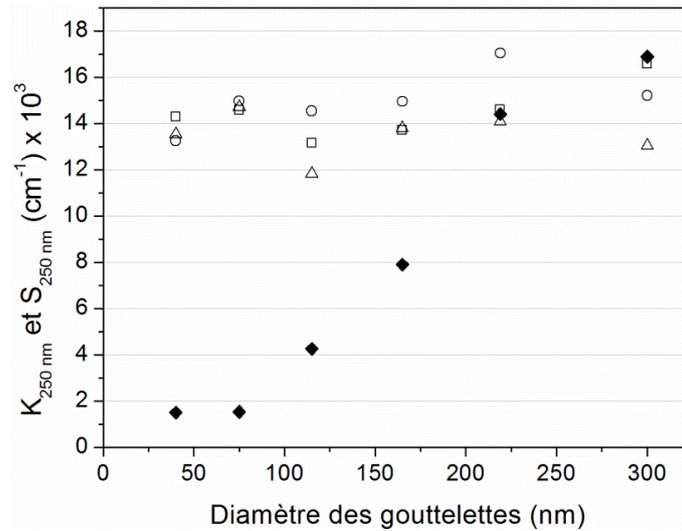


Figure II.11. Coefficients d'absorption K_{λ} estimés par différentes méthodes spectroscopiques fonction de D_d : transmission régulière (□), transmission totale (△) et réflexion totale modifiée (○). Longueur d'onde : 250 nm. Le coefficient de diffusion S_{λ} est donné à titre indicatif (◆, 250 nm).

6. Discussion sur les valeurs de K et S

Les trois approches spectrophotométriques développées convergent vers la conclusion que la taille des miniémulsions acrylate n'affecte pas le coefficient d'absorption dans la plage de taille expérimentale choisie (40-300 nm). Par conséquent, l'effet important de la diminution de la taille des gouttelettes est la réduction du coefficient de diffusion, ce qui permet d'améliorer la pénétration de la lumière. La correspondance étroite avec les valeurs de K_{λ} obtenues en solution suggère également que le coefficient d'absorption n'est pas fortement affectée par la dispersion des acrylates sous la forme d'une miniémulsion. La première conclusion remarquable est que la miniémulsion semble être un milieu optimal au niveau photochimique. En revanche, les valeurs élevées des coefficients d'absorption des acrylates ($\lambda < 300$ nm) affectent négativement la profondeur de pénétration de la lumière, déjà limitée par la diffusion (éq. 4). Afin de montrer l'importance relative de la diffusion et de l'absorption dans nos systèmes, la Figure II.12 illustre l'évolution de l'albédo ω_{λ} en diffusion simple, ou du coefficient de diffusion divisé par le coefficient d'extinction (absorption et diffusion) dans la gamme 200-320 nm.

$$\omega_{\lambda} = \frac{S_{\lambda}}{E_{\lambda}} = \frac{S_{\lambda}}{S_{\lambda} + K_{\lambda}} \quad (11)$$

Lorsque l'albédo en diffusion simple est proche de un, La contribution principale à l'extinction provient de la diffusion, ce qui est évidemment le cas pour $\lambda > 300$ nm, domaine où les acrylates n'absorbent pas. Dans une région où les acrylates absorbent modérément (240-300 nm), la diminution progressive de ω_{λ} avec la longueur d'onde est la conséquence directe de la contribution croissante de l'absorption à l'extinction totale. Dans cette gamme, l'albédo est également fortement dépendant de la taille des

gouttelettes: plus la taille des gouttelettes est faible, plus les valeurs de ω_λ sont faibles. En deçà de 240 nm, les valeurs de l'albédo avoisinent 0 et sont quasi-indépendantes de la taille des gouttelettes en raison de la forte absorption du monomère, prépondérante par rapport à la diffusion. Même si la diffusion n'est pas négligeable pour de petites gouttelettes, la pénétration de la lumière est fortement limitée par l'absorption à des longueurs d'onde très courtes.

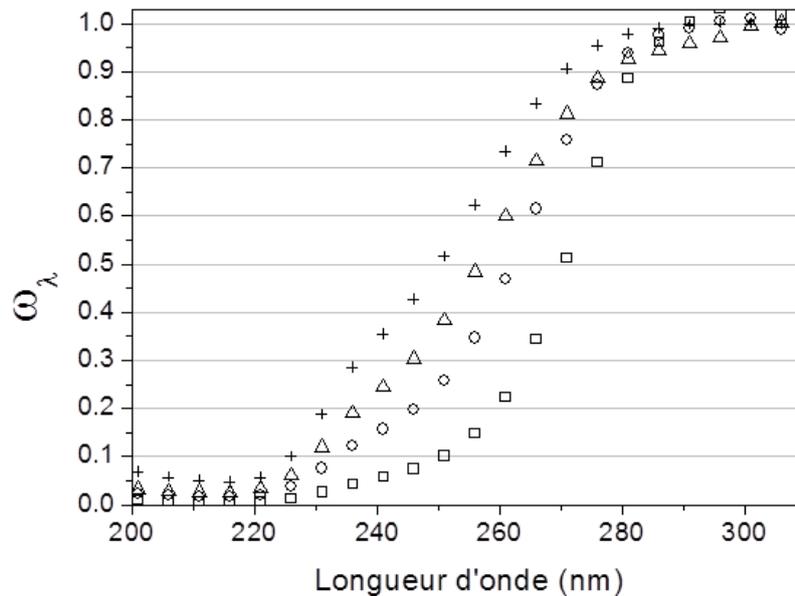


Figure II.12. Albédo ω_λ (diffusion simple) en fonction de λ pour différentes miniémulsions de monomères. Diamètres de gouttelettes (D_d): 40 nm (\square), 115 nm (\circ), 165 nm (\triangle), 219 nm ($+$). Les valeurs d' ω_λ sont calculées à partir S_λ et E_λ obtenu en transmission régulière. $C_{\text{monomère}} = 0,24$ % en masse, épaisseur de l'échantillon = 1 mm.

3. Miniémulsion de monomère modèle: absorption et diffusion en milieu concentré

Précédemment, des miniémulsions très diluées (< 0,5 % en masse) ont été analysées pour satisfaire aux exigences d'une application correcte de la loi de Beer-Lambert et éliminer le phénomène de diffusion multiple. La dilution peut modifier la structure/composition des gouttelettes de monomère. De ce fait, les résultats ne reflètent pas exactement la photopolymérisation de miniémulsion aux contenus en monomère élevés. Par ailleurs, dans des systèmes denses, la lumière diffusée par une gouttelette peut être de nouveau absorbée ou diffusée par une autre gouttelette.

Une grande variété de modèles de diffusion multiples mathématiques basés sur les équations de transfert radiatif (ETR) a été évaluée, en particulier pour des applications en astrophysique, en sciences atmosphériques, et plus récemment dans le cadre de réactions induites par les UV dans les réacteurs photochimiques.²⁶⁻²⁹ Cependant, pour des systèmes colloïdaux submicrométriques, la validité des ETR

n'est plus garantie, et les théories multi-flux sont apparues comme les méthodes plus fiables.³⁰ La plus courante est la théorie à deux flux de Kubelka -Munk (K-M)³¹⁻³³ qui est la méthode choisie dans cette étude. Dans ce modèle macroscopique, l'émulsion est considérée comme un système continu capable d'absorber et de diffuser la lumière UV, ce qui évite de traiter une grande quantité de particules (la théorie est discutée en détail dans la partie III.2 et III.3). Malgré sa simplicité, elle a déjà prouvé son intérêt et sa précision, notamment dans la prédiction des propriétés optiques des colloïdes alimentaires concentrés,³⁴⁻³⁵ des peintures,³⁶ des revêtements,³⁷ des matériaux dentaires³⁸⁻⁴¹ ou des porcelaines.⁴²

Cette seconde partie repose à la fois (i) sur l'étude des miniémulsions de monomère concentrées (30 % en masse) en condition statique, (ii) et sur une approche complémentaire fournie par l'étude dynamique des systèmes irradiés au cours du temps.

- i. Dans une première partie, des miniémulsions à concentration élevée en acrylate (30 % en masse) ont été préparées et analysées avant réaction en utilisant la théorie K-M pour déterminer les spectres K_λ et S_λ puis finalement irradiées. Nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure les principaux paramètres tels que la taille des gouttelettes (40-300 nm) et l'emplacement/la nature des espèces amorçantes affectaient les propriétés optiques des miniémulsions de monomère et, par conséquent, les cinétiques de photopolymérisation.
- ii. Comme suite logique, il a été également pertinent de prendre en compte l'évolution des propriétés optiques en fonction du temps d'irradiation. La photopolymérisation peut en effet affecter l'absorption, mais aussi et plus probablement la diffusion, en modifiant l'indice de réfraction du milieu dispersé ainsi que la distribution en taille colloïdale. Une telle étude optique en condition dynamique s'est avérée être très instructive, non seulement pour comprendre les cinétiques de polymérisation, mais aussi pour avoir un aperçu du mécanisme de nucléation.

1. Mesures spectroscopiques en milieu concentré

Toutes les mesures spectrophotométriques ont été effectuées en utilisant le même spectrophotomètre UV-Visible que lors de l'étude en milieu dilué. La transmittance régulière T_λ est mesurée grâce à la configuration en transmission régulière (voir Figure II.3a). La transmittance diffuse T_λ^{totale} et la réflectance diffuse R_λ^{totale} , tenant compte respectivement de la composante du rayonnement diffusé vers l'avant et vers l'arrière, sont mesurées grâce à une sphère d'intégration. Les mesures de transmittance totale sont réalisées de la même façon que pour le cas dilué, selon la configuration présentée sur la Figure II.3b. La réflectance totale est quant à elle mesurée en modifiant la configuration RTM de la partie précédente (Figure II.13). L'échantillon a été placé au niveau du port

de réflexion et un disque de référence de poly(propylène) noir mat (PP) a été pressé contre lui pour éviter les reflets et la réentrée de photons à l'intérieur de l'échantillon. Un tel fond noir a des valeurs de réflexion inférieures à 3 % entre 200 et 800 nm. Avant la mesure, une correction de ligne de base a été réalisée avec le disque de référence et avec une cellule contenant la phase aqueuse. En transmission régulière, une cellule spectroscopique de 500 μm de trajet optique a été utilisée. Pour les mesures de T_{λ}^{totale} et R_{λ}^{totale} , les échantillons ont été analysés dans des cuvettes de 100 μm de chemin optique afin de minimiser les pertes de lumière au travers des bords de la cellule. Trois spectres ont été acquis pour chaque échantillon. La déviation moyenne variait alors de 0,5 à 1,5 % pour T_{λ} , R_{λ}^{totale} et T_{λ}^{totale} .

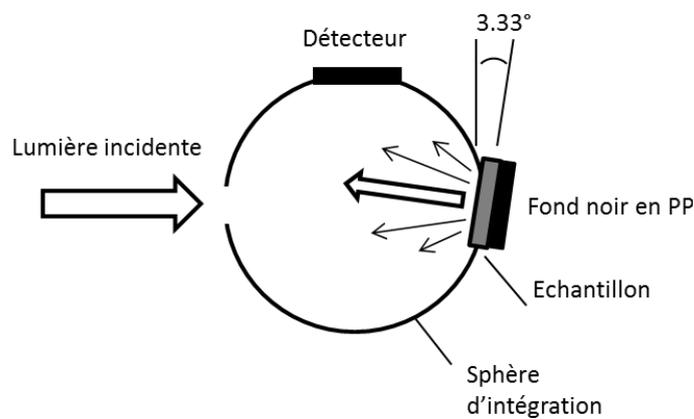


Figure II.13. Mesure de R_{λ}^{totale} au moyen d'une sphère d'intégration.

2. Théorie à deux flux de Kubelka –Munk (K-M)

Comme on l'a vu précédemment (Partie II.3), le coefficient d'extinction E_{λ} peut être exprimé comme la somme du coefficient d'absorption K_{λ} et du coefficient de diffusion S_{λ} .

$$E_{\lambda} = K_{\lambda} + S_{\lambda} \quad (12)$$

Pour la détermination de K_{λ} et S_{λ} dans les systèmes particulaires denses, la loi de Beer-Lambert (équ. 13) n'est évidemment pas valable en raison des interactions entre les gouttelettes.

$$P_{t,\lambda} = P_{0,\lambda} 10^{-E_{\lambda}l} \quad (13)$$

où $P_{t,\lambda}$ est le flux de photons transmis polychromatique, $P_{0,\lambda}$ est le flux de photons incident polychromatique et l est le chemin optique.

Dans un milieu dispersé composé d'un grand nombre de particules d'échelle nanométrique, la résolution des équations différentielles nécessite des outils numériques complexes et de longs temps de calcul. Cependant, de nombreuses études ont réussi à prédire les propriétés optiques des systèmes

de particules concentrées en utilisant les théories optiques multi-flux.⁴³ Ces procédures décrivent généralement le flux de photons dans un système à une dimension, avec deux directions possibles de propagation (+x) et (-x), déterminé par l'absorption et la rétrodiffusion. Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle le plus simple, à savoir la théorie à deux flux introduite par Schuster (1905)⁴⁴ et popularisé par Kubelka et Munk. Le modèle K-M a été appliqué avec succès à divers domaines techniques, mais jamais aux émulsions ou miniémulsions de monomère. K-M dispose d'une simplicité intrinsèque évidente car les valeurs K_λ et S_λ peuvent être déterminées à partir du calcul des deux seules données obtenues du spectrophotomètre: la réflectance R_λ^{totale} mesurée sur deux milieux référents différents⁴⁵ (ou alternativement en utilisant la réflectance R_λ^{totale} et la transmittance T_λ^{totale}). Cette première approche est très appropriée dans notre cas car les données de transmittance ne sont pas facilement accessibles pour des miniémulsions de grandes tailles (taille de gouttelettes > 100 nm). Néanmoins, la conséquence négative de cette simplicité est l'introduction de nombreuses hypothèses et approximations au problème: le faisceau lumineux incident doit diffuser de façon isotrope, les effets de polarisation et de dépendance angulaire sont négligés. La théorie à deux flux suppose aussi que l'échantillon soit plan, sans perte sur les bords et est constitué de matériau turbide d'épaisseur constante.⁴⁶

3. Kubelka-Munk dans la pratique

La plupart des émulsions à hauts contenus en monomères sont très diffusantes, ce qui rend indispensable la prise en compte du phénomène de diffusion multiple. Même avec des miniémulsions concentrées, il est très difficile de transmettre la lumière en raison de la forte atténuation par diffusion. La diffusion peut être atténuée de façon significative en considérant des miniémulsions ayant une taille moyenne de gouttelettes inférieure à 100 nm. Toutefois, ces nanoémulsions demeurent généralement turbides en raison de l'existence d'une distribution en taille des gouttelettes non isométriques, et en particulier la persistance des gouttelettes plus grosses (> 100 nm), qui, même à faible concentration, peut augmenter la turbidité de la dispersion. Par conséquent, les données spectrophotométriques accessibles dans la gamme UV sont la réflectance R_λ^{totale} et, sous certaines conditions, la transmittance totale T_λ^{totale} (lorsqu'un chemin optique assez faible est choisi).

Zhao et Berns⁴⁷ ont répertorié différentes méthodes d'application de la théorie K-M. Dans le cas présent, une méthode impliquant des mesures de réflectance du même échantillon sur un fond blanc (R_λ^w) et sur un fond noir (R_λ^b) ont été mises en œuvre.^{36, 38, 40, 48} Ces deux valeurs ont été corrigées à l'aide de la correction de Saunderson pour film mat (éq. 14).⁴⁹

$$R' = (R - 0.04)/(0.4R + 0.56) \tag{14}$$

Les calculs théoriques de K-M ont ensuite été effectués à l'aide des réflectances corrigées $R_{\lambda}^{w'}$, $R_{\lambda}^{b'}$ et des réflectances des fonds blanc R_{λ}^{gw} et noir R_{λ}^{gb} . Les coefficients d'absorption K_{λ} et le coefficient de diffusion S_{λ} ont été obtenus par les équations suivantes :³⁸

$$a = \frac{1}{2} \frac{(R_{\lambda}^{w'} - R_{\lambda}^{b'}) (1 + R_{\lambda}^{gw} R_{\lambda}^{gb}) - (R_{\lambda}^{gw} - R_{\lambda}^{gb}) (1 + R_{\lambda}^{w'} R_{\lambda}^{b'})}{(R_{\lambda}^{w'} R_{\lambda}^{gb} - R_{\lambda}^{b'} R_{\lambda}^{gw})} \quad (15)$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2} \quad (16)$$

Ces relations permettent de déduire K_{λ} et S_{λ} tel que

$$S_{\lambda} = \frac{1}{bl} \operatorname{artanh} \left(\frac{a R_{\lambda}^{gw} + a R_{\lambda}^{w'} - R_{\lambda}^{w'} R_{\lambda}^{gw} - 1}{b R_{\lambda}^{gw} - b R_{\lambda}^{w'}} \right) \quad (17)$$

$$K_{\lambda} = S_{\lambda} (a - 1) \quad (18)$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon contenant la miniémulsion. On notera que les valeurs de K_{λ} et S_{λ} résultant du modèle K-M ne sont pas absolues mais empiriques.⁵⁰ Ceci ne constitue pas un problème majeur pour notre étude car seule l'évolution relative de ces coefficients présente de l'intérêt.

4. Résultats préliminaires : réflectance et transmittance

La photopolymérisation de miniémulsion d'acrylates peut être amorcée spontanément ou par l'intermédiaire d'amorceurs photochimiques. Trois types d'amorçage différents ont été étudiés: l'auto-amorçage par les monomères acrylates eux-mêmes, un photoamorceur de type I, l'acétophénone hydroxylée, soluble dans l'eau (PA-1), et un autre, l'oxyde d'acylphosphine, insoluble dans l'eau (PA-2). La Figure II.14 montre le spectre d'absorption UV-visible du mélange de monomères ainsi que ceux des PA dissous dans l'acétonitrile.

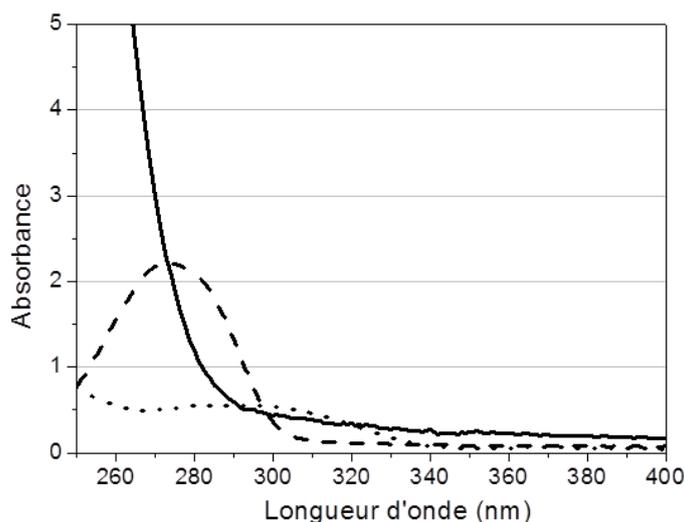


Figure II.14. Spectres d'absorption de la solution de monomères acrylates et des PA dans l'acétonitrile : mélanges d'acrylates (15 % en masse, trait plein), PA-1 (0,029 % en masse, tirets), PA-2 (0,029 % en masse, pointillés). Chemin optique = 1 mm.

Les miniémulsions d'acrylates concentrées sans PA ont été analysées par des mesures spectrophotométriques. Les spectres de réflectance totale (R_{λ}^{totale}) et de la transmission totale (T_{λ}^{totale}) ont été tracés sur les Figures II.15a et II.15b pour différentes tailles de gouttelette (de 40 à 360 nm), en fixant l'épaisseur de l'échantillon à 0,5 mm et la concentration de la phase organique à 30 % en masse. Dans la gamme de longueur d'onde 250 à 300 nm où les monomères acrylates absorbent fortement (Figure II.14), les valeurs de T_{λ}^{totale} et de R_{λ}^{totale} diminuent fortement, indépendamment du diamètre moyen des gouttelettes. L'influence de l'absorption est ici clairement dominante par rapport à la diffusion comme le montrent les valeurs de T_{λ}^{totale} et de R_{λ}^{totale} , qui avoisinent zéro. La dépendance envers la taille des gouttelettes devient vraiment visible dans la gamme de longueur d'onde située entre 300 et 800 nm, là où les gouttelettes diffusent mais n'absorbent pas la lumière. Dans la gamme 40 – 150 nm, l'augmentation de la taille se traduit par une augmentation de la rétrodiffusion (R_{λ}^{totale}). Son amplitude s'accroît de 0,1 jusqu'à 0,25 à une longueur d'onde de 300 nm lorsque la taille des gouttelettes passe de 40 à 110 nm. En conséquence, T_{λ}^{totale} diminue progressivement avec l'augmentation du diamètre des gouttelettes. A forte concentration en grosses gouttelettes, la diffusion devient prépondérante et une plus petite fraction de la lumière est capable de pénétrer la miniémulsion avant d'être réfléchi en retour (Figure II.15a). Toutefois, cette tendance n'est plus observée pour des diamètres de gouttelette supérieurs à 150 - 200 nm. Au-delà, aucun effet visible de la taille des gouttelettes sur les spectres de R_{λ}^{totale} ou T_{λ}^{totale} ne peut être noté. Avec ces grosses gouttelettes, la diffusion multiple intense empêche la discrimination optique des différentes miniémulsions. Ce résultat n'a pas été observé dans l'étude précédente de miniémulsions diluées et est donc spécifique aux milieux denses.

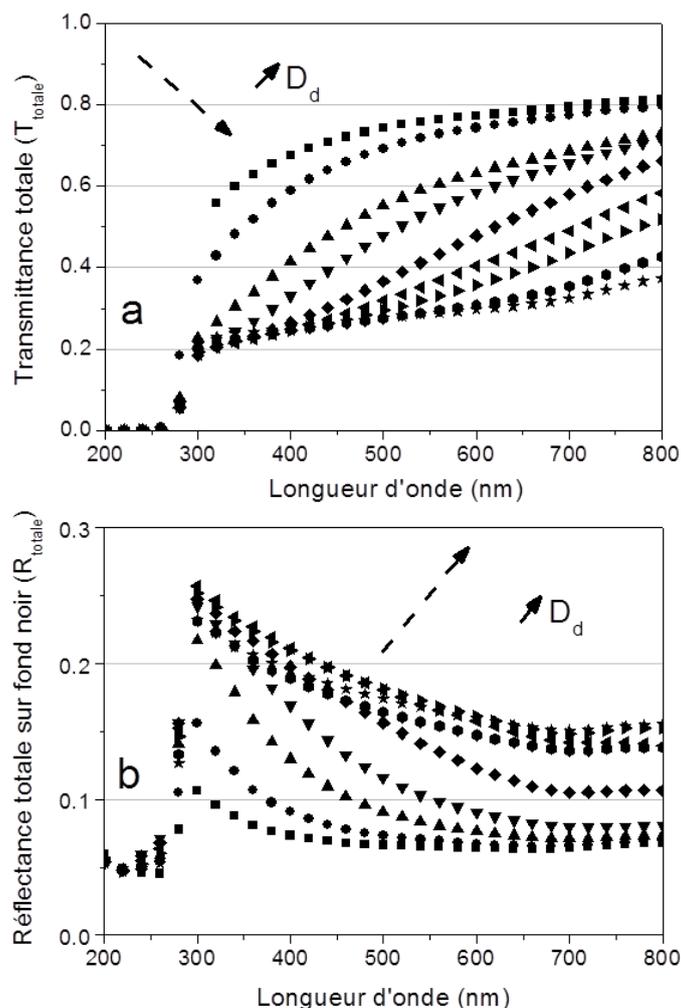


Figure II.15. Transmittance totale (a) et réflectance totale sur fond noir (b) pour différentes miniémulsions: D_d : 40 nm (■), 55 nm (●), 70 nm (▲), 90 nm (▼), 110 nm (◆), 140 nm (⊙), 170 nm (◄), 210 nm (►), 360 nm (★).

Fait intéressant, l'ajout de PA-1 ou PA-2, dissous respectivement dans la phase aqueuse ou dans la phase monomère avant l'émulsification, conduit à des résultats similaires quant à l'évolution de R_{λ}^{totale} et T_{λ}^{totale} (voir l'Annexe I.1). Quel que soit l'emplacement des espèces absorbantes, une forte dépendance à la taille des gouttelettes a été observée, pour des diamètres de gouttelettes suffisamment faibles, compris entre environ 40 et 150 nm.

5. Applications de la théorie K-M : coefficients d'absorption et de diffusion

La théorie à deux flux de K-M repose sur deux mesures spectrales: la réflectance totale sur deux fonds de référence différents (blanc et noir) pour calculer les coefficients souhaités: K_{λ} et S_{λ} . Ces deux coefficients ont été calculés en utilisant les équations 17 et 18 (Partie III.3). Les résultats présentés dans la Figure II.16 proviennent tout d'abord de mesures effectuées pour des miniémulsions de monomères sans PA. A l'instar du cas dilué, le coefficient K_{λ} est fortement influencé par l'absorption du monomère qui se produit à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Ces calculs nous apprennent

que les gouttelettes, quelle que soit leur taille (entre 40 à 300 nm) et leur capacité de diffusion, présentent des propriétés d'absorption similaires. La conséquence du changement de taille sur S_λ est très différente. Comme nous l'avons vu précédemment, la diffusion n'est quantifiable que pour $\lambda > 250$ nm, région pour laquelle le coefficient de diffusion augmente avec le diamètre des gouttelettes. Au-delà d'un diamètre de 150 nm, il n'y a toutefois plus de différences observables sur les courbes de S_λ .

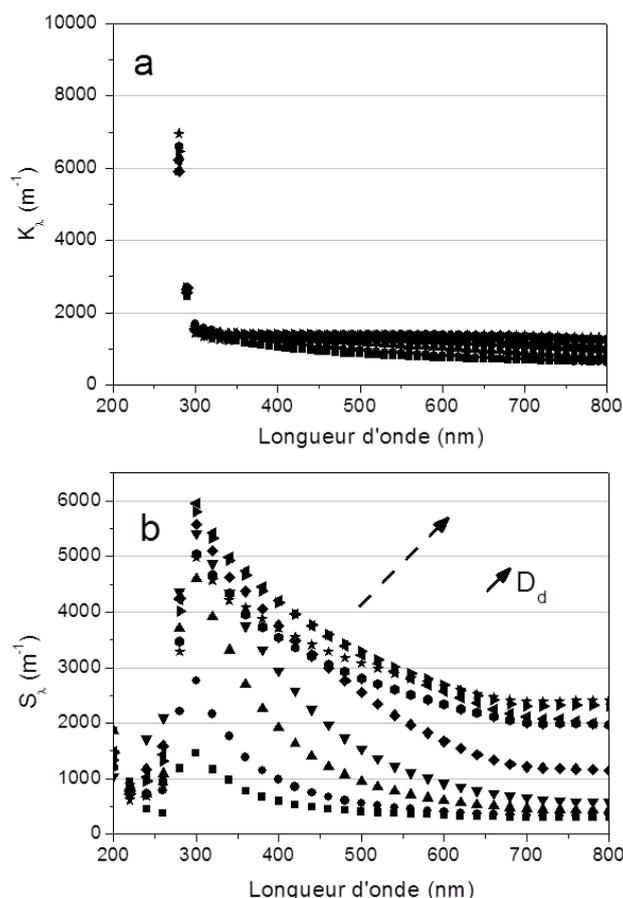


Figure II.16. Coefficients K_λ (a) et S_λ (b) obtenus par la théorie à deux flux K-M pour différentes miniémulsions d'acrylates ne contenant pas de PA: 40 nm (■), 55 nm (●), 70 nm (▲), 90 nm (▼), 110 nm (◆), 140 nm (◀), 170 nm (▶), 210 nm (⊙), 360 nm (★).

Des expériences similaires ont été réalisées avec des miniémulsions contenant les deux PA sélectionnés (Annexes I.1 et I.2). Ces résultats sont exploitables en traçant K_λ et S_λ en fonction du diamètre de la gouttelette initiale (D_d) à une longueur d'onde donnée (Figure II.17). Pour les trois miniémulsions d'acrylates étudiées (sans PA, avec PA-1 et PA-2), la longueur d'onde (λ_a) a été choisie de telle sorte que l'absorption et la diffusion aient lieu : λ_a (sans PA) = 280 nm, λ_a (PA-1) = 300 nm et λ_a (PA-2) = 380 nm. De toute évidence, le coefficient d'absorption K_λ , n'évolue pas et reste pratiquement inchangé dans la gamme de taille de gouttelette considérée (40 - 300 nm), indépendamment du système étudié. En accord avec les résultats précédents, deux zones distinctes sont visibles sur le

graphique $S_\lambda = f(D_d)$. En effet, quelle que soit la solubilité du PA, S_λ cesse d'augmenter lorsque la taille des gouttelettes atteint une valeur « seuil » d'environ 150 nm. Bien que les valeurs de diffusion soient différentes dans chaque cas (les longueurs d'onde et les coefficients d'absorption molaires sont différents), S_λ semble indépendante de la taille des gouttelettes dans le domaine où la taille est supérieure à 150 nm. On remarquera que la même tendance se retrouve pour S_λ lorsque l'on choisit une longueur d'onde où seule la diffusion intervient.

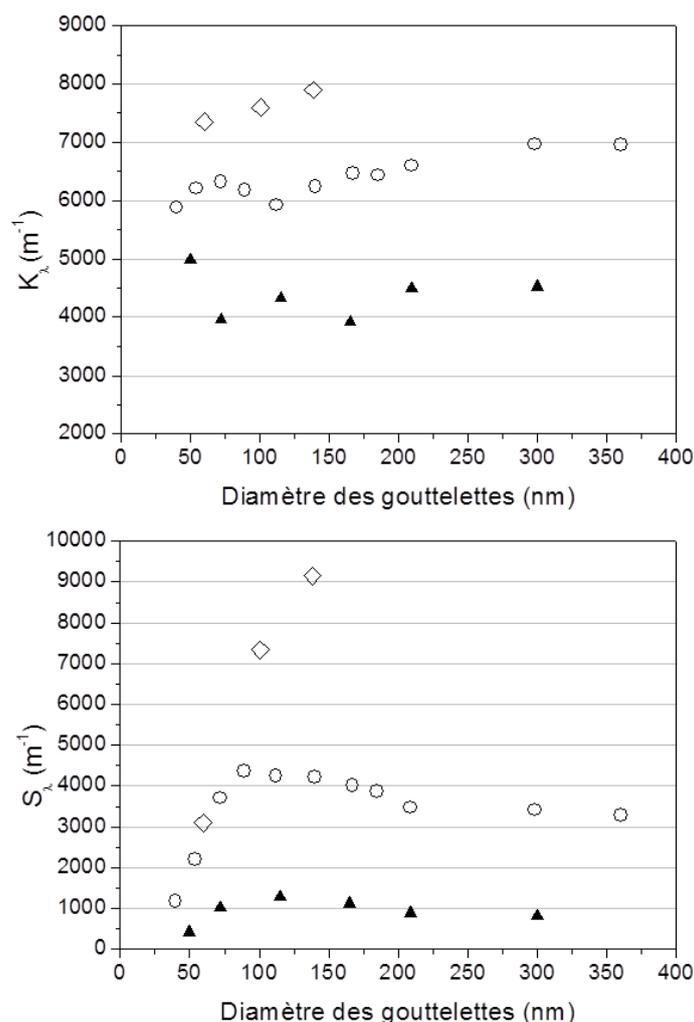


Figure II.17. Coefficients d'absorption (K_λ) de diffusion (S_λ) en fonction du diamètre des gouttelettes (D_d) dans trois miniémulsions différentes: sans photoamorceur (O), PA-1 (▲), PA-2 (◇), pour des longueurs d'onde caractéristiques respectives de 280 nm, 300 nm et 380 nm.

6. Relation entre propriétés optiques et cinétiques de polymérisation

L'étape suivante de notre étude consiste à tenter de relier les propriétés optiques des miniémulsions à la réactivité de la polymérisation via l'analyse cinétique en RT-FTNIR. Dans les milieux non diffusants, la photopolymérisation de films de monomères en masse est caractérisée par la non-uniformité spatiale de la vitesse de réaction car ces vitesses dépendent du flux local de photons absorbés. Dans les milieux turbides, la lumière est non seulement absorbée mais également diffusée au cours de sa

propagation, par les gouttelettes ou les particules, ce qui accentue cette non-uniformité. En outre, contrairement à réticulation UV mise en œuvre avec des films d'épaisseur micrométrique, la photopolymérisation en milieu dispersé est généralement réalisée pour des épaisseurs beaucoup plus élevées (quelques mm). Ainsi donc, la profondeur de pénétration de la lumière est susceptible d'être un problème majeur en ce qui concerne l'optimisation des vitesses de réaction. Néanmoins, la non-uniformité peut être limitée, dans le cas de milieux dispersés, par un transfert de matière amélioré. A l'inverse, les films réticulés en masse sont soumis à une augmentation importante de la viscosité au cours de la polymérisation. Les analyses et les calculs effectués au cours de cette étude prévoient que des tailles des gouttelettes de monomère D_d inférieures à 150 nm constituent les meilleures conditions colloïdales pour améliorer la pénétration de la lumière (diminution de la diffusion). De plus, la taille des gouttelettes ne perturbe pas l'absorption de lumière. Il reste maintenant à examiner expérimentalement l'impact de cette non-uniformité sur les cinétiques de photopolymérisation.

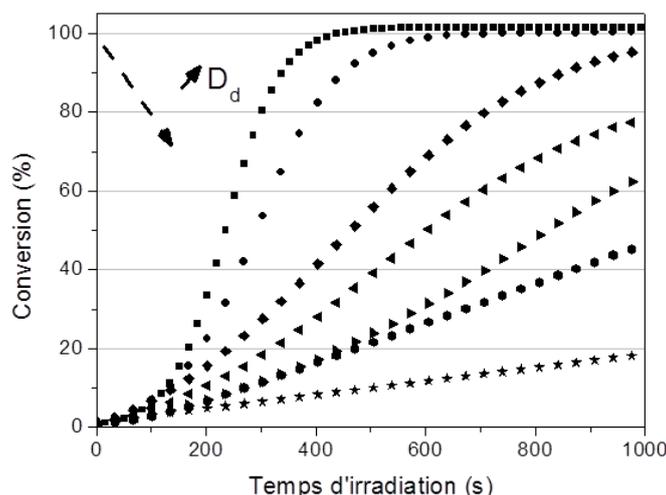


Figure II.18. Conversion des fonctions acrylates (6170 cm^{-1}) en fonction du temps d'irradiation pour différentes miniémulsions sans photoamorceur. D_d : 40 nm (■), 55 nm (●), 70 nm (◆), 90 nm (◄), 110 nm (►), 140 nm (●), 209 nm (★). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse. Epaisseur de la cuve: 1 mm.

La Figure II.18. présente les cinétiques de photopolymérisation des différentes miniémulsions, sans photoamorceur, réalisées dans des cuves spectroscopiques d'épaisseur 1 mm. Le suivi de la conversion des fonctions d'acrylates a été effectué en RT-FTNIR à 6170 cm^{-1} (voir la Partie I.3). Une preuve manifeste de non-uniformité apparaît avec les tailles de gouttelettes élevées ($> 150\text{ nm}$) qui présentent des caractères fortement diffusant. Pour des valeurs d'atténuation importantes, l'amorçage est très localisé et mène à un taux de conversion très faible ($\leq 20\%$). En dépit de la capacité de diffusion de matière élevée dans ces milieux à faible viscosité, la forte atténuation de la lumière limite la réactivité à une couche très mince du volume total. Lorsque la taille des gouttelettes n'excède pas 150 nm, la lumière pénètre plus facilement à travers la miniémulsion et la vitesse de polymérisation augmente en conséquence. Diminuer la taille des gouttelettes apparaît comme l'un des moyens les plus efficaces

pour diminuer l'atténuation de la lumière, car cela permet de réduire la diffusion sans toutefois entraver l'absorption. La miniémulsion avec les plus petites gouttelettes (diamètre moyen de 40 nm) présente la vitesse de réaction la plus élevée et atteint une conversion complète en moins de 10 min, malgré l'absence de PA. En plus de l'atténuation de la lumière, les contributions non-optiques doivent également être considérées lors de l'interprétation de ces résultats cinétiques. Les petites tailles de gouttelettes sont en effet favorables à des phénomènes de ségrégation qui peuvent augmenter la rapidité des cinétiques en diminuant la probabilité de terminaison de chaîne.^{23, 51-52}

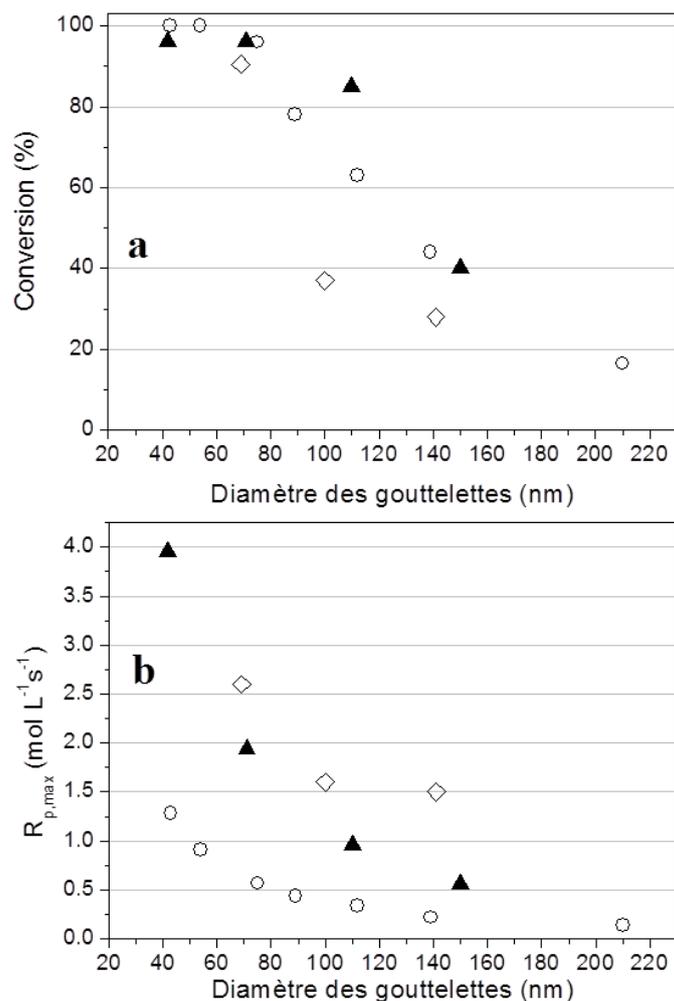


Figure II.19. Effet de la taille des gouttelettes sur la conversion en fonction acrylate après 15 min d'irradiation (a) et sur la vitesse de polymérisation maximale $R_{p,max}$ (b): Sans PA (O), PA-1 (▲) et PA-2 (◇). $C_{monomère} = 30\%$ en masse, épaisseur de la cuve = 1 mm.

La photopolymérisation de miniémulsions, dans des conditions similaires, en présence de PA (PA-1 ou 2) ne montre pas de changement significatif au niveau des durées de la réaction. La Figure II.19 présente les taux de conversion et les vitesses de polymérisation maximales ($R_{p,max}$, éq. 2 de la Partie I.3), obtenus après 15 min d'irradiation, en fonction de la taille des gouttelettes. Comme prévu, l'ajout de PA donne lieu à une conversion plus rapide du monomère en raison d'une plus forte concentration en radicaux amorceurs. De la même manière que pour les miniémulsions sans photoamorceur, la

polymérisation est plus lente pour les miniémulsions constituées des plus grosses gouttelettes. En revanche, pour des diamètres de gouttelettes inférieures à 150 nm, la vitesse de polymérisation maximale augmente et devient fortement dépendante de la taille des gouttelettes.

4. Evolution des propriétés optiques pendant la photopolymérisation

L'analyse des propriétés optiques des miniémulsions de monomères acrylates avant irradiation a prouvé son utilité pour l'interprétation des cinétiques de polymérisation. Cependant, le passage des gouttelettes de monomère aux particules de polymère peut modifier à la fois la diffusion (variation de l'indice de réfraction et de la distribution de taille) et l'absorption (consommation du PA et des monomères). Par conséquent, l'absorption respective des miniémulsions peut changer au cours de la réaction, ce qui souligne la nécessité d'une étude optique complémentaire, effectuée pendant la période d'irradiation. Pour plus de simplicité, seules deux miniémulsions modèles sans photoamorceur ($D_d = 40$ et 115 nm) ont été étudiées. Un trajet optique fixe de $0,5$ mm a été choisi et les valeurs d'absorbance ($A_\lambda = -\log(T_\lambda)$) mesurées pour différents temps d'irradiation. Etant donné que la polymérisation n'affecte pas de manière significative le spectre d'absorption d'un système sans PA (acrylate et polyacrylate présentent des spectres d'absorption similaires), tout changement d'absorbance au cours de la réaction reflétera une modification des propriétés diffusantes.

1. Variation de l'absorbance durant l'irradiation

Pour chaque taille de gouttelettes, la Figure II.20 présente sur le même graphique l'évolution de la conversion du monomère et l'absorbance à 365 nm (A_{365}) lors de l'irradiation (l'évolution du spectre UV-visible complet pendant l'irradiation est reporté en Annexe I.3). Pour $D_d = 40$ nm (Figure II.20a), la vitesse de photopolymérisation est rapide et la conversion est accompagnée d'une diminution forte de l'absorbance. En moins de 2 min, A_{365} chute de $1,7$ à $0,2$. Cette baisse marquée est une indication que la miniémulsion devient moins diffusante lors de la polymérisation. Visuellement, avant l'irradiation, la miniémulsion apparaît turbide, et devient de plus en plus transparente au cours de l'irradiation (Figure II.21). Pour $D_d = 115$ nm (Figure II.20b), les vitesses de photopolymérisation sont beaucoup plus lentes. Cependant, la caractéristique la plus notable est que l'absorbance A_{365} reste à peu près constante. En termes d'aspect visuel, il n'est pas possible de distinguer des changements dans ce système avant et après irradiation.

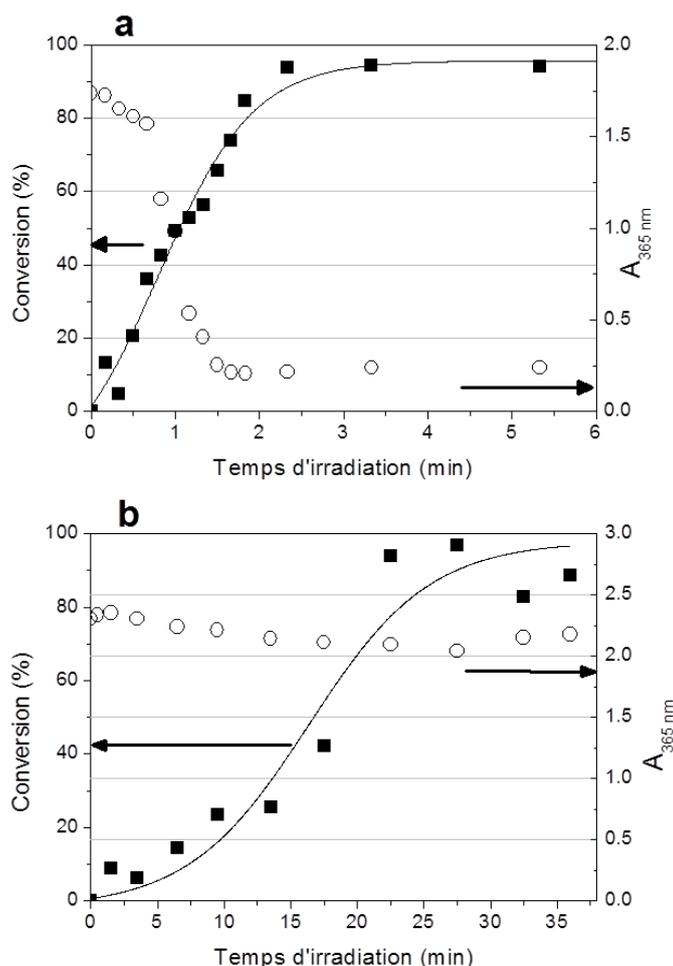


Figure II.20. Evolution temporelle de la conversion en monomère (■) et absorbance à 365 nm (○) en fonction du temps d'irradiation pour deux miniémulsions de monomère dont le diamètre moyen des gouttelettes varie: $D_d = 40$ nm (a) ou 115 nm (b). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, sans photoamorceur, épaisseur de la cuve = 1 mm.



Figure II.21. Image d'une miniémulsion de monomères avec un diamètre de gouttelette moyen de 40 nm (à gauche). La croix noire dessinée à l'arrière de la cellule d'épaisseur 1 mm est d'abord peu visible en raison de la forte atténuation de la lumière. Après une exposition aux UV de 3 min, la même miniémulsion (à droite) est beaucoup moins diffuse, ce qui permet ainsi une observation plus précise de la croix.

L'indice de réfraction des monomères d'acrylate utilisés de 1,42 et celui-ci du polyacrylate résultant de 1,50 ne permettent pas de justifier le changement de transparence observé, au cours de la polymérisation. En conséquence, la seule explication plausible serait un changement des propriétés

colloïdales concernant le diamètre moyen ou la distribution en taille de la dispersion. En outre, cet effet distinctif, assimilable à un phénomène de « photoblanchiment », apporterait un argument supplémentaire à l'accélération des vitesses de photopolymérisation observée pour ce système. S'ajoutant aux valeurs initialement faibles d'absorbance, caractéristiques des miniémulsions de monomères, la profondeur de pénétration de la lumière peut être alors améliorée pendant l'irradiation grâce à la diminution de la diffusion. Les différences observées dans les profils d'absorbance en fonction de la taille des gouttelettes peuvent donner des indices sur le processus de nucléation mis en jeu pour ces systèmes dispersés.

2. Des mesures d'absorbance au mécanisme de nucléation

Le Tableau II.3 résume l'évolution des propriétés colloïdales des deux miniémulsions ($D_d = 40$ et 115 nm), tandis que la Figure II.22 montre l'évolution de la distribution en taille de particules avant et après la polymérisation. Pour $D_d = 40$ nm, un grand nombre de gouttelettes sont présentes initialement. Par conséquent, la nucléation ne peut pas avoir lieu dans toutes les gouttelettes, et seul un nombre limité de gouttelettes contribue effectivement à la nucléation. Vraisemblablement, les entités non-nucléées servent de réservoirs et alimentent en monomère les particules par diffusion dans la phase aqueuse. La preuve en faveur de ce mécanisme est la faible probabilité de nucléation dans les gouttelettes reflétée par un rapport nombre de particules sur nombre de gouttelettes (N_p / N_d) bien inférieur à 1.

Tableau II.3. Propriétés colloïdales des miniémulsions d'acrylates, avant et après irradiation. N_p / N_d est le ratio du nombre de particules de polymère sur le nombre de gouttelettes de monomères. PDI est l'indice de polydispersité (données DLS).

Dd (nm)	PDI (gouttelettes)	Dp (nm)	PDI (particules)	Np/Nd	Conversion (%)
40	0,40	66	0,07	0.32	100
115	0,13	161	0,01	0.30	100

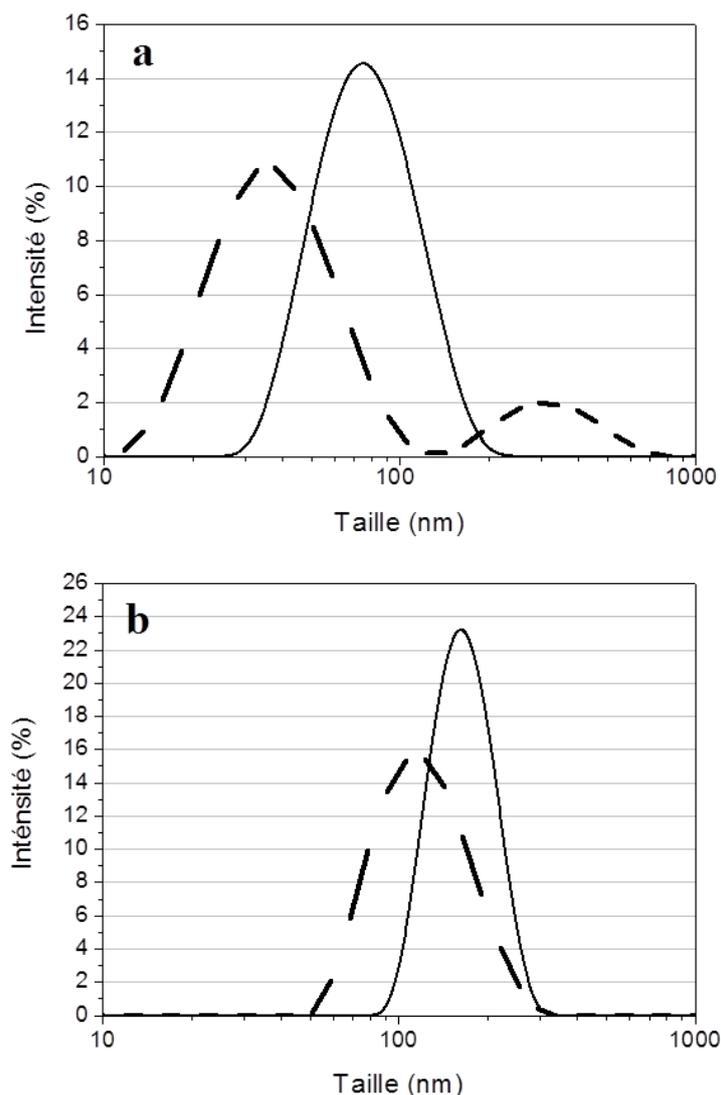


Figure II.22. Comparaison entre les distributions en taille de gouttelettes (pointillés) et de particules (trait plein) au cours de la photopolymérisation de miniémulsions de monomères ayant un diamètre de gouttelette moyen de 40 nm (a) et 115 nm (b) (données DLS). Le terme "particules" se réfère à des systèmes entièrement convertis.

Ces miniémulsions de faibles tailles possèdent également une distribution en taille de gouttelettes large (Figure II.22a) montrant la présence d'une population de gouttelettes plus grandes (> 100 nm).⁵³ L'hypothèse est que la consommation par diffusion du monomère de ces grosses gouttelettes non-nucléées pourrait être responsable de la modification des propriétés optiques au cours de la réaction. Ces grosses gouttelettes sont toutefois présentes en minorité comme le prouve la valeur z-average = 40 nm issue de la mesure de DLS. Par conséquent, la probabilité de nucléation de ces grosses gouttelettes est négligeable par rapport à celle des petites. Néanmoins, leur capacité de diffusion optique est beaucoup plus grande (la section efficace de diffusion d'une gouttelette de 120 nm est de 128 fois celle d'une gouttelette de 50 nm suivant la diffusion de Rayleigh). Ainsi, leur élimination progressive par diffusion de monomère peut provoquer une forte baisse de la diffusion optique et engendrer la diminution d'absorbance observée. Dans le cas présent, le transfert de monomère entre

les gouttelettes peut être favorisé par la concentration relativement élevée de tensioactif présent dans la phase aqueuse (3,5 % en masse / $C_{\text{monomère}}$). Une autre preuve de leur disparition est donnée par la distribution en taille de particules après la polymérisation, qui semble plus uniforme que la distribution en taille de gouttelettes initiale (Figure II.22a). Ce mécanisme de nucléation est décrit sur la Figure II.23.

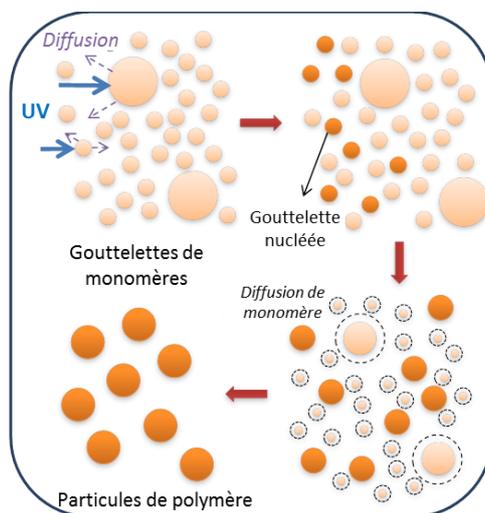


Figure II.23. Représentation schématique du mécanisme de nucléation de miniémulsions de monomères ayant un diamètre de gouttelettes moyen de 40 nm. Par souci de simplicité et pour illustrer la polydispersité de ce système, la distribution initiale est choisie bimodale avec une majorité de petites gouttelettes (40 nm) et une minorité de grosses gouttelettes (120 nm). La concentration limitée en grosses gouttelettes rend leur nucléation peu probable. Toutefois, une diminution de leur taille par diffusion de monomères à travers des sites actifs réduit suffisamment leur propension à diffuser la lumière, conduisant à une meilleure pénétration de celle-ci.

Des preuves supplémentaires concernant le mécanisme de nucléation peuvent être fournies en ajoutant un petit volume (0,5 ou 2,4 % en volume) de particules de polymère préformées isométriques (latex polystyrène-polyacrylate, UCAR, DOW) ayant un diamètre de 155 nm à la miniémulsion de monomère ($D_d = 40$ nm). L'idée est de simuler le comportement optique des grandes gouttelettes de monomère, sans que ces particules de polymère ne puissent être éliminées par diffusion de monomère lors de la polymérisation (le latex est trop hydrophobe pour diffuser à travers la phase aqueuse). Comme le montre la Figure II.24, l'addition du latex préformé ne provoque pas un accroissement substantiel de l'absorbance. Nous sommes ici dans le cas où l'absorbance atteint un pallier. Celui-ci étant causé par la forte concentration en entités. Néanmoins, l'addition d'entités fortement diffusantes engendre un accroissement des pertes lumineuses par diffusion. Ainsi, les miniémulsions contenant le latex préformé polymérisent plus lentement. Le plus remarquable est cependant qu'elles ne présentent pas de diminution marquée de l'absorbance lors de la polymérisation. Ces résultats confirment donc le rôle de réservoirs de monomère joué par la minorité de grosses gouttelettes.

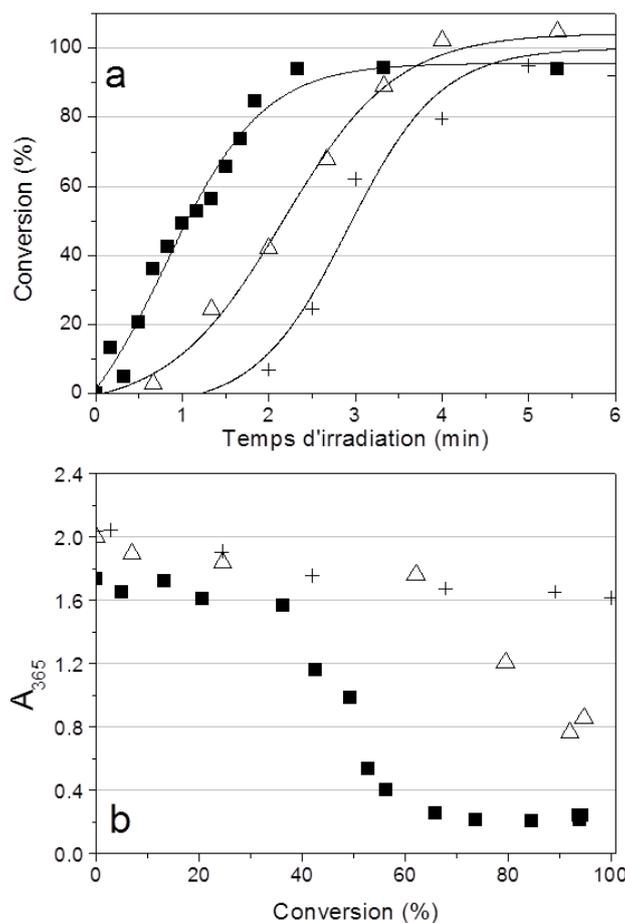


Figure II.24. Effet de l'addition de latex préformé ($D_p = 150$ nm) sur la conversion en monomère (a) et l'absorbance à 365 nm (b) au cours de la photopolymérisation d'une miniémulsion de monomère au diamètre moyen de 40 nm. Expériences sans latex préformé (■); avec 0,5 vol % (△) et 2,4 vol % (+) de latex, UCAR, DOW.

Le mécanisme de nucléation est très différent pour la miniémulsion de monomère ($D_d = 115$ nm). Dans ce cas, la faible valeur de N_p / N_d suggère encore une faible nucléation des gouttelettes mais la raison n'est plus le plus grand nombre de gouttelettes. L'explication doit alors être trouvée dans la pénétration de la lumière UV limitée empêchant la nucléation d'une partie des gouttelettes. Les gouttelettes dans les couches supérieures ont une probabilité plus élevée d'être nucléées que celles situées à l'arrière de la zone exposée. Néanmoins, ces entités non-nucléées se videront progressivement du monomère en faveur des sites réactifs, pour finalement disparaître. Ce mécanisme permet une conversion totale du monomère, tout en limitant les vitesses de polymérisation qui reposent alors sur la diffusion de monomère entre réservoirs et sites réactifs.

CONCLUSION

L'étude des propriétés optiques des miniémulsions de monomères représente le premier jalon d'un projet visant à exploiter le rayonnement UV pour la synthèse de latex, à travers différents paramètres expérimentaux. Dès le début il nous a semblé évident que la photochimie appliquée à la polymérisation en miniémulsions nécessitait une enquête poussée qui expliciterait les liens entre propriétés optiques et réactivité. Le premier grand paramètre identifié comme influençant la photopolymérisation en miniémulsion a été la taille des gouttelettes de monomère.

La propagation de la lumière dans les systèmes hétérogène que sont les miniémulsions de monomère dépend de l'effet conjoint de la diffusion et de l'absorption. Cette première étude a tenté d'expliquer les interrelations complexes entre les propriétés optiques et la photopolymérisation en mettant un accent particulier sur l'effet de la taille de gouttelettes des miniémulsions. Notre point de départ était de préparer une série de miniémulsions (30 % en contenu en monomères) sur la base de monomères acrylates, seules espèces absorbantes et des diamètres moyens allant de 40 à 300 nm. Les expériences de polymérisation ont d'abord montré l'impact positif d'une petite taille de gouttelettes initiale (< 100 nm) sur la cinétique de réaction. Trois études spectrophotométriques indépendantes des miniémulsions diluées ont ensuite été effectuées et ont permis d'expliquer l'évolution des coefficients de diffusion S_λ et d'absorption K_λ avec la taille des gouttelettes. Ces méthodes ont montré qu'une diminution de la taille des gouttelettes avait un effet significatif sur la diffusion sans affecter les propriétés d'absorption. Les plus petites miniémulsions ont présenté des valeurs K_λ comparables à celle de la solution ainsi qu'un S_λ minimal, ce qui engendre des valeurs faibles d'atténuation. De toute évidence, ces résultats obtenus en conditions diluées (diffusion simple), ne peuvent pas être directement transposés à des miniémulsions concentrées, milieux dans lesquels la diffusion multiple ne peut pas être négligée. Néanmoins, ils mettent pour la première fois en avant, et avec une approche quantitative, le rôle prédominant de la pénétration de la lumière sur la réactivité des miniémulsions de monomère.

La seconde étude a montré le double intérêt d'analyser les propriétés optiques de miniémulsions de monomère concentrées (30 % en masse) pour la prédiction de l'efficacité de polymérisation sous irradiation UV et l'analyse du mécanisme de nucléation. Notre approche a débuté avec l'étude de miniémulsions acrylates à haut contenu en solide par la théorie à deux flux de Kubelka-Munk, puis, a été complétée par une analyse dynamique de l'absorbance lors de l'irradiation. Trois systèmes distincts ont été étudiés: une miniémulsion sans photoamorceur avec des monomères acrylates comme seule espèce absorbante, et deux miniémulsions contenant chacune un photoamorceur de solubilité différente par rapport à la phase aqueuse. L'étude de ces systèmes a abouti à la même conclusion

quant à l'influence prépondérante jouée par la diffusion sur les cinétiques de polymérisation, et l'importance moindre de l'absorption. De toute évidence, le paramètre clé contrôlant la diffusion semble être la distribution en taille des gouttelettes. Pour des diamètres moyens inférieurs à 150 nm, la diminution de la taille des gouttelettes rend les miniémulsions de monomère moins diffusantes. La conséquence est une amélioration significative de la pénétration de la lumière permettant une accélération des cinétiques de polymérisation. Pour les miniémulsions de faibles diamètres ($D_d = 40$ nm), la diffusion diminue également au cours de l'exposition lorsque les plus grandes gouttelettes, qui contribuent le plus à la diffusion, sont progressivement consommées par diffusion de monomère. En outre, cette expérience a apporté une nouvelle perspective quant au mécanisme de nucléation mis en jeu dans la photopolymérisation en miniémulsion et sa dépendance vis-à-vis de la taille des gouttelettes. Une corrélation directe existe entre propriétés optiques et résultats cinétiques. Nos résultats confirment l'intérêt de produire des miniémulsions de monomères à faible taille de gouttelettes, qui constituent des systèmes efficaces pour le développement de la photopolymérisation en milieu dispersé.

Dans le chapitre suivant, le procédé de photopolymérisation en miniémulsion est étudié dans sa généralité, de la stabilité des miniémulsions à sa faisabilité en photoréacteur en passant par la versatilité du procédé vis-à-vis des polymères obtenus, l'étude du mécanisme de polymérisation sans photoamorceur et pour finir les possibilités offertes par la photochimie pour produire des latex polyacrylate originaux.

RÉFÉRENCES

- (1) Bond, T. C.; Bergstrom, R. W., *Aerosol Sci. Technol.* **2006**, *40*, 27-67.
- (2) Bricaud, A.; Morel, A., *Appl. Opt.* **1986**, *25*, 571-580.
- (3) Tuchin, V. V., *Tissus optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis*, 2nd ed., SPIE, USA 2007.
- (4) Chantrapornchai, W.; Clydesdale, F. M.; McClements, D. J., *Food Res. Int.* **2001**, *34*, 827-835.
- (5) Chantrapornchai, W.; Clydesdale, F. M.; McClements, D. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 324-330.
- (6) Herzog, B.; Quass, K.; Schmidt, E.; Müller, S.; Luther, H., *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 354-363.
- (7) Bowman, C. N.; Kloxin, C. J., *AIChE J.* **2008**, *54*, 2775-2795.
- (8) Capek, I., *Polym. Int.* **1996**, *40*, 41-49.
- (9) Wang, H.; Pan, Q.; Rempel, G. L., *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 973-980.
- (10) Chemtob, A.; Kunstler, B.; Croutxé-Barghorn, C.; Fouchard, S., *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 579-587.
- (11) Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M., *Chem. Eng. J.* **2012**, *184*, 308-314.
- (12) Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M., *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 136-141.
- (13) Dou, J.; Zhang, Q.; Jian, L.; Gu, J. i., *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 1751-1756.
- (14) Fuchs, A. V.; Will, G. D., *Polymer* **2010**, *51*, 2119-2124.
- (15) Hoijemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2417-2422.
- (16) Hoijemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Poly, J.; Braun, A. M., *Macromolecules* **2011**, *44*, 8727-8738.
- (17) Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 20-30.
- (18) Grinevich, O.; Snavely, D. L., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 313-317.
- (19) Scherzer, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 894-901.
- (20) Huang, L.; Li, Y.; Yang, J.; Zeng, Z.; Chen, Y., *Polymer* **2009**, *50*, 4325-4333.
- (21) Wang, H.; Brown, H. R., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1095-1099.
- (22) Sun, L.; Bolton, J. R., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4127-4134.
- (23) Zetterlund, P. B.; Nakamura, T.; Okubo, M., *Macromolecules* **2007**, *40*, 8663-8672.
- (24) Une statistique normalisée donnant une mesure de la «qualité de l'ajustement» est R^2 compris entre par 0 et 1. Pour toutes les miniémulsions, un R^2 supérieur à 0,95 a été obtenu.
- (25) La gamme 200-250 nm est rejetée car elle engendre une saturation du signal en raison de la forte absorption des acrylates dans ce domaine.
- (26) Alfano, O. M.; Cabrera, M. I.; Cassano, A. E., *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 5327-5346.
- (27) Cassano, A. E.; Martin, C. A.; Brandi, R. J.; Alfano, O. M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2155-2201.
- (28) Chandrasekhar, S., *Radiative Transfer*, Dover Publications: New York 1960.
- (29) Cornet, J. F.; Dussap, C. G.; Gros, J. B.; Binois, C.; Lasseur, C., *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*, 1489-1500.
- (30) Quinten, M., *Optical Properties of Nanoparticles Systems: Mie and Beyond*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- (31) Kubelka, P., *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38*, 448-448.
- (32) Kubelka, P., *J. Opt. Soc. Am.* **1954**, *44*, 330-334.
- (33) Kubelka, P.; Munk, F., *Z. Tech. Phys.* **1931**.
- (34) McClements, D. J., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 63-89.
- (35) McClements, D. J.; Chantrapornchai, W.; Clydesdale, F., *J. Food Sci.* **1998**, *63*, 935-939.
- (36) Berns, R. S.; Mohammadi, M., *Color Res. Appl.* **2007**, *32*, 201-207.
- (37) Murphy, A. B., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 3571.
- (38) Miyagawa, Y.; Powers, J. M.; O'Brien, W. J., *J. Dent. Res.* **1981**, *60*, 890-894.
- (39) Ma, T.; Johnston, W. M.; Koran, A., *J. Dent. Res.* **1987**, *66*, 1438-1444.
- (40) Cook, W. D.; McAree, D. C., *J. Biomed. Mater. Res. A* **1985**, *19*, 469-488.
- (41) Powers, J. M.; Dennison, J. B.; Koran, A., *J. Dent. Res.* **1978**, *57*, 964-970.
- (42) Latour, G.; Elias, M.; Frigerio, J. M., *Appl. Spectrosc.* **2009**, *63*, 604-610.
- (43) Mudgett, P. S.; Richards, L. W., *Appl. Opt.* **1971**, *10*, 1485-1502.
- (44) Schuster, A., *Astrophys. J.* **1905**, *21*, 1-22.
- (45) Levinson, R.; Berdahl, P.; Akbari, H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *89*, 319-349.
- (46) Vargas, W. E., *Appl. Opt.* **1998**, *37*, 2615-2623.
- (47) Zhao, Y.; Berns, R. S., *Color Res. Appl.* **2009**, *34*, 417-431.
- (48) Davidson, H. R.; Hemmendinger, H., *J. Opt. Soc. Am* **1966**, *56*, 1102-1109.
- (49) Saunderson, J. L., *J. Opt. Soc. Am* **1942**, *32*, 727-729.

- (50) Phillips, D. G.; Billmeyer, F. W., *J. Coat. Technol.* **1976**, *122*, 30-36.
- (51) Bechthold, N.; Landfester, K., *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682-4689.
- (52) Tang, P. L.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 1059-1066.
- (53) Un diamètre de 40 nm représente généralement la taille moyenne minimale atteignable pour des miniémulsions. En conséquence, il n'est pas garanti que le processus d'émulsification basé sur les ultrasons puisse générer une population uniforme de très petites gouttelettes sans éviter la présence persistante d'une petite minorité de gouttelettes plus grosses.

Chapitre III: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polyacrylate

Jasinski, F.; Lobry, E.; Lefevre, L.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Allonas, X.; Criqui, A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1843-1853.

Jasinski, F.; Lobry, E.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Vidal, L.; Josien, L.; Brendlé, J.; Criqui, A., *Colloid. Polym. Sci.* **2014**, DOI: 10.1007/s00396-014-3355-0

INTRODUCTION	112
1. Conditions expérimentales.....	113
1. Produits chimiques	113
2. Préparation des miniémulsions	113
3. Photopolymérisation des miniémulsions	114
4. Méthodes de caractérisation	117
2. Synthèse de nanolatex sans photoamorceur	120
1. Stabilité des miniémulsions de monomères.....	121
2. Photopolymérisation en miniémulsion par auto-amorçage.....	124
3. Influence de différents paramètres expérimentaux.....	126
4. Mise en œuvre dans un photoréacteur de laboratoire	133
5. Mécanisme d'auto-amorçage des monomères acrylates et méthacrylates	136
3. Synthèse de nanolatex sans costabilisant et sans tensioactif.....	140
1. Photopolymérisation sans costabilisant	142
2. Photopolymérisation sans tensioactif	147
CONCLUSION	151
RÉFÉRENCES	152

INTRODUCTION

Au cours des 40 dernières années, la polymérisation en miniémulsion a permis de générer un grand nombre de colloïdes polymères originaux, inaccessibles par d'autres procédés en milieu dispersé.¹ Son originalité repose sur la quasi-absence de transport de monomère au sein de la phase aqueuse. Par conséquent, la nucléation a lieu préférentiellement dans les gouttelettes de monomère, ce qui rend possible de nombreuses applications non conventionnelles, des polymérisations sensibles à l'eau telles que les réactions ioniques,² catalytiques,³ la polymérisation par étapes,⁴ les polymérisations radicalaires contrôlées,⁵⁻⁶ l'encapsulation de liquides,⁷ la formation de particules hybrides organique-organique⁸ ou organique-inorganique,⁹ et bien autres¹⁰⁻¹². Récemment, plusieurs exemples de polymérisations photoamorcées en miniémulsion ont été reportés avec succès.¹³⁻²¹ Le paramètre important ici est la faible taille des gouttelettes de miniémulsion (40-500 nm) par rapport à une macroémulsion conventionnelle (500 nm - 50 μ m), conduisant à une meilleure pénétration de la lumière et un rapport absorption/diffusion optique optimisé. En outre, l'amorçage photochimique offre des caractéristiques uniques en matière de contrôle temporel de la polymérisation²⁰ et de mise en œuvre pour des modes de fonctionnement en continu.¹⁵ Ces caractéristiques se sont notamment révélées difficiles à reproduire dans le cadre de procédés thermiques classiques. Une autre particularité du procédé photoinduit est la polymérisation à température ambiante, réduisant ainsi la consommation d'énergie, la déstabilisation de la miniémulsion de monomère, et les risques d'emballement susceptibles de se produire dans des réacteurs batch. Ainsi, la photopolymérisation en miniémulsion suggère des potentialités énormes et des applications innovantes.

Après avoir étudié en détail les propriétés optiques des miniémulsions de monomères acrylates, nous avons exploré dans une première partie son potentiel pour la production de latex sans addition d'amorceur radicalaire, par une photopolymérisation auto-amorcée spontanément. Dans une seconde partie, nous avons élargi l'étude à la synthèse de latex issus de miniémulsions ne contenant pas le costabilisant et le tensioactif.

1. Conditions expérimentales

1. Produits chimiques

Toutes les miniémulsions ont été préparées avec de l'eau distillée comme phase continue. Des monomères de qualité technique, l'acrylate de butyle (BuA), le méthacrylate de méthyle (MMA), l'acide acrylique (AA), le méthacrylate de n-butyle (BMA), l'acrylate de méthyle (MA), l'acrylate d'éthyle (EA) et l'acétate de vinyle (VAc) ont été fournis par Aldrich et utilisés sans purification préalable. L'acrylate de 3, 3, 5-triméthyle cyclohexanol (TCA) a été obtenu auprès de Sartomer Europe. Le dodécyle sulfate de sodium (SDS, Aldrich) a été utilisé tel quel, comme agent tensioactif. L'acrylate de stéaryle (SA, Aldrich) ou l'héxadécane (HD, Aldrich), dans le cas de la miniémulsion d'acétate de vinyle, ont été ajoutés à la formulation en tant que costabilisant. Le 2-méthyle-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone (I 907) ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine (BAPO) de BASF ont été utilisés comme photoamorceurs de type I solubles dans la phase organique, tandis que de la benzophénone (BP, Aldrich) et de la thioxanthone (TX, Aldrich) ont servi de photoamorceurs de type II. Les polymérisations par voie thermique ont été réalisées à l'aide du persulfate de potassium (KPS, Aldrich). Dans le cadre des expériences de résonance paramagnétique électronique, le benzène de tert-butyle (TBB, Aldrich) a été utilisé comme solvant inerte et le 5, 5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxyde (DMPO, Aldrich) comme « spin trap » (piège à radicaux).²² Pour la préparation de miniémulsions stabilisées par effet Pickering, la Laponite RD, une argile hydrophile, a été fournie par Rockwood Additives.

2. Préparation des miniémulsions

1. Miniémulsions de monomère (sans photoamorceur)

Une phase organique est préparée en ajoutant d'abord le SA (4 % en masse par rapport à la phase de monomère) au mélange de monomères (BuA / MMA / AA, 49,5 / 49,5 / 1 % en masse) ou au monomère seul lorsque c'est le cas. La phase aqueuse a été préparée séparément en dissolvant le SDS dans l'eau distillée (3,5 à 0,15 % en masse par rapport à la phase de monomère). Dans certains cas, un photoamorceur (I 907) est dissous dans la phase organique (2 % en masse par rapport à la phase de monomère). Pour l'amorçage thermique, le KPS est ajouté à la phase aqueuse (2 % en masse par rapport à la phase de monomère). La concentration massique de la phase monomère, $C_{\text{monomère}}$, a été maintenue constante à 30 % en masse, sauf lorsque l'influence du contenu en monomère a été étudiée. Dans toutes les expériences, les deux phases sont mélangées pendant 10 min en utilisant un agitateur magnétique (600 tours par minute). L'émulsion grossière est ensuite homogénéisée pendant 5 min à l'aide d'un ultrasonificateur Branson 450 (450 W/L) à 90 % d'amplitude, tout en maintenant l'agitation.

2. *Miniémulsions (sans costabilisant)*

La même procédure a été appliquée à une phase organique ne contenant pas de costabilisant (SA ou HD), toujours sans photoamorceur.

3. *Miniémulsions (sans tensioactif)*

Les miniémulsions stabilisées par effet Pickering ont été préparées comme décrit ci-dessous. Une phase organique est d'abord préparée avec 10 % en masse (2 g) de monomère (MMA, BuA), avec 0,08 g ou sans SA (4 % en masse par rapport à la phase de monomère). La phase aqueuse contient 0,2 g de Laponite RD (4 % en masse par rapport à la phase de monomère) dispersée dans 14 g d'eau. Celle-ci a été vigoureusement agitée pendant 5 min pour finalement obtenir une solution optiquement transparente. Les deux phases ont été ensuite mélangées. Après agitation magnétique pendant 10 min à 600 tours minute, l'ultrasonification a été appliquée pendant 5 min à 90 % d'amplitude, tout en maintenant l'agitation.

3. *Photopolymérisation des miniémulsions*

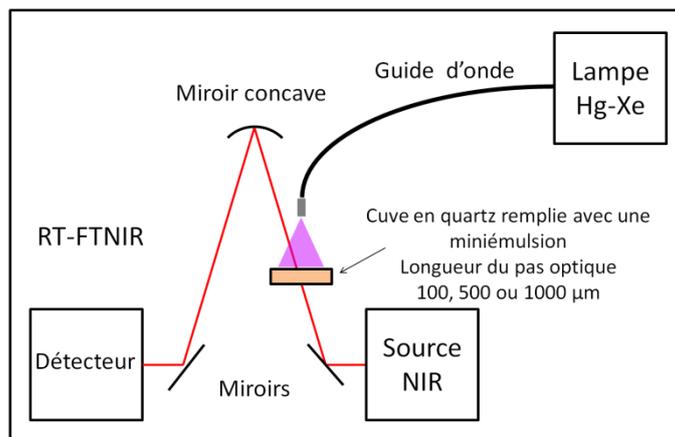
1. *Cellule spectroscopique en quartz (microphotoréacteur)*

Dans une expérience typique, la photopolymérisation des miniémulsions de monomère est réalisée dans une cellule de quartz fermée rectangulaire en fonction du type de miniémulsion :

- i. Pas optique de 1000, 500 ou 100 μm (volumes respectifs de 340, 170 ou 34 μL) pour les miniémulsions sans photoamorceur et sans costabilisant, sans bullage d'azote ni agitation.
- ii. Pas optique de 1 cm (volume de 3 mL) pour les miniémulsions sans tensioactif, avec agitation mais sans bullage d'azote.

L'irradiation polychromatique a été réalisée à l'aide d'une lampe à arc Hg-Xe moyenne pression (Hamamatsu L8252, 200 W) couplée à un guide d'onde flexible. Les montages mis en place sont présentés sur le Schéma III.1.

a Miniémulsion sans photoamorceur Miniémulsion sans costabilisant



b Miniémulsion sans tensioactif

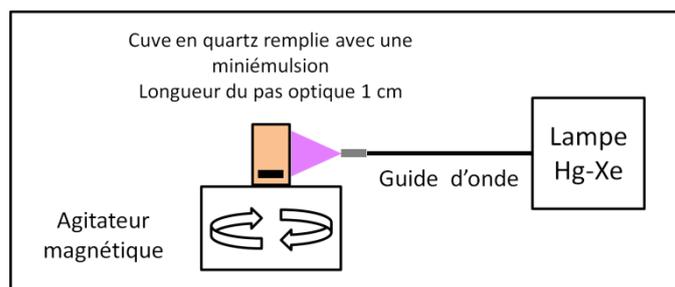


Schéma III.1. Montages de photopolymérisation des miniémulsions de monomères : (a) Adaptation au suivi par spectroscopie RT-FTNIR, (b) adaptation à un système sans tensioactif (effet Pickering).

Le bulbe Hg-Xe est placé au foyer d'un miroir semi-elliptique ou réflecteur afin de focaliser le rayonnement et minimiser les pertes. Dans cette étude, un réflecteur à 254 ou 365 nm a été utilisé, chacun renforçant la réflexion de la longueur d'onde mentionnée (voir Figure III.1). Pour le suivi infrarouge, l'extrémité du guide optique est placée à une distance de 4,2 cm de l'échantillon et dirigé sous un angle d'incidence de 90°. Dans la région spectrale inférieure à 300 nm, à partir de laquelle les monomères (méth)acrylates absorbent, le rayonnement lumineux est respectivement de 150 mW cm^{-2} (réflecteur à 254 nm) et 100 mW cm^{-2} (réflecteur à 365 nm). Cette configuration d'irradiation a été utilisée pour l'analyse cinétique de la polymérisation par spectroscopie proche infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps (RT-FTNIR), technique décrite dans la section de caractérisation. A titre de comparaison, les polymérisations induites thermiquement ont été réalisées par chauffage (70° C) de la même cellule spectroscopique contenant la miniémulsion, placée à l'intérieur d'une enceinte environnementale. Après photopolymérisation, le latex obtenu est précipité dans du méthanol. Le polymère solide, abondamment lavé avec le méthanol, est ensuite dissous dans du tétrahydrofurane distillé. La solution est enfin filtrée pour réaliser l'analyse SEC.

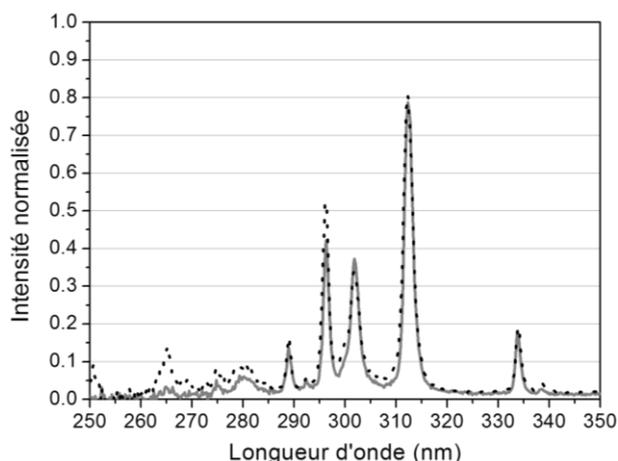


Figure III.1. Spectres d'émission de la lampe Hg-Xe utilisée pour photopolymériser les miniémulsions en cuve spectroscopique, munie de deux réflecteurs : 254 nm (pointillés), 365 nm (plein).

4. Réacteur UV annulaire (macrophotoréacteur)

Le photoréacteur annulaire (UV-Consulting Peschl) représenté sur le Schéma III.2 est composé de trois parties. Tout d'abord, une lampe à arc de mercure à moyenne pression standard (Heraeus Noblelight TQ 150, longueur de l'arc: 4,4 cm) émet une gamme de longueurs d'onde entre 250 nm et 600 nm (spectre d'émission de la Figure III.2). Cette lampe est logée dans un manchon de quartz fondu offrant un facteur de transmission excellent dans le domaine des UV jusqu'à 200 nm, ce qui est essentiel pour exciter les monomères et réaliser l'autoamorçage. En raison de la libération de chaleur lors du fonctionnement de la lampe, une double enveloppe de refroidissement externe, elle aussi en quartz fondu, entoure le manchon afin de maintenir le contenu du photoréacteur à une température comprise entre 20 et 25° C, tout au long de la réaction de polymérisation. Enfin, une section cylindrique en verre borosilicate (enveloppe extérieure) constitue l'enceinte du réacteur. Elle permet d'irradier un volume d'environ 300 mL de miniémulsion de monomère lorsque le réacteur est plein. La distance entre les deux sections annulaires (de la paroi du manchon externe à la paroi interne du réacteur) est de 9 mm et définit la longueur du chemin optique. L'agitation magnétique de la miniémulsion est maintenue tout au long de la polymérisation. Avant l'exposition aux UV, la miniémulsion de monomère a été dégazée pendant 30 min par un bullage d'azote, également maintenu durant la durée d'irradiation. Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps, afin de déterminer la conversion en polymère (spectroscopie FTNIR). L'irradiation est stoppée lorsque la conversion complète est atteinte ou après une durée maximale de 6 h.

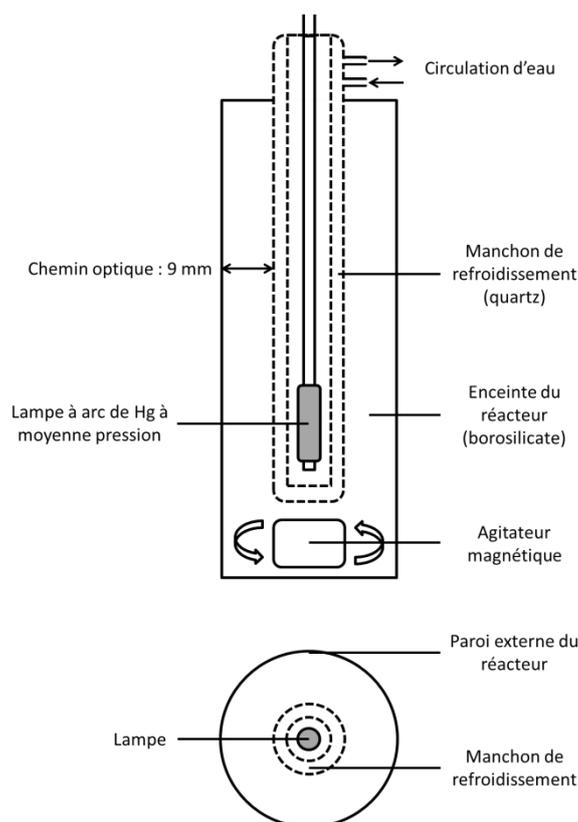


Schéma III.2. Vues en coupe du réacteur photochimique de type immersion. L'irradiation UV est fournie par une lampe à arc de mercure à moyenne pression logée à la verticale des tubes d'immersion (enceinte) et de refroidissement (manchon).

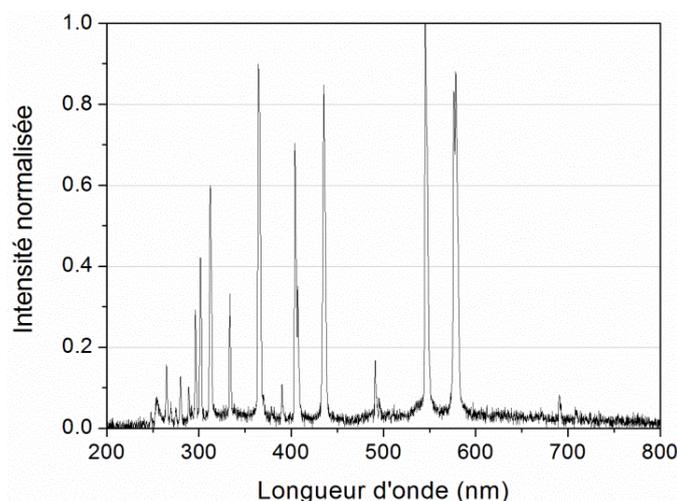


Figure III.2. Spectre d'émission de la lampe à arc de mercure à moyenne pression (TQ 150, Heraeus Noblelight) utilisée à l'intérieur du photoréacteur annulaire.

4. Méthodes de caractérisation

1. Propriétés colloïdales

La stabilité des miniémulsions a été mesurée par rétrodiffusion en utilisant l'appareil Turbiscan MA (Formulation). Dans une mesure typique, 20 mL de miniémulsion fraîchement préparée est placé dans le flacon et celui-ci dans l'instrument. L'évolution temporelle de l'intensité lumineuse rétrodiffusée

Chapitre III: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polyacrylate

normalisée par rapport à un réflecteur standard non absorbant a été évaluée pendant 4 h. L'évolution de la lumière rétrodiffusée (à 135° par rapport au faisceau incident) a été déterminée par balayage de la totalité du volume de la miniémulsion à partir du fond du flacon.²³ Les mesures ont été généralement effectuées à 25 ° C au milieu de la miniémulsion (≈ 20 mm, voir Schéma III.3). Le diamètre des gouttelettes et des particules, respectivement D_d et D_p , a été déterminé par diffusion dynamique de la lumière (DLS) avec un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument). Typiquement, la miniémulsion de monomères ou le latex résultant ont été dilués 125 fois dans de l'eau distillée et filtrés avant la mesure. Pour les miniémulsions de monomères préparées sans costabilisant, la déstabilisation induite par la dilution empêche de déterminer la taille de gouttelettes moyenne.

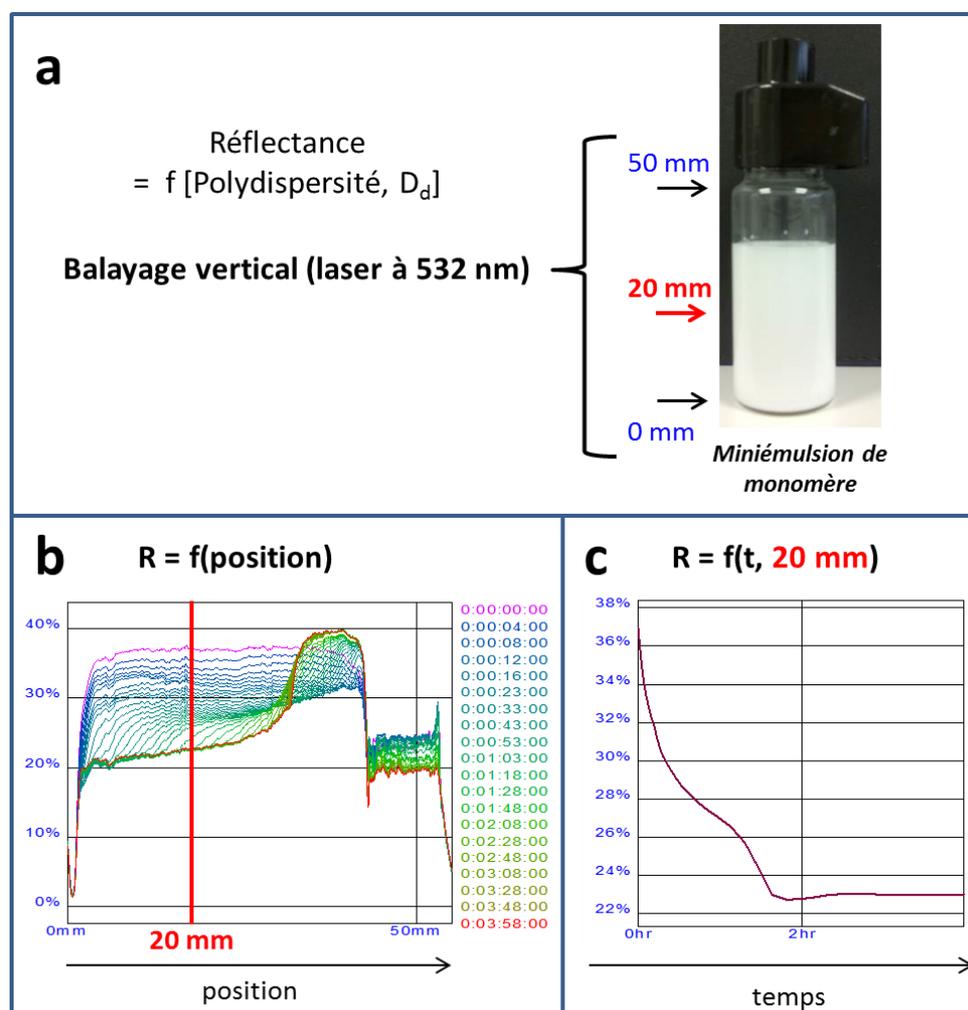


Schéma III.3. Mesure de la réflectance utilisée pour caractériser la turbidité d'émulsions concentrées : balayage vertical de la cellule contenant la miniémulsion de monomère (a) et obtention du profil de réflectance en position (b). Profil de réflectance en fonction du temps à position fixe (c).

2. Caractérisation des cinétiques de réaction et des polymères

La conversion des fonctions acrylates a été suivie in situ par spectroscopie RT-FTNIR. Dans ces méthodes d'acquisition rapide (la résolution temporelle est de 0,5 s pour une résolution spectrale de

4 cm^{-1}), un faisceau sonde NIR et un faisceau d'excitation UV irradiants simultanément la cellule spectroscopique contenant la miniémulsion (voir Schéma III.1a). La région NIR ($\lambda = 970$ à 1940 nm) est bien adaptée à des échantillons épais ($1000 \mu\text{m}$) et accepte des concentrations en eau élevées sans saturation du détecteur. Dans cette gamme spectrale, les miniémulsions acrylates et méthacrylates présentent une bande d'élongation à 6170 cm^{-1} . Pour l'acétate de vinyle, la bande d'élongation harmonique des liaisons C-H du groupement vinylique à 4484 cm^{-1} a été choisie.²⁴ Ces bandes sont suffisamment isolées pour être utilisées à des fins quantitatives. Ainsi, les cinétiques de polymérisation ont été suivies *in situ* par spectroscopie RT-FTNIR en calculant la valeur absorbance intégrée de ces bandes et en suivant sa diminution au cours de l'irradiation (éq. 1 et 2 du Chapitre II). Le rapport signal sur bruit étant limité, en particulier pour des taux de conversion élevés, nous avons été amené à « fitter » les conversions en fonction du temps en utilisant une fonction sigmoïde décrite dans la référence.²⁵ Les masses molaires des polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La colonne de SEC est calibrée avec des étalons de polystyrène, ce qui implique que toutes les valeurs de masse molaire (M_n) doivent être considérées par rapport au polystyrène.

3. Morphologie des latex

Les latex obtenus par photopolymérisation sans tensioactif ont été observés par microscopie électronique en transmission (MET, Philips CM200 tension de travail à 200 kV) et à balayage (MEB, Philips XL-30 FEG). Avant l'analyse, les latex ont été dilués à 1 % en masse dans l'eau distillée. Les solutions de particules ont été déposées sur des grilles de TEM ou des plaques de MEB, puis séchées à l'air. Dans le cas de l'analyse en MEB, les échantillons ont été pulvérisés par de l'or pour assurer leur conductivité.

4. Expériences de « spin trapping » par spectroscopie à résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les spectres RPE ont été obtenus avec un spectromètre à bande X (spectromètre Miniscope 200, Marnettech). L'acquisition a été réalisée avec un capillaire de 4 mm de diamètre en réalisant 5 accumulations avec un gain de 400. Les échantillons de solutions contenaient $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DMPO et $0,445 \text{ mol L}^{-1}$ d'un monomère acrylate ou méthacrylate. Après 15 min de bullage à l'argon, les spectres des solutions précédentes ont été enregistrés avec un temps d'exposition UV de 100 s avec la même lampe Hg-Xe ($I_{250-300} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$) utilisée pour la photopolymérisation dans des cuves spectrophotométriques. Le principal problème lors de l'étude des acrylates et des méthacrylates en RPE est la très courte durée de vie des radicaux générés ($< 20 \mu\text{s}$). Lors des expériences de spin trapping en RPE, les radicaux à courte durée de vie réagissent avec des « spin traps » appropriés et sont convertis en radicaux nitroxyles relativement stables (adduits de spin). Pour cette étude, nous avons

utilisé la DMPO comme spin trap pour détecter les radicaux propageant la polymérisation. La structure des radicaux piégés a été déduite de l'analyse du spectre RPE de l'adduit de spin, à travers ses constantes de couplage hyperfin impliquant l'azote (a_N) et l'hydrogène (a_H).

2. Synthèse de nanolatex sans photoamorceur

A l'exception du styrène et des acrylates d'alkyle auto-amorçant à haute température ($> 100\text{ °C}$), la plupart des monomères polymérisant par voie radicalaire ne sont pas susceptibles d'engendrer spontanément par voie thermique une polymérisation.²⁶⁻²⁷ En conséquence, les amorceurs thermiques ou les systèmes redox se révèlent être des ingrédients indispensables pour induire une polymérisation radicalaire en chaîne dans des milieux dispersés aqueux, où les températures de réaction sont généralement limitées ($< 30\text{ °C}$).²⁸ En revanche, un éventail beaucoup plus large de monomères est capable d'amorcer spontanément une polymérisation à température ambiante sous exposition aux UV. Plusieurs systèmes thiol-ène²⁹ et donneur-accepteur d'électron³⁰ ont démontré leur capacité de photo-auto-amorçage ainsi que certains acrylates de vinyle³¹ ou acrylates bromés spécifiques.³² Récemment, des systèmes d'acrylates et de méthacrylates d'alkyle simples ont pu être polymérisés sans photoamorceur en irradiant à l'aide de lampes à excimère sous UV profonds (172 ou 222 nm)³³⁻³⁶ ou de lampes à vapeur de mercure moyenne pression (250-600 nm).³⁷⁻³⁸ Dans la continuité de ces derniers travaux portant sur des résines photopolymérisables sous UV, nous montrons ici que la photopolymérisation auto-amorcée en miniémulsion peut être utilisée comme un procédé efficace pour réaliser des dispersions aqueuses polyacrylate sans le besoin d'espèces amorçantes externes. Dans l'industrie des polymères, les latex acryliques sont actuellement employés à grande échelle sur des marchés diversifiés allant des revêtements aux adhésifs.³⁹ En plus de réduire le coût et l'odeur du produit final, l'élimination de l'amorceur pourrait ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine médical, alimentaire ou des applications microélectroniques pour lesquels la demande de matériaux polymères non toxiques est forte.⁴⁰ L'absence de résidus d'amorceur dans un film de polymère peut de plus diminuer sa tendance au jaunissement et sa dégradation à la lumière du soleil. Ce type de latex présente par conséquent les avantages d'un matériau durable, approprié pour des applications en extérieur, ce qui est rare dans le domaine des matériaux photopolymères.⁴⁰ Néanmoins, la nocivité des UVC, nécessaire à l'auto-amorçage, envers les tissus biologiques nécessite une protection totale de l'environnement de travail, notamment au niveau de la peau et des yeux. En ce qui concerne le procédé en lui-même, les miniémulsions de monomère sans amorceur sont susceptibles de présenter une stabilité colloïdale prolongée. En outre, puisque la lumière est atténuée seulement par la diffusion et l'absorption de gouttelettes de monomère plutôt que par l'absorption des molécules de

photoamorceur, une meilleure profondeur de polymérisation peut être atteinte, à la condition que les coefficients d'extinction des monomères ne soient pas trop élevés.

Dans cette partie, nous avons étudié de manière exhaustive tous les aspects de la photopolymérisation en miniémulsion des (méth)acrylates sans photoamorceur (cinétiques, colloïdaux et mécanistiques), en utilisant pour cela des miniémulsions aux contenus en solide importants de 30 % en masse, requis pour des applications commerciales. L'effet des longueurs d'onde d'excitation, de la taille des gouttelettes, de l'épaisseur de l'échantillon, de l'irradiance, du contenu en solide et du type de monomère a été minutieusement analysé ainsi que la question préalable de la stabilité des miniémulsions de monomère. Les photopolymérisations ont été réalisées dans une cellule spectroscopique de faible volume, puis transposées dans un photoréacteur annulaire. Le mécanisme d'amorçage de la polymérisation photoinduite spontanée des acrylates et des méthacrylates a ensuite été étudié. En effet, à ce jour, le manque d'informations dans la littérature ne permet pas de tirer une conclusion définitive quant au mécanisme d'auto-amorçage photoassisté des acrylates.

1. Stabilité des miniémulsions de monomères

Quatre miniémulsions acryliques sans photoamorceur (MMA / BA / AA / SA) avec des diamètres allant de 40 à 115 nm ont été préparées en utilisant différentes concentrations de SDS. Le contenu en monomère (30 % en masse) et la concentration en costabilisant (SA, 4 % en masse par rapport à la phase monomère) ont été fixés. Comme le montre la Figure III.3, le diamètre moyen des gouttelettes chute pour des concentrations plus élevées de tensioactif en raison de l'augmentation de l'aire interfaciale et de la diminution de la tension interfaciale. La génération de gouttelettes de taille nanométrique ($D_d < 100$ nm) est importante pour réduire l'atténuation de la lumière UV causée par la diffusion. Néanmoins, de très faibles tailles de gouttelettes peuvent également entraîner des problèmes de stabilité.⁴¹ Bien que leur faible déformabilité les rendent relativement insensibles à la coalescence,⁴² la source principale d'instabilité des nanoémulsions est généralement le mûrissement d'Ostwald (ou dégradation par diffusion) résultant de la différence de pression de Laplace (potentiels chimiques) entre des gouttelettes de tailles différentes.⁴³⁻⁴⁴

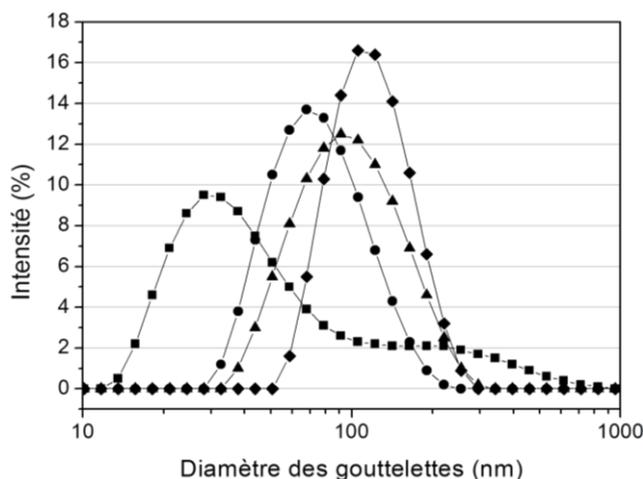


Figure III.3. Distribution en taille des gouttelettes obtenues par DLS pour des miniémulsions de monomère acrylate aux concentrations massiques en SDS différentes: 3,5 % ($D_d = 40$ nm, ■), 0,75% ($D_d = 75$ nm, ●), 0,5 % ($D_d = 90$ nm, ▲), 0,25 % ($D_d = 115$ nm, ◆). $C_{\text{monomère}} = 30$ wt %, Phase organique: MMA / BA / AA / SA.

La stabilité de ces miniémulsions de monomères (40 nm, 75 nm, 90 nm et 115 nm) a été étudiée en suivant l'évolution temporelle de la réflectance diffuse R (fraction de la lumière incidente réfléchiée à l'interface de l'échantillon). La Figure III.4 est un graphique représentant R au milieu de l'échantillon et à température ambiante en fonction du temps de vieillissement (4 h). Comme on peut s'y attendre, on remarque clairement que plus les tailles de gouttelettes sont importantes, plus les valeurs de R sont élevées, cela en raison d'un phénomène de diffusion exacerbé. Plus important encore, toutes les miniémulsions de monomères ayant un diamètre moyen supérieur à 75 nm sont stables lors des 4 h d'analyse, comme le suggère la valeur relativement constante de R pendant cette période. Ceci était aussi prévisible car la métastabilité est fortement dépendante de la présence de molécules de costabilisant dans la phase de monomère. De ce fait, la suppression du SA d'une miniémulsion au départ stable conduit à la déstabilisation rapide du système (Figure III.4 ci-dessous).

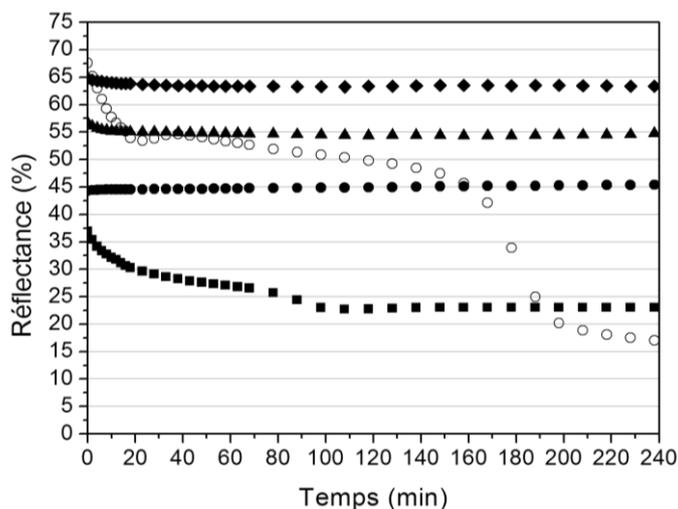


Figure III.4. Stabilité des miniémulsions de monomère évaluée par des mesures de réflectance au cours du temps de vieillissement le flacon d'échantillon (données Turbiscan). Les miniémulsions contiennent des

concentrations massiques différentes en SDS: 3,5 % ($D_d = 40$ nm, ■), 0,75 % ($D_d = 75$ nm, ●), 0,5 % ($D_d = 90$ nm, ▲) et 0,25 % ($D_d = 115$ nm, ◆). Les symboles pleins indiquent des miniémulsions contenant du SA (4 % en masse par rapport à la phase monomère). Un système sans costabilisant (SDS = 0,75 %, ○) est présenté à titre de comparaison. Toutes les données de taille de gouttelettes renvoient à des miniémulsions «stables» contenant du SA. $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, phase organique: MMA / BA / AA / (SA).

Le cas de la plus petite miniémulsion ($D_d = 40$ nm), préparée avec la plus forte concentration en SDS (3,5 % en masse par rapport à la phase monomère) est particulier car de légers signes de déstabilisation ont été observés même en présence de SA. La diminution progressive de la réflectance est caractéristique d'une dégradation par diffusion accentuée provoquant une déplétion de gouttelettes au milieu de l'échantillon (clarification). L'augmentation concomitante de R en haut de l'échantillon (voir Figure III.5) démontre qu'un processus de déstabilisation par crémage à lieu.

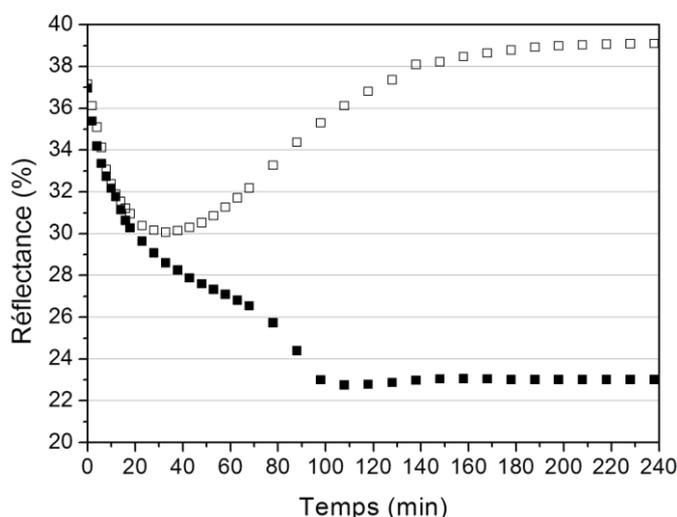


Figure III.5. Profil de réflectance (Turbiscan) d'une miniémulsion contenant 3,5 wt % de SDS ($D_d = 40$ nm) mesuré pendant le vieillissement au milieu (■) et en haut (□) du flacon. $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, Phase organique: MMA / BA / AA / SA.

En parallèle du crémage observé, la diffusion par dégradation est la principale cause de la déstabilisation des miniémulsions. Deux facteurs sont responsables de l'augmentation du mûrissement d'Ostwald.

i. La distribution de la taille est plus large dans ce cas tel qu'il apparaît dans la Figure III.2, tandis que d'autres miniémulsions semblent plus monodisperses (on notera que les échantillons strictement monodisperses ne présenteront pas de dégradation par diffusion). L'augmentation de la polydispersité avec la diminution de la taille des miniémulsions, déjà reportée dans la littérature,⁴⁵ est liée à la formation de micelles ou aux limitations techniques de l'émulsification par ultrasonification.

ii. La forte concentration en SDS peut entraîner la migration de molécules de monomère à travers la phase aqueuse à partir des gouttelettes les plus petites vers les plus grosses.⁴⁶ En effet, si trop

d'agent tensioactif est utilisé, l'excès présent dans la phase continue aqueuse peut amplifier le transfert de monomères entre les gouttelettes.

2. Photopolymérisation en miniémulsion par auto-amorçage

La Figure III.6 compare les spectres d'absorption de miniémulsions de monomère ($D_d = 40, 75$ et 115 nm) avec celle d'une solution équivalente, préparée dans de l'acétonitrile, à une concentration en monomère semblable (30 % en masse). De façon logique, les miniémulsions présentent des valeurs d'absorbance élevées qui tendent à augmenter avec la taille des gouttelettes en raison d'un phénomène de diffusion accentué. Le système en solution révèle que la gamme d'absorption des acrylates commence au-dessous de 300 nm, ce qui permet de faire correspondre au moins partiellement le spectre d'émission de la lampe à arc Hg-Xe avec les spectres d'absorption des miniémulsions acryliques tracées sur le même graphique. Bien que la correspondance ne concerne que les longueurs d'onde les plus courtes (250-300 nm), ces données montrent l'avantage d'utiliser des lampes à vapeur de mercure. Ces systèmes d'irradiation sont en effet majoritairement utilisés pour la photopolymérisation dans l'industrie et existent avec une variété de tailles, de géométries et de puissances à des coûts limités.

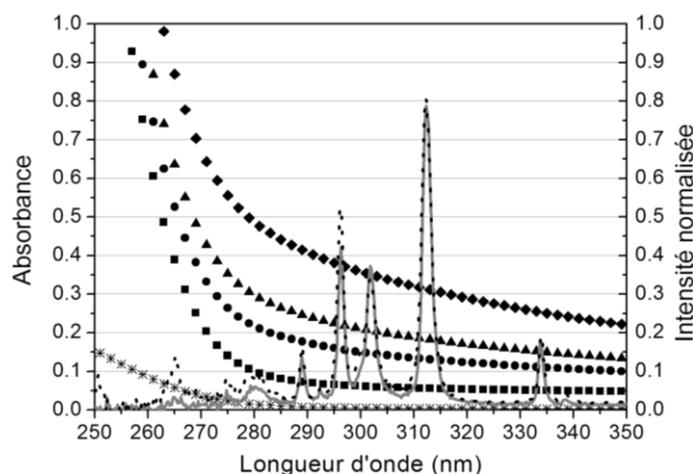


Figure III.6. Spectres d'émission de la lampe à arc Hg-Xe équipée d'un réflecteur à 365 nm (trait gris plein) ou à 254 nm (trait noir en pointillés). Dans ce dernier cas, l'irradiance lumineuse en dessous de 300 nm est augmentée. Les spectres d'absorption concernent des miniémulsions de monomères acrylates ayant quatre tailles de gouttelettes différentes: 40 nm (■), 75 nm (●), 90 nm (▲) et 115 nm (◆). A titre de comparaison, le spectre d'absorption d'une solution de monomères acrylates dans l'acétonitrile à une concentration similaire est donné (*). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, phase organique: MMA / BA / AA / SA, cuve en quartz d'épaisseur 1 mm.

La Figure III.7 représente graphiquement la conversion des fonctions acrylates d'une miniémulsion de 40 nm sans photoamorceur en fonction du temps d'irradiation pour des conditions différentes d'irradiation. Ces cinétiques de polymérisation ont été obtenues par spectroscopie RT-FTNIR, permettant l'acquisition en temps réel des spectres NIR au cours de l'irradiation (voir la section

Caractérisation). Une consommation totale du monomère est atteinte en moins de 6 min avec une lampe Hg-Xe équipée d'un réflecteur à 365 nm fournissant une irradiance de 100 mW cm^{-2} dans la gamme de 250-300 nm. Pour preuve de l'auto-amorçage, l'ajout d'un filtre bloquant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm empêche ainsi le déroulement de la polymérisation. En raison des différences d'absorption de la lumière, la vitesse de polymérisation est aussi fortement dépendante de la longueur d'onde d'irradiation. Comme on le voit sur la Figure III.6, les acrylates absorbent la lumière beaucoup plus efficacement pour des longueurs d'onde courtes. Par conséquent, un réflecteur à 254 nm émettant un rayonnement plus intense (150 mW cm^{-2} pour la gamme 250-300 nm) induit une génération de radicaux plus élevée, ce qui augmente les vitesses de polymérisation. Ainsi, la même miniémulsion d'acrylates atteint une conversion complète en 4 min au lieu de 6 min. Des cinétiques plus rapides n'ont été obtenues qu'à la condition qu'un photoamorceur radicalaire (α -aminoacétophénone insoluble dans l'eau) soit ajouté à la phase organique de monomères. Dans ce cas, les radicaux amorceurs sont créés à la fois à partir de l'excitation des acrylates et de la photolyse de l'amorceur.

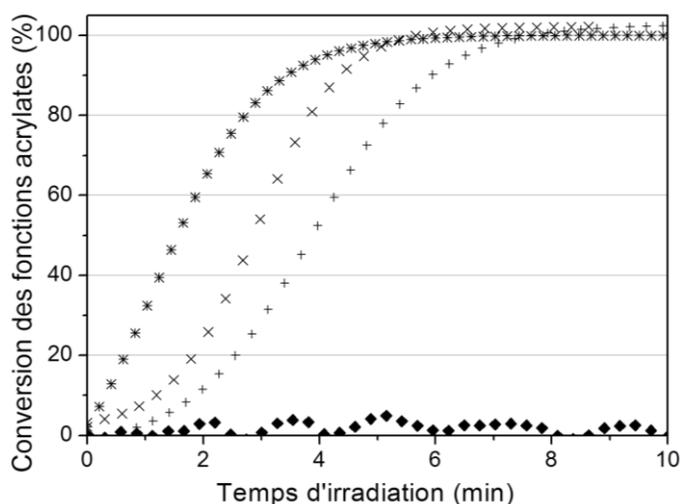


Figure III.7. Courbes de conversion temporelles de miniémulsions sans photoamorceur ($D_d = 40 \text{ nm}$) irradiées par une lampe Hg-Xe moyenne pression équipée d'un réflecteur à 365 nm (+), d'un réflecteur à 254 nm (×) ou d'un filtre de coupure à 300 nm (◆). A titre de comparaison, la cinétique de photopolymérisation (réflecteur à 365 nm) de la même miniémulsion contenant l'I907 comme photoamorceur organosoluble (2 % en masse par rapport à la phase monomère) est également présentée (*). $C_{\text{monomère}}$: 30 % en masse, phase organique: MMA / BA / AA / SA, cuve de quartz d'épaisseur 1 mm.

Il convient de noter que lors de l'irradiation, la température n'augmente pas de plus de 10°C par rapport à la température ambiante, ce qui indique que la polymérisation est essentiellement photoamorcée. Ce résultat est confirmé sur la Figure III.8 par l'absence de polymérisation lors du chauffage de cette même miniémulsion à 70°C (sans irradiation lumineuse). En revanche, l'addition de KPS, un amorceur classique de type peroxyde soluble dans l'eau, déclenche une polymérisation amorcée thermiquement à 70°C . Cependant, la polymérisation est beaucoup plus lente dans ce cas.

On suppose que des vitesses d'amorçage importantes sont obtenues lors de la polymérisation par auto-amorçage des acrylates contrairement à celle amorcée par le KPS, qui présente une vitesse de décomposition lente à 70° C (demi-vie de 10 h à cette température).

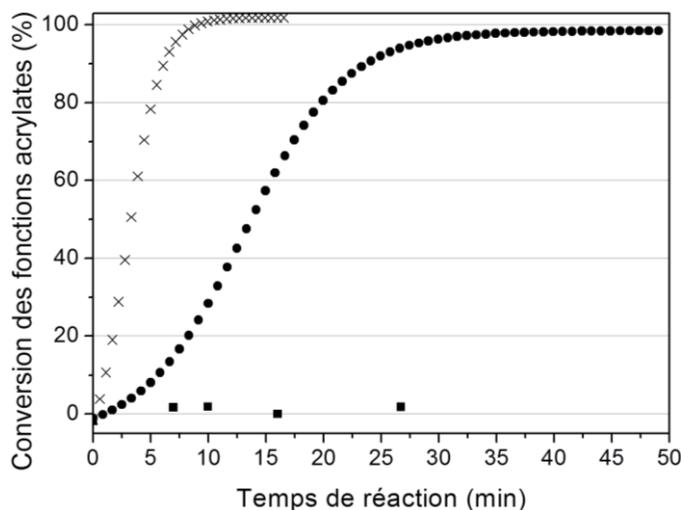


Figure III.8. Courbes de conversion temporelle de miniémulsions acryliques chauffées à 70 ° C sans amorceur (■) et avec ajout de KPS, un amorceur soluble dans l'eau (●). Une miniémulsion de référence sans photoamorceur irradiée avec une lampe Hg-Xe (réflecteur à 365 nm) est également présentée pour la comparaison (×). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, $[\text{KPS}] = 2\%$ en masse par rapport à la phase monomère, phase organique: MMA / BA / AA / SA, cuve de quartz d'épaisseur 1 mm.

3. Influence de différents paramètres expérimentaux

1. Effet de la taille des gouttelettes

La Figure III.9 illustre la forte dépendance entre les vitesses de polymérisation et la taille des gouttelettes des miniémulsions. Les vitesses de réaction sont clairement accélérées lors de la diminution du diamètre moyen des gouttelettes par les facteurs suivants:

i. La profondeur de pénétration de la lumière est améliorée par la diminution de la taille des gouttelettes (Figure III.5). Un plus grand volume de miniémulsion est ainsi éclairé, ce qui permet à une plus grande fraction des gouttelettes de monomère d'être nucléée. Optiquement, à la fois l'absorption des monomères et la diffusion des gouttelettes impactent la pénétration de la lumière dans le milieu réactionnel. Les études spectrophotométriques du chapitre précédent ont montré que l'évolution du diamètre des gouttelettes, dans la plage entre 40 et 300 nm, affecte la diffusion, mais pas l'absorption.

ii. La diminution de la taille des gouttelettes est connue pour favoriser un effet de compartimentage des radicaux.⁴⁷ La petite taille de gouttelette (< 100 nm) implique qu'un grand nombre de gouttelettes soit généré lors de l'émulsification. Ceci favorise idéalement le confinement d'un seul radical dans une gouttelette au maximum. Comme la réaction de terminaison entre macroradicaux présents dans les différentes entités devient impossible, des concentrations en

radicaux et des vitesses de polymérisation importantes sont favorisées lorsque le diamètre des gouttelettes diminue. Dans notre cas, nous ne pouvons évidemment pas séparer les contributions optiques et chimiques.

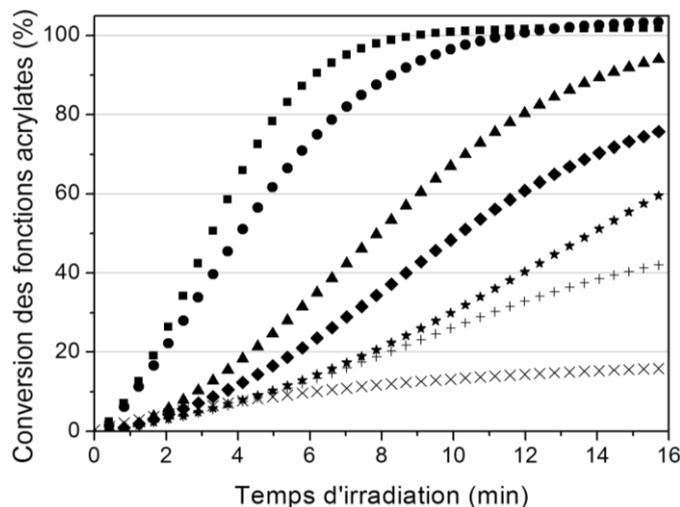


Figure III.9. Conversion des acrylates en fonction du temps d'irradiation pour différentes tailles initiales de miniémulsions acryliques sans photoamorceur. D_d : 40 nm (■), 55 nm (●), 75 nm (▲), 90 nm (◆), 115 nm (★), 140 nm (+), 210 nm (×). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, $I_{250-300}$ (réflecteur à 365 nm) = 100 mW cm^{-2} , phase organique: MMA / BA / AA / SA, cuve en quartz d'épaisseur 1 mm.

Les données concernant les caractéristiques colloïdales et les masses moléculaires ont été rassemblées dans le Tableau III.1. Indépendamment de la taille initiale des gouttelettes, tous les systèmes auto-amorcés sont caractérisés par une faible efficacité de nucléation dans les gouttelettes, comme en témoigne le rapport du nombre de particules sur le nombre de gouttelettes (N_p / N_d) très inférieur à l'unité. La polymérisation de très petites gouttelettes implique certaines similitudes avec le mécanisme de nucléation fonctionnant en microémulsion. Étant donné le grand nombre de gouttelettes formées initialement, seulement une fraction de celles-ci est effectivement nucléée et convertie en particules. Le reste des gouttelettes sert de réservoir et alimente en monomères, à travers la phase aqueuse, les particules polymérisant. L'augmentation de la taille des gouttelettes entraîne seulement une légère augmentation du rapport N_p / N_d . En effet, la pénétration de la lumière est également plus atténuée dans ces conditions. Une forte rétrodiffusion limite spatialement l'amorçage à une petite fraction de gouttelettes dans le proche voisinage de la zone éclairée. Par conséquent, la seule façon pour les autres gouttelettes de monomère d'être consommées passe soit par le transfert de monomère vers les zones éclairées, soit par la diffusion de monomère à travers la phase aqueuse. La dépendance des masses molaires sur les diamètres de gouttelettes (Tableau III.1) est conforme à un tel raisonnement. En effet, une taille de gouttelette plus grande rend la miniémulsion plus diffusante; moins de gouttelettes sont ainsi nucléées, il en résulte une masse molaire plus élevée. En outre, pour de très petites tailles de

Chapitre III: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polyacrylate

gouttelettes (40 nm), des masses molaires relativement faibles sont obtenues ($M_n = 30\,000\text{ g mol}^{-1}$). Il existe trois manières d'expliquer ce résultat :

- i. La forte concentration en monomère jouant le rôle d'amorceur contribue à la formation continue de nouveaux radicaux amorceurs tant que les acrylates n'ont pas été entièrement consommés.
- ii. Dans une réaction photoinduite, la concentration en radicaux amorçant est en général plus élevée que dans le cas d'un procédé thermique pour lequel les radicaux sont produits plus progressivement.⁴⁸ Par conséquent, la probabilité pour les radicaux primaires de terminer les chaînes de polymère en croissance augmente (terminaison des radicaux primaires).
- iii. Enfin, dans un milieu optiquement épais, diffusant ou non, il existe une probabilité plus élevée que la vitesse d'amorçage ne soit pas uniforme, ce qui peut engendrer une production continue de radicaux au long de la polymérisation.

Tableau III.1. Effet de la taille des gouttelettes (D_d), de l'irradiance ($I_{250-300\text{ nm}}$) et du chemin optique (e) sur les propriétés colloïdales (D_p , N_p / N_d), les cinétiques de polymérisation (Conversion, R_p^{max}) et les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n)

$C_{\text{monomère}}$ (% en masse)	[SDS] (% en masse par rapport à la phase monomère)	$I_{250-300\text{ nm}}$ (mW cm ⁻²)	e (mm)	D_d (nm)	D_p (nm)	N_p/N_d	Conversion après 16 min (%)	R_p^{max} (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	M_n ($\times 10^3\text{ g mol}^{-1}$)
30	3,5	100	1	40±5	60±5	0,30	100	1,28	33,1
30	1,5	100	1	55±5	90±5	0,20	100	0,91	66,8
30	0,75	100	1	75±5	95±5	0,43	100	0,57	107
30	0,5	100	1	90±5	110±5	0,42	80	0,44	96,9
30	0,25	100	1	110±5	(150±5)	-	64	0,34	51,8
30	0,15	100	1	140±5	(185±5)	-	44	0,22	57,0
30	0,05	100	1	210±5	(265±5)	-	16	0,14	45,1
30	3,5	100	0,5	40±5	55±5	0,33	100	2,29	24,4
30	3,5	100	0,1	40±5	55±5	0,32	100	4,34	16,1
30	3,5	75	1	40±5	55±5	0,33	100	0,51	47,9
30	3,5	50	1	40±5	60±5	0,21	100	0,41	58,9
30	3,5	25	1	40±5	55±5	0,36	100	0,30	69,1
15	3,5	100	1	35±5	45±5	0,38	100	0,56	15,4
20	3,5	100	1	35±5	50±5	0,35	100	0,41	24,6
25	3,5	100	1	40±5	65±5	0,32	100	0,47	29,3

2. Effet du chemin optique

Compte tenu de la forte dépendance entre la profondeur de pénétration et la cinétique de réaction, le chemin optique doit logiquement avoir un impact important sur le cours de la photopolymérisation. Pour cette raison, des expériences de photopolymérisation ont été menées avec trois différentes cuves en quartz d'épaisseur (e), de 0,1, 0,5 et 1 mm. Comme le montre la Figure III.10, la conversion est significativement plus rapide lorsque l'épaisseur de la cuvette diminue. Après 3 min d'irradiation, seulement 40 % des acrylates sont convertis avec $e = 1$ mm, tandis que 100 % sont polymérisés après la même période pour $e = 0,1$ mm. Bien que l'épaisseur du film n'ait pas un effet majeur sur l'évolution de la taille des particules pour $D_d = 40$ nm (Tableau III.1), la variation de ce paramètre affecte sensiblement les masses molaires. En effet, le fait de polymériser des épaisseurs très fines améliore l'efficacité d'amorçage, ce qui conduit à la génération d'une concentration élevée de radicaux amorçants. Ce phénomène se répercute sur les polymères obtenus, qui présentent des masses molaires faibles.

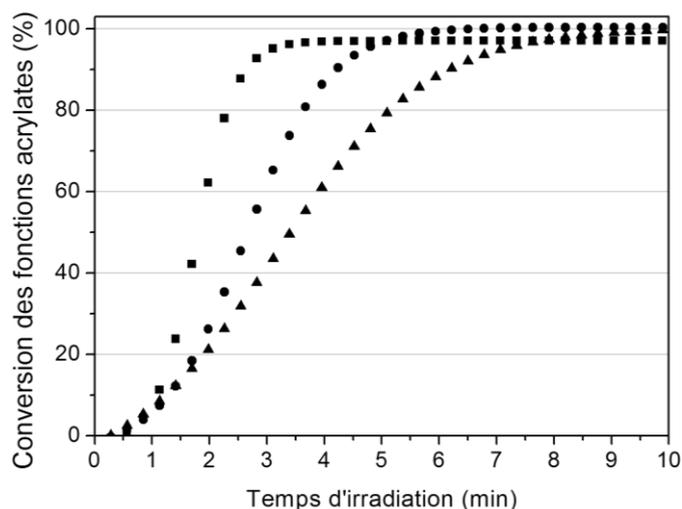


Figure III.10. Conversion des fonctions acrylates en fonction du temps d'irradiation pour des épaisseurs différentes de cellule: 1 000 μm (▲), 500 μm (●) et 100 μm (■). $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, $I_{250-300}$ (réflecteur à 365 nm) = 100 mW cm^{-2} , phase organique: MMA / BA / AA / SA, $D_d = 40$ nm.

3. Effet de l'intensité lumineuse

Comme le montre la Figure III.11, l'intensité lumineuse affecte principalement la période d'induction et résulte de la présence des inhibiteurs ainsi que de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel. Pour être proche des conditions de polymérisation industrielle, la distillation des monomères visant à supprimer les inhibiteurs et le dégazage pour éliminer l'oxygène dissous dans la phase aqueuse n'ont pas été réalisés. Pour des valeurs d'irradiance élevées, la génération de radicaux amorçants en grande quantité peut réduire la durée de cette période de ralentissement. Ainsi, une conversion complète est atteinte après seulement 6 min à 100 mW cm^{-2} contre 12 min à 25 mW cm^{-2} . A la différence de la

nucléation, l'irradiance lumineuse a un effet marqué sur les masses molaires comme que le montre le Tableau III.1. Comme on s'y attendait, la diminution du nombre de radicaux amorceurs pour des valeurs d'irradiance faibles cause une augmentation des masses moléculaires.

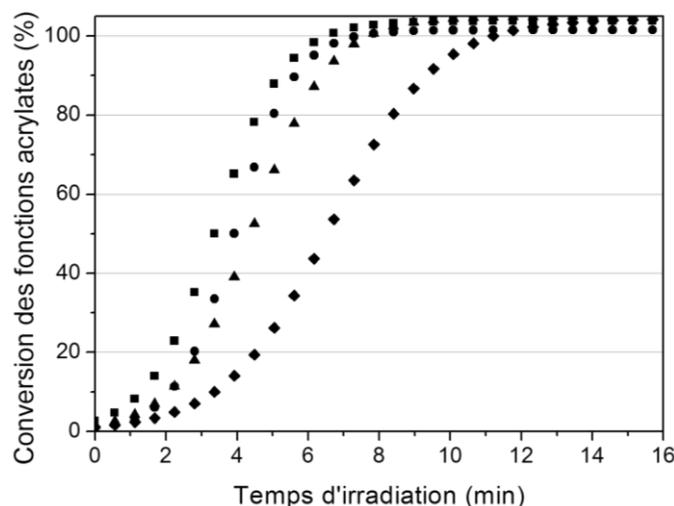


Figure III.11. Conversion temporelle des fonctions acrylates pour différentes valeurs d'irradiance $I_{250-300\text{ nm}}$: 100 mW cm^{-2} (■), 75 mW cm^{-2} (●), 50 mW cm^{-2} (▲) et 25 mW cm^{-2} (◆), $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, phase organique: MMA / BA / AA / SA, cuve en quartz d'épaisseur 1 mm, $D_d = 40\text{ nm}$.

4. Effet du contenu en solide

La teneur en monomère ($C_{\text{monomère}}$) a été ici variée de 15 à 30 % en masse. On constate sur la Figure III.12 que la diminution de la phase monomère tend à diminuer la période d'inhibition à l'instar de l'augmentation d'irradiance. Il semble probable que la diminution du contenu en monomère réduit la densité en nombre de gouttelettes sans affecter la polydispersité. En effet, les tailles moyennes et les distributions en taille des gouttelettes n'évoluent pas significativement (voir Tableau III.1 et Figure III.13).

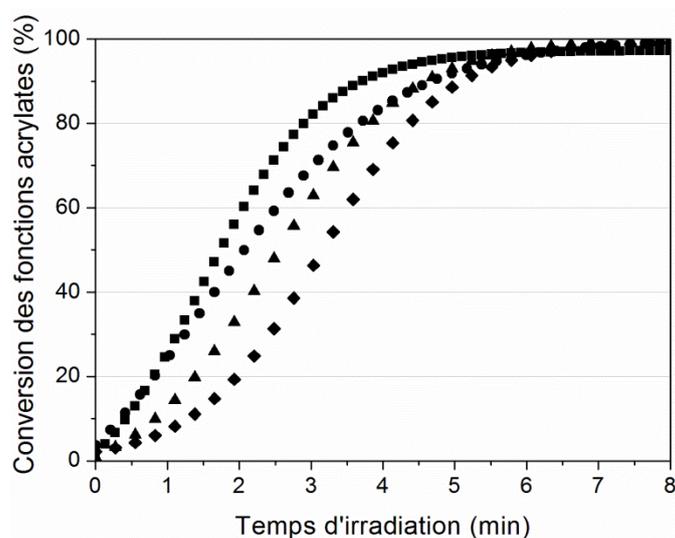


Figure III.12. Conversion temporelle des fonctions acrylates pour différents contenus en monomère : $C_{\text{monomère}}$ = 15 % en masse (■), 20 % en masse (●), 25 % en masse (▲), 30 % en masse (◆), phase organique: MMA / BA / AA / SA, cuve en quartz d'épaisseur 1 mm, $D_d = 40$ nm.

La diminution du nombre d'entités améliore pénétration de la lumière ce qui permet de générer un plus grand nombre de radicaux amorceurs (i.e. de gouttelettes nucléées) et d'accélérer la polymérisation. Néanmoins, comme pour le cas de l'irradiance, l'augmentation du nombre de radicaux amorceurs engendre une diminution des masses molaires. Une faible diminution du rapport N_p/N_d est observée dans le Tableau III.1 lorsque le contenu en monomère augmente.

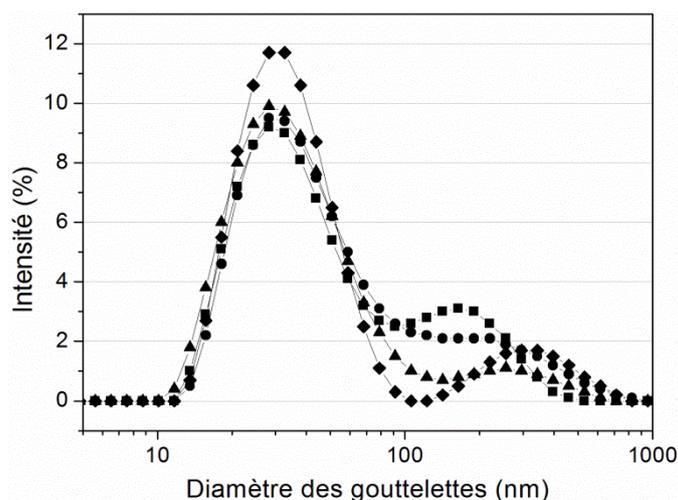


Figure III.13. Distribution de la taille des gouttelettes obtenues par DLS pour des miniémulsions de monomères acrylates aux contenus en monomère différents : $C_{\text{monomère}}$ = 15 % en masse (■), 20 % en masse (●), 25 % en masse (▲), 30 % en masse (◆), $I_{250-300}$ (réflecteur à 365 nm) = 100 mW cm⁻², phase organique: MMA / BA / AA / SA, $D_d = 40$ nm.

5. *Effet du type de monomère*

On a vu précédemment que l'auto-amorçage pouvait être efficacement employé pour photopolymériser un mélange d'acrylates usuel. Il est néanmoins utile de pouvoir discriminer la réactivité des monomères utilisés dans le mélange et de savoir si un tel procédé peut être généralisé à une large gamme de monomères polymérisables par voie radicalaire.³¹ La Figure III.14 représente la conversion temporelle pour une série de miniémulsions où la nature de monomère a été changée. Aucun photoamorceur n'a été ajouté afin d'observer si l'auto-amorçage est effectif (lampe Hg-Xe munie d'un réflecteur à 365 nm, $I_{250-300} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$). Une cuve de 500 μm d'épaisseur a été utilisée pour minimiser le rapport signal sur bruit lors du suivi cinétique. Pour toutes les miniémulsions considérées (MMA, VA, BA, MA, TCA, BMA et MMA / BA / AA) une conversion complète est obtenue en moins de 20 min d'exposition. Par conséquent, ces profils de conversion montrent que la photopolymérisation de miniémulsion par auto-amorçage constitue une méthode souple et efficace pour polymériser une large gamme de monomères très classiques.

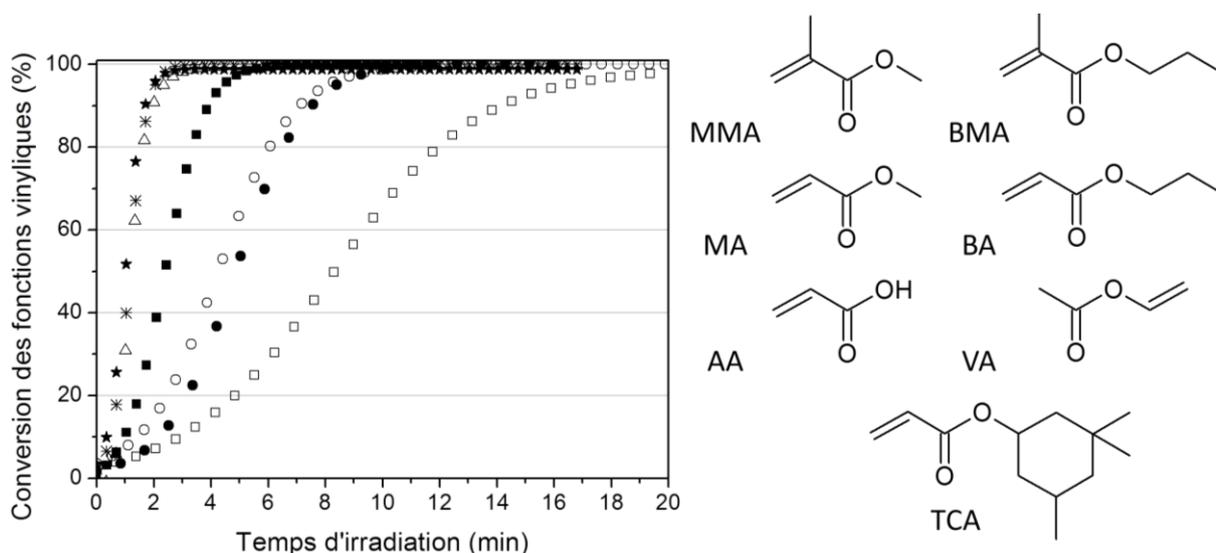


Figure III.14. Profils de conversion de diverses miniémulsions de monomère polymérisées par auto-amorçage, le diamètre moyen des gouttelettes déterminé par DLS est renseigné entre parenthèses: MMA (□, 77 nm), VA (■, 85 nm), BA (△, 100 nm), MA (★, 71 nm), TCA (*, 210 nm), BMA (○, 112 nm) et mélange MMA / BA / AA (49,5 : 49,5 : 1 % en masse, ●, 75 nm). SA ou HD = 4 % en masse / $C_{\text{monomère}}$, SDS = 3,5 % en masse / $C_{\text{monomère}}$, $C_{\text{monomère}} = 30 \%$ en masse. Cuve en quartz d'épaisseur 500 μm .

Les écarts entre les vitesses de réaction sont le résultat de différences de réactivité des monomères (affectant les constantes de vitesse, mais aussi le mode et le rendement d'auto-amorçage) et aux phénomènes optiques liée à la taille de gouttelettes initiale (compris entre 71 et 210 nm). En dépit de ces interactions complexes, la tendance générale dégagée indique que le facteur majeur influençant la vitesse de polymérisation est la réactivité des radicaux en croissance. Il semble que les valeurs de réactivité augmentent dans l'ordre croissant de réactivité des radicaux, suivant l'ordre: acrylate > acétate de vinyle > méthacrylate. Un inconvénient résultant de l'absence de photoamorceur est la

génération continue de radicaux de façon spontanée sous UV, qui conduit à une distribution plus large des masses moléculaires. Les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) obtenues sont de l'ordre de 10^3 à 2.10^5 g.mol⁻¹, et la distribution est généralement monomodale avec des indices de polymolécularité (I_p) typiquement dans la gamme de 2,5 - 4.

4. Mise en œuvre dans un photoréacteur de laboratoire

La photopolymérisation de miniémulsion par auto-amorçage a été réalisée dans un photoréacteur annulaire. Cette type de réacteur photochimique à immersion est l'une des configurations de réacteur le plus couramment utilisé à l'échelle du laboratoire pour de nombreuses applications ; la photolyse (purification de l'eau),⁴⁹ la photocatalyse⁵⁰ ou les réactions organiques photoinduite.⁵¹ Cependant, peu d'exemples de polymérisations sont reportés avec ce type d'équipement, ou même dans d'autres réacteurs photochimiques.⁵²⁻⁵⁶ Comme le montre le Schéma III.2, la lampe de ce photoréacteur est centrée parallèlement à l'axe de l'enceinte du réacteur et séparée de la miniémulsion par un tube de refroidissement. Pour réaliser l'auto-amorçage des monomères efficacement, une lampe à arc de mercure à moyenne pression est utilisée (spectre d'émission visible sur la Figure III.2) et logée dans un tube de refroidissement en quartz transmettant les longueurs d'onde UV inférieures à 300 nm. Ce changement de dispositif engendre des conditions d'irradiation et d'opération différentes par rapport à notre précédent système basé sur l'irradiation localisée de miniémulsions contenues dans les cellules spectroscopiques non agitées (Schéma III.1a). Le photoréacteur mis en place est notamment caractérisé par un éclairage plus faible mesuré à la surface du tube de refroidissement (5 mW cm^{-2} contre 100 mW cm^{-2} pour le système d'irradiation précédent dans le domaine spectral de 250 à 300 nm), un chemin optique plus large (9 mm vs 1 mm), et un plus grand volume irradié (300 mL vs 0,34 mL).

Nos principaux efforts ont porté sur l'étude de l'influence de la taille des gouttelettes sur les cinétiques de polymérisation. Les résultats présentés précédemment ont en effet révélé le rôle important de ce paramètre. Malgré d'importantes différences au niveau des conditions expérimentales, les profils de conversion visibles sur la Figure III.15 sont similaires à ceux obtenus dans les cuves de quartz (Figure III.9). Comme on l'a vu précédemment, l'utilisation de miniémulsions dont les tailles des gouttelettes sont suffisamment petites constitue une condition essentielle pour obtenir des vitesses réactionnelles élevées et des conversions totales.

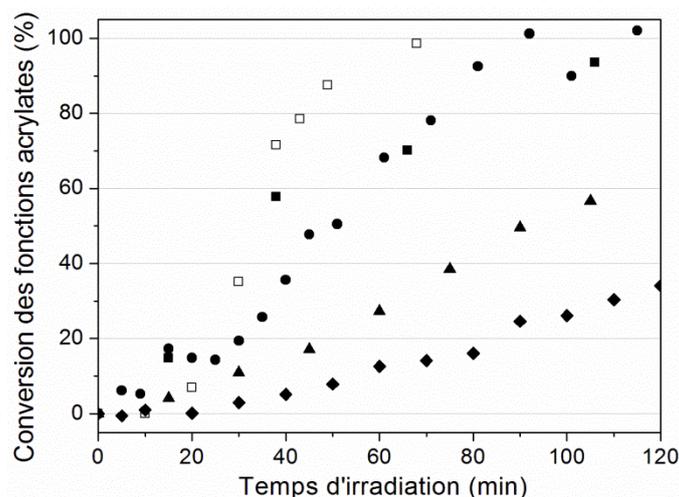


Figure III.15. Effet de la taille des gouttelettes initiale sur les cinétiques de photopolymérisation en miniémulsion par auto-amorçage dans un photoréacteur. La gamme de tailles de gouttelettes a été obtenue en variant la concentration massique en SDS : 3,5 % ($D_d = 40$ nm, ■), 0,75 % ($D_d = 75$ nm, ●), 0,5 % ($D_d = 90$ nm, ▲) et 0,25 % ($D_d = 115$ nm, ◆). Le symbole vide correspond à la miniémulsion préparée avec une phase aqueuse contenant 3,5 % en masse de SDS ainsi que 0,03 mol L⁻¹ de NaHCO₃ ($D_d = 60$ nm, □). $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, phase organique: MMA / BA / AA / SA. Les valeurs de conversion des fonctions acrylates sont obtenues par FTIR.

Tableau III.2. Effet de la taille des gouttelettes sur les propriétés colloïdales (D_p , N_p/N_d) et les vitesses de réaction (R_p^{max}) pour une polymérisation auto-amorçée réalisée dans un photoréacteur annulaire.

[SDS] (% en masse par rapport à la phase monomère)	D_d (nm)	D_p (nm)	N_p/N_d	Conversion après 2 h (%)	R_p^{max} (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
3,5	40±5	70±5	0,21	94	0,10
3,5 (0,03 mol L ⁻¹ de NaHCO ₃ (aq))	60±5	70±5	0,51	100	0,25
0,75	75±5	100±5	0,32	98	0,10
0,5	90±5	120±5	0,35	66	0,04
0,25	115±5	150±5	0,30	33	0,03

Si l'on considère les données colloïdales, le Tableau III.2 montre à nouveau une baisse du nombre de particules par rapport au nombre initial de gouttelettes ($N_p/N_d < 1$), traduisant un phénomène de nucléation dans les gouttelettes limitée. Cependant, le phénomène le plus remarquable est observé avec la plus petite miniémulsion de monomères ($D_d = 40$ nm). Celle-ci subit une très forte augmentation de la viscosité au cours de la polymérisation. L'augmentation de la densité de particules conduit dans ce cas à diminuer la distance entre les particules et entraîne la création d'interactions physiques de type Van der Waals entre les particules solides. Ce phénomène provoque une décélération importante de la vitesse de polymérisation en fin de réaction ainsi que des problèmes de gélification sur les parois du manchon de refroidissement et de l'enceinte. La filmification aux parois

indique alors que la diffusion de matière est insuffisante à l'intérieur du réacteur (voir les images ci-dessous).

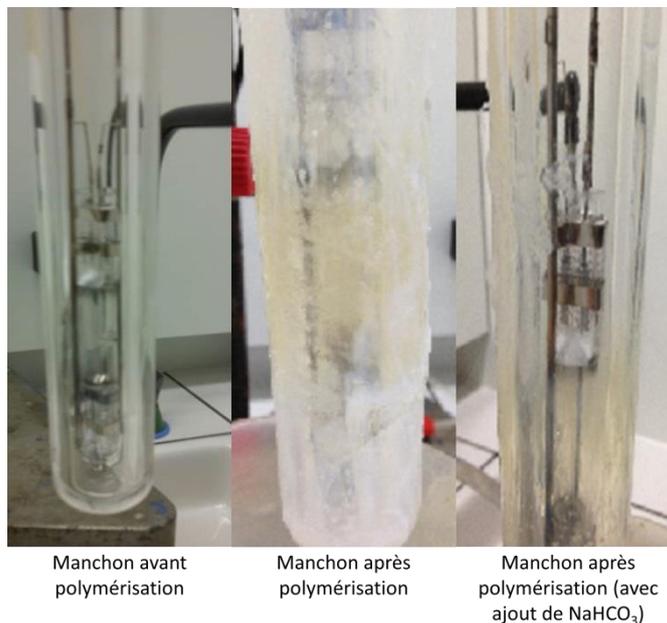


Figure III.16. Photos du manchon de refroidissement de quartz avant (à gauche) et après (au milieu) polymérisation de la miniémulsion de monomères contenant 3,5 wt % de SDS ($D_d = 40$ nm). L'ajout de sel permet d'augmenter la diffusion de matière lors de la réaction et empêche la formation d'un film aux parois (à droite). $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, phase organique: MMA / BA / AA / SA.

Dans le cadre des miniémulsions de monomères préparées, la concentration ionique est faible, car aucun des ions autres que ceux du SDS ne sont présents dans la phase aqueuse. Par conséquent, la double couche électronique entourant les particules est relativement épaisse et les interactions électrostatiques sont fortes, particulièrement dans un système particulaire dense comprenant un grand nombre de gouttelettes. Le problème a été résolu en ajoutant une petite concentration d'électrolyte ($[\text{NaHCO}_3] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$) à la phase aqueuse.⁵⁷ L'addition de sel comprime la double couche et abaisse le potentiel zêta et permet ainsi de réduire les interactions électrostatiques. Néanmoins, l'ajout d'électrolyte affecte la coalescence après le processus d'ultrasonification et augmente ainsi la taille moyenne des gouttelettes. En présence de sel, le diamètre moyen de la miniémulsion préparée avec 3,5 % en masse de SDS augmente de 40 nm à 60 nm, sans que cet accroissement n'ait d'effet sur la stabilité du système (Figure III.17). Après ajout de sel, aucune filmification aux parois n'a été observée. Le suivi en FTIR montre même une accélération de la vitesse de polymérisation en raison de l'amélioration de la diffusion de matière dans un milieu à faible viscosité. Comme on le voit sur la Figure III.15, une conversion complète est atteinte au bout d'une heure d'irradiation, tandis que la même miniémulsion exempte de sel nécessite près de 2 h pour atteindre la même valeur de conversion.

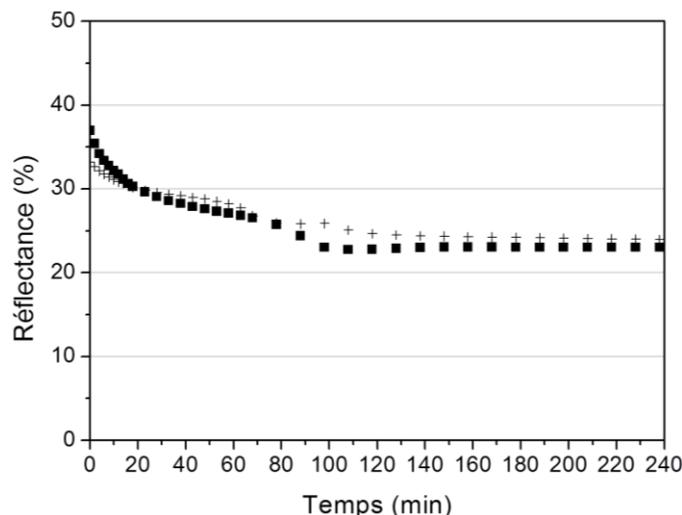


Figure III.17. Stabilité colloïdale d'une miniémulsion d'acrylate ([SDS] = 3,5 % en masse) préparée sans sel ($D_d = 40$ nm, ■) et avec du NaHCO_3 ajouté à la phase aqueuse ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) ($D_d = 60$ nm, +). $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, phase organique: MMA / BA / AA / SA.

5. Mécanisme d'auto-amorçage des monomères acrylates et méthacrylates

1. Radicaux primaires

Pour des photopolymérisations auto-amorcées, le mécanisme par lequel l'amorçage de la polymérisation des acrylates se produit n'a pas été clairement identifié. Des tentatives ont été faites pour identifier les espèces transitoires par photolyse éclair sous irradiation laser et complétée par des analyses en modélisation.^{36, 58} Sous excitation à 222 nm, l'acrylate de butyle présente une durée d'absorption transitoire de 10 ms dans une solution d'acétonitrile. Cette absorption transitoire a été attribuée à un état triplet. Ceci a été confirmé grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces calculs ont de plus indiqué que la densité de spin est très localisée sur la double liaison. Les produits issus de la photolyse du BA ont été étudiés par chromatographie, ce qui a montré qu'une rupture en α peut se produire à partir de l'état singulet, mais aussi à partir de l'état triplet excité. Cette coupure de la liaison conduit à la formation des radicaux amorceurs.³⁶ En ce qui concerne la réaction bimoléculaire avec une autre molécule acrylate, il a été montré que celle-ci se produit préférentiellement par addition plutôt que par abstraction d'hydrogène. Les constantes de vitesse d'addition étant de $7.10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cette réaction est supposée avoir lieu de façon prédominante.³⁶ Selon les auteurs, un biradical 1,4 à l'état triplet est formé. De plus amples informations sur l'évolution de cet état triplet biradicalaire peuvent être trouvées à partir de travaux consacrés à l'auto-amorçage par voie thermique d'acrylates et de méthacrylates d'alkyle.^{26-27, 59} La DFT a prouvé de façon concluante que l'auto-amorçage thermique d'acrylates ou de méthacrylates suivait un mécanisme de Flory, notamment en évaluant les énergies des états transitoires de la réaction chimique. Le mécanisme d'auto-amorçage des acrylates peut alors être résumé ainsi ; l'absorption du rayonnement UV génère à partir de deux molécules de monomère un biradical 1,4 à l'état triplet ou singulet. Celui-ci réagit

Chapitre III: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polyacrylate

ensuite avec une troisième molécule de monomère pour créer deux espèces amorçantes monoradicalaires par abstraction d'hydrogène (favorisée pour les méthacrylates) ou transfert d'hydrogène (favorisée pour les acrylates). Le mécanisme d'amorçage proposé est représenté sur le Schéma III.4.

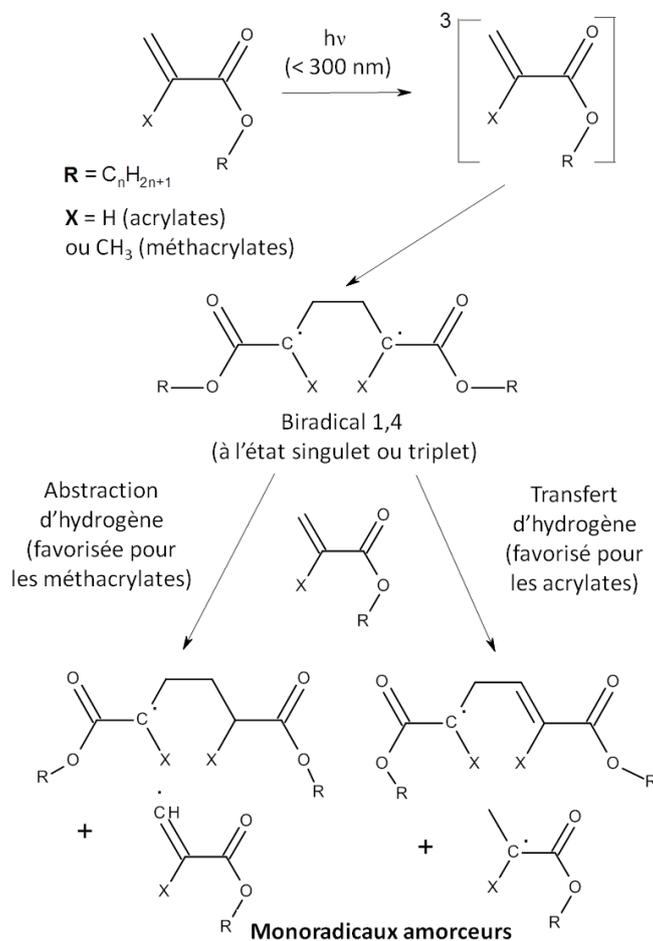


Schéma III.4. Mécanisme proposé pour l'auto-amorçage photochimique d'acrylates et méthacrylates d'alkyle.

Une façon qualitative de savoir si l'état triplet peut réagir avec les acrylates pour amorcer la polymérisation consiste à réaliser une expérience simple : une miniémulsion de monomères comprenant un photosensibilisateur (2 % en masse par rapport à la phase monomère), tels que les cétones aromatiques benzophénone (BP) ou thioxanthone (TX), a été irradiée à travers un filtre passe-haut ($\lambda > 300\text{ nm}$) pour empêcher l'excitation des acrylates. L'analyse cinétique sur la Figure III.17 montre une conversion lente mais complète. La désactivation de cétones aromatiques par les acrylates est connue pour se produire avec des constantes de vitesse relativement faibles ($5,4 \cdot 10^7$ et $1,5 \cdot 10^7$ mol L⁻¹ s⁻¹ pour la désactivation respective de l'état triplet de la benzophénone et de la thioxanthone par le méthacrylate de méthyle).⁶⁰ Le transfert direct d'hydrogène à partir du MMA vers l'état triplet de la benzophénone a été suspecté dans⁶⁰, bien que cette réaction ait été par la suite exclue dans une publication plus récente.⁶¹ En plus de cette possible réaction de transfert d'hydrogène, la formation

éventuelle d'un biradical 1,4 entre l'état triplet de la cétone et le monomère est considérée comme le chemin réactionnel principal.⁶⁰ Cette hypothèse a été étayée par des calculs semi-empiriques montrant que :

- i. La thermodynamique des processus dépend de l'énergie de l'état triplet de la cétone.
- ii. Une relation simple peut être établie entre la constante de vitesse de désactivation et l'énergie de l'état triplet.⁶¹ Ainsi, le biradical 1,4 devrait être impliqué dans la réaction de polymérisation, d'une manière tout à fait similaire à celle de l'état triplet de l'acrylate (voir Figure III.18).

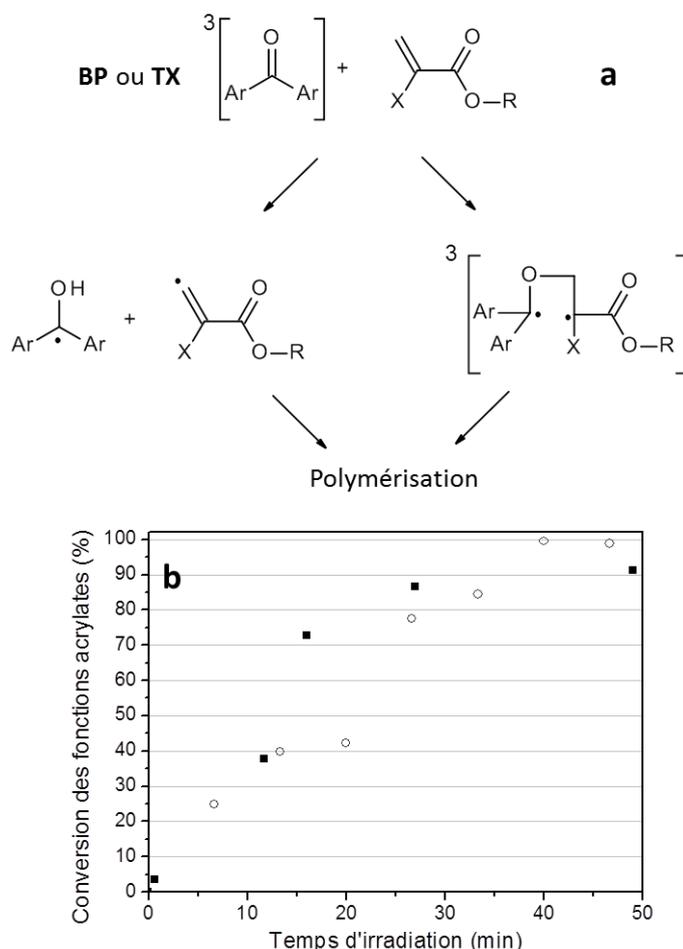


Figure III.18. (a) Mécanisme d'amarçage proposé des monomères (méth)acrylates en présence d'une cétone aromatique. Bien que la voie d'amarçage montre une efficacité limitée, l'étude cinétique indique qualitativement que la BP ou la TX excitée peuvent également réagir avec le monomère, ce qui conduit à la génération d'un monoradical ($X = \text{H}$ pour les acrylates et $X = \text{CH}_3$ pour méthacrylates). (b) Conversion temporelle des fonctions acrylates pour différentes miniémulsions d'acrylates contenant un photosensibilisateur: BP (■) et TX (○). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, $I_{250-300}$ (réflecteur à 365 nm) = 100 mW cm^{-2} , phase organique: MMA / BA / AA / SA, $D_d = 40 \text{ nm}$.

2. Radicaux en croissance

Une autre étape vers la compréhension des mécanismes d'auto-amarçage des (méth)acrylates a été l'identification des radicaux en croissance formés sous irradiation UV. Des expériences en

Chapitre III: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polyacrylate

spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) ont ainsi été réalisées en irradiant des solutions organiques de monomères en présence d'un piège à radicaux ou spin trap.

Le premier problème lors de l'étude de l'acrylate et le méthacrylate en RPE est la très courte durée de vie des radicaux générés qui est inférieure à 20 ms.⁶² Expérimentalement, cela signifie que les radicaux ne peuvent pas être détectés directement. Une alternative consiste à ajouter des espèces réactives dans le milieu, connues sous le nom de spin trap. Les radicaux à faible durée de vie (par exemple issus des (méth)acrylates) réagissent lors de l'irradiation avec des spin traps appropriés et sont convertis en radicaux nitroxydes relativement stables (adduits de spin) comme le montre le Schéma III.4. La structure des radicaux piégés peut être déduite de l'analyse du spectre RPE des adduits de spin. Pour cette étude, le spin trap 5,5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxyde (DMPO) a été utilisé pour détecter les radicaux en croissance impliqué dans l'auto-amorçage de différents monomères acryliques: MMA, BA, EA, MA, BMA. Le spectre RPE d'un produit d'addition de spin est fonction de l'espèce radicalaire piégée pour chaque spin trap considéré. Ainsi pour chaque adduit de spin, les constantes de couplage hyperfins entre l'électron célibataire et les nuages électroniques de l'azote (a_N) et de l'hydrogène (a_H) peuvent être mesurées (voir Schéma III.5). Le radical généré est, par la suite, identifié en comparant les valeurs a_N et a_H à des données de la littérature.

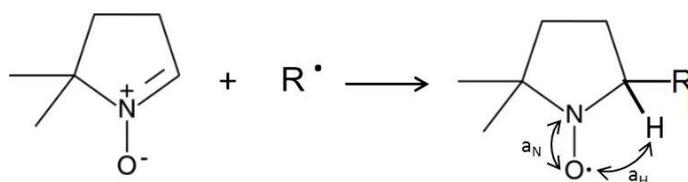


Schéma III.5. Addition de DMPO sur un radical libre pour former un adduit de spin. Le radical libre peut être centré sur un atome de carbone, d'azote ou d'oxygène. L'adduit de spin dispose d'une durée de vie plus importante que le radical libre d'origine, ce qui lui permet d'être détecté en RPE.

La Figure III.18 montre les résultats dans le cas du méthacrylate de méthyle. Le spectre b du radical principal a ensuite été simulé à partir du spectre expérimental après l'élimination des pics identifiés comme les produits de dégradation du DMPO (en l'irradiant seul). Les constantes de couplage hyperfins trouvées ($a_N = 1,4$ mT, $a_H = 2,1$ mT) correspondent à celles d'espèce radicalaire carboné.⁶³⁻⁶⁴ Ce radical semble être le radical en croissance classique lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (Schéma III.6).

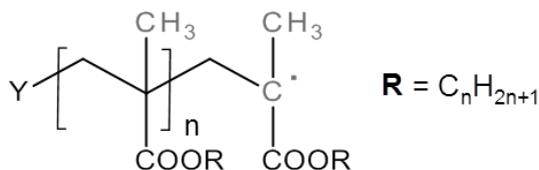


Schéma III.6. Radical en croissance résultant de la polymérisation radicalaire du méthacrylate.

Une autre expérience a été réalisée en ajoutant un photoamorceur (BAPO) à la solution et en filtrant les longueurs d'onde émises par la lampe au-dessous de 300 nm. Le radical en croissance du PMMA a été détecté et montre un spectre correspondant parfaitement à celui du radical obtenu dans des conditions d'auto-amorçage. De plus, les mêmes constantes de couplage hyperfin ont été obtenues pour d'autres monomères acrylates et méthacrylates testés (Figure III.19).

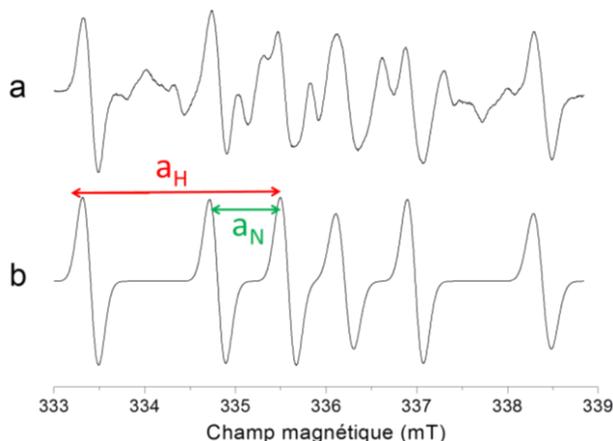


Figure III.18. (a) Spectre RPE expérimental d'une solution contenant du MMA et du DMPO comme spin trap. Les adduits issus de la photodégradation du DMPO sont aussi visibles. (b) Spectre simulé des adduits de spin résultant de la réaction du MMA seul.

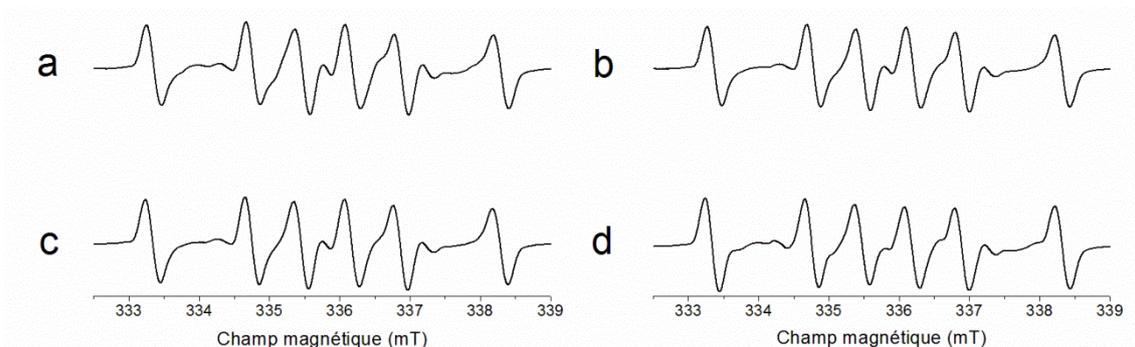


Figure III.19. Spectres RPE du MA (a), BA (b), EA (c) et BMA (d) après irradiation UV. Ces espèces radicalaires présentent des constantes de couplage hyperfin identiques au MMA ($a_N = 1,4$ mT et $a_H = 2,1$ mT)

Ces expériences confirment la nature carbonée du radical propageant lors d'une polymérisation auto-amorcées par la lumière UV de monomères acrylates. D'autre part, le mécanisme de propagation lors de la polymérisation par auto-amorçage semble être similaire à celui issu d'un amorçage classique réalisé en utilisant un photoamorceur.

3. Synthèse de nanolatex sans costabilisant et sans tensioactif

Dans l'industrie, la production de polymère en émulsion est essentiellement une question de formulation mettant en jeu une grande variété de monomères vinyliques, tensioactifs et, dans certains cas, de costabilisants, sans compter les amorceurs dont nous avons précédemment parlé. Tous ces

constituants sont spécifiques à différentes applications.⁶⁵⁻⁶⁶ Il est clair que l'augmentation du nombre de composants par rapport aux procédés en masse ou en solution engendre un niveau de complexité plus élevé. A l'exception du monomère finalement converti en polymère, la plupart de ces composés ont ironiquement peu de valeur ou d'utilisation pratique, bien que leur rôle soit particulièrement important pour la synthèse de latex et notamment la stabilité colloïdale.⁶⁷ En effet, dans la plupart des applications, les particules de polymère coalescent sans étape préalable de purification. Les résidus d'amorceurs non-volatils et les molécules stabilisatrices restent alors piégés dans le polymère fonctionnel et peuvent avoir un effet nuisible sur la formation du film et ses propriétés finales. De plus, il existe très peu d'applications pour lesquelles les dispersions de polymères doivent rester sous forme liquide (vectorisation de médicament ou diagnostic médical).

Bien que les procédés de polymérisation hétérogènes impliquent intrinsèquement une formulation multicomposant, cette dernière partie démontre que les latex peuvent être produits non seulement sans amorceur, mais aussi sans costabilisant et sans agent tensioactif. Contrairement aux approches les plus courantes dans lesquelles un seul composant est retiré (par exemple la polymérisation en émulsion n'impliquant pas de tensioactif), une méthode capable d'éliminer en même temps tous ces composés constituerait une avancée importante. Pour mener à bien ce défi, la polymérisation en miniémulsion s'avère être un procédé modèle approprié, car ces trois composants sont généralement considérés comme des éléments essentiels au système.⁶⁸⁻⁶⁹

Le rôle et l'impact joué par chaque stabilisant - costabilisant et tensioactif - a tout d'abord été l'objet d'une analyse approfondie. Dans un second temps, une stratégie adaptée et progressive d'élimination a été conçue. Afin d'éliminer progressivement chaque composé, nous sommes appuyés sur une polymérisation radicalaire photoinduite ayant trois caractéristiques:

- i. Comme on l'a vu précédemment, l'excitation directe sous UV ($\lambda < 300$ nm) des miniémulsions de monomères (méth)acrylates est en mesure de promouvoir un amorçage spontané, évitant ainsi l'addition de photoamorceurs radicalaires.
- ii. Lorsque la photopolymérisation est rapide et a lieu juste après l'émulsification, une fraction volumique élevée en polymère est rapidement générée à l'intérieur de la gouttelette de monomère. En conséquence, le mûrissement d'Ostwald pourrait être limité, ce qui éviterait la nécessité d'ajouter un costabilisant externe au système.
- iii. Au-dessus de 200 nm, la lumière UV est faiblement absorbée et diffusée par des stabilisateurs particuliers nanométriques tels que l'argile de Laponite ou la silice. Par conséquent, ces espèces inorganiques sont des candidats appropriés pour la photopolymérisation de miniémulsion stabilisée

Pickering. Par ce procédé, des particules solides adhèrent à la surface des gouttelettes de monomère et remplacent les molécules de tensioactif classique.

1. Photopolymérisation sans costabilisant

A la différence de l'amorceur, l'utilisation d'un costabilisant est spécifique au procédé en miniémulsion (ou microémulsion). Idéalement très hydrophobe et d'un poids moléculaire faible, le costabilisant est destiné à ralentir la dégradation par diffusion, à savoir le transfert de monomère des gouttelettes les plus petites vers les plus grosses.⁷⁰⁻⁷¹ Les pertes de monomère à l'extérieur d'une gouttelette provoquent en effet une augmentation de la concentration en volume de costabilisant, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie libre. Les costabilisants se révèlent ainsi très efficaces pour prévenir ou retarder le mûrissement d'Ostwald, en maintenant une distribution de taille de gouttelette relativement stable au sein d'une miniémulsion.⁷² Des alcanes à longue chaîne tels que l'héxadécane sont habituellement employés, mais ces composés peuvent provoquer un effet plastifiant ou lessivant après la formation de film.⁷³⁻⁷⁴ Pour contourner ces effets néfastes, des costabilisants réactifs tels que le SA⁷⁵ ou des polymères préformés⁷⁶⁻⁷⁸ sont souvent employés. Néanmoins, la meilleure solution serait de supprimer complètement la molécule de costabilisant de la formulation.

Pour mettre en évidence le rôle essentiel du costabilisant, la stabilité de deux miniémulsions modèles de monomère sans photoamorceur (MMA / BA / AA ; 49,5 : 49,5 : 1 % en masse) contenant respectivement 0,75 et 3,5 % en masse de SDS a été mesurée en suivant l'évolution de la réflectance R au cours des 4 h après l'étape d'émulsification. Comme le montre la Figure III.20, les miniémulsions préparées avec du SA comme costabilisant (symboles pleins) présentent un profil constant ($[SDS] = 0,75$ % en masse) ou seulement de légères variations ($[SDS] = 3,5$ % en masse) pendant les deux premières heures, ce qui suggère que l'équilibre thermodynamique entre pression osmotique et pression de Laplace est progressivement atteint pour cette composition.⁷⁹ Conformément à ces résultats, des tailles de gouttelettes moyennes fiables et stables de respectivement 75 et 40 nm sont obtenues par mesures de DLS. La stabilité légèrement plus faible de la plus petite miniémulsion est attribuée à la concentration en tensioactif élevée qui peut faciliter le transport de monomère à travers la phase aqueuse, augmentant ainsi le mûrissement d'Ostwald.⁸⁰ Dans chaque cas, la suppression du costabilisant (symboles ouverts) a un impact significatif sur l'évolution temporelle de R . La forte diminution de R fournit la preuve indirecte qu'un changement dans la distribution en taille des gouttelettes s'est effectivement produit. Cela désigne clairement le mûrissement d'Ostwald, comme la source principale d'instabilité dans ce système, par opposition à la coalescence. Contrairement aux miniémulsions précédentes costabilisées, une concentration de SDS inférieure conduit à de forts signes

de déstabilisation dans les 20 premières minutes de vieillissement. Après 3 h, une séparation de phase a lieu, indépendamment de la concentration initiale en SDS.

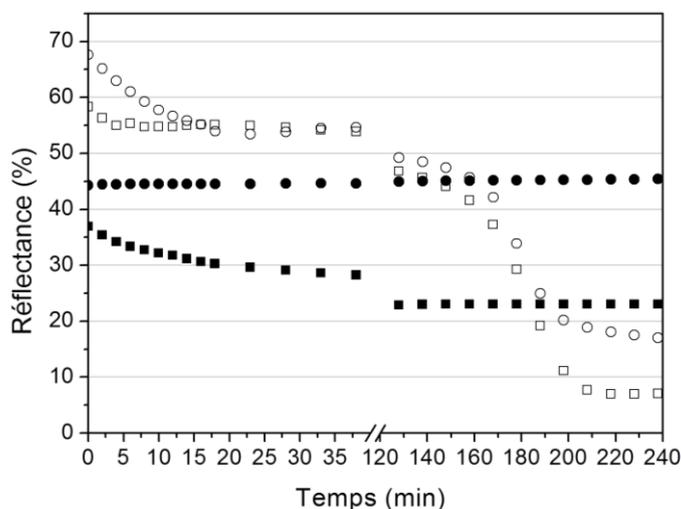


Figure III.20. Stabilité d'une miniémulsion de MMA / BA / AA (49,5 : 49,5 : 1 % en masse) évaluée par mesure de réflectance pendant 4 h après émulsification (mesure effectuée dans le milieu du flacon échantillon). Les miniémulsions de monomères contiennent 3,5 % en masse (carré) ou 0,75 % en masse de SDS (cercle). Les symboles pleins et ouverts désignent respectivement des miniémulsions avec ou sans SA (4 % en masse / $C_{\text{monomère}}$). $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, aucun photoamorceur n'est ajouté.

Bien que ces résultats illustrent l'importance de l'équilibre thermodynamique et de l'addition de costabilisant pour la stabilité des miniémulsions de monomère, ils mettent également en évidence que la dégradation par diffusion de monomère est un processus cinétique qui prend un certain temps pour se produire. L'idée sous-jacente est qu'un procédé de polymérisation très rapide favorisant la génération in situ de polymère insoluble dans l'eau, en un minimum de temps et à une concentration suffisante, peut gêner le mûrissement d'Ostwald dans ce système. Dans un procédé induit thermiquement, un tel objectif s'avère difficile à atteindre car la dégradation par diffusion est favorisée par la température élevée et le temps important nécessaire pour chauffer la dispersion.⁶⁷ En revanche, un procédé de photopolymérisation à température ambiante, réalisé immédiatement après la préparation de la miniémulsion de monomère, permettrait de générer rapidement des radicaux amorceurs et contribuerait à produire une fraction volumique de polymère élevée dans les gouttelettes de monomère. Bien qu'un polymère ne soit pas considéré comme un bon agent hydrophobe, son efficacité peut être considérablement améliorée lorsqu'il est utilisé en quantité élevée.^{81, 82}

Afin d'examiner la viabilité d'une photopolymérisation de miniémulsion sans costabilisant, les deux mêmes miniémulsions ($[\text{SDS}] = 0,75$ et $3,5$ % en masse) ont été photopolymérisés en faisant varier le temps écoulé entre la fin de l'émulsification et le début de l'irradiation, par la suite noté Δt . Pendant Δt , les miniémulsions sont maintenues à température ambiante sans agitation. L'augmentation de Δt

peut accroître les chances de déstabilisation par dégradation par diffusion, en particulier pour les systèmes sans costabilisant. La Figure III.21 montre l'évolution de la taille des particules obtenues après 20 min d'irradiation (une durée suffisante pour obtenir une conversion totale, indépendamment de la taille des gouttelettes, voir Figure III.9) pour différentes valeurs de Δt allant de 5 min à 1 h. Comme prévu, dans le cas des miniémulsions à base de SA (symboles pleins), le diamètre des particules obtenues est similaire quel que soit Δt (et présentent une correspondance avec la taille des gouttelettes initiale), ce qui est cohérent avec une métastabilité suffisante. Ce résultat confirme l'efficacité du SA en tant que costabilisant capable de rendre la polymérisation relativement insensible à Δt . En revanche, l'évolution de la taille des particules est complètement différente lorsque le costabilisant est retiré (symboles ouverts). Dans ce cas, la taille des particules de ces « miniémulsions » correspondent à ceux de leurs homologues costabilisées lorsque Δt est assez petit. Pour la miniémulsion contenant 3,5 % en masse de SDS ayant un taux de diffusion de monomère lent (voir données de rétrodiffusion de la Figure III.20), l'accord est maintenu jusqu'à 20 min. En revanche, la miniémulsion contenant 0,75 % en masse de SDS qui se dégrade plus rapidement doit être irradiée plus rapidement, au cours des 5 min suivant l'émulsification, pour atteindre une taille de particule similaire à son analogue à base de costabilisant. De la même façon, la Figure III.22 permet de comparer les distributions en taille de particules de ces deux latex sans SA (symboles ouverts) produites après différents Δt à celles de miniémulsions de référence costabilisées (symbole pleins). Nous observons clairement que l'élargissement de la distribution en taille des particules et le décalage vers des tailles plus élevées par rapport à l'expérience de référence se produisent pour des valeurs de Δt faibles avec les miniémulsions moins stables.

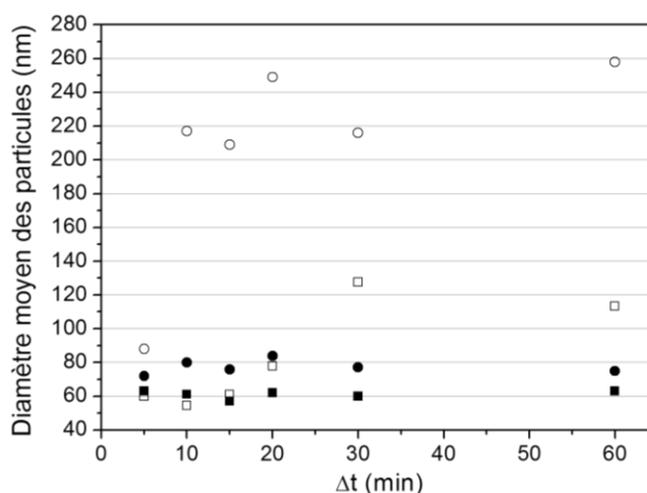


Figure III.21. Influence de Δt (délai entre l'irradiation et l'émulsification) sur la taille moyenne de particule lors de la polymérisation d'une miniémulsion de MMA / BA / AA contenant 3,5 % en masse (carré) ou 0,75 % en masse (cercle) de SDS. Les symboles pleins et ouverts désignent respectivement les miniémulsions préparées avec ou sans SA (4 % en masse / $C_{\text{monomère}}$). $C_{\text{monomère}} = 30$ % en masse, phase organique: MMA / BA

/ AA (49,5 : 49,5 : 1 % en masse), temps d'irradiation = 20 min, $I_{<300\text{ nm}} = 100\text{ mW cm}^{-2}$, conversion des fonctions acrylates = 100 %, pas de photoamorceur ajouté.

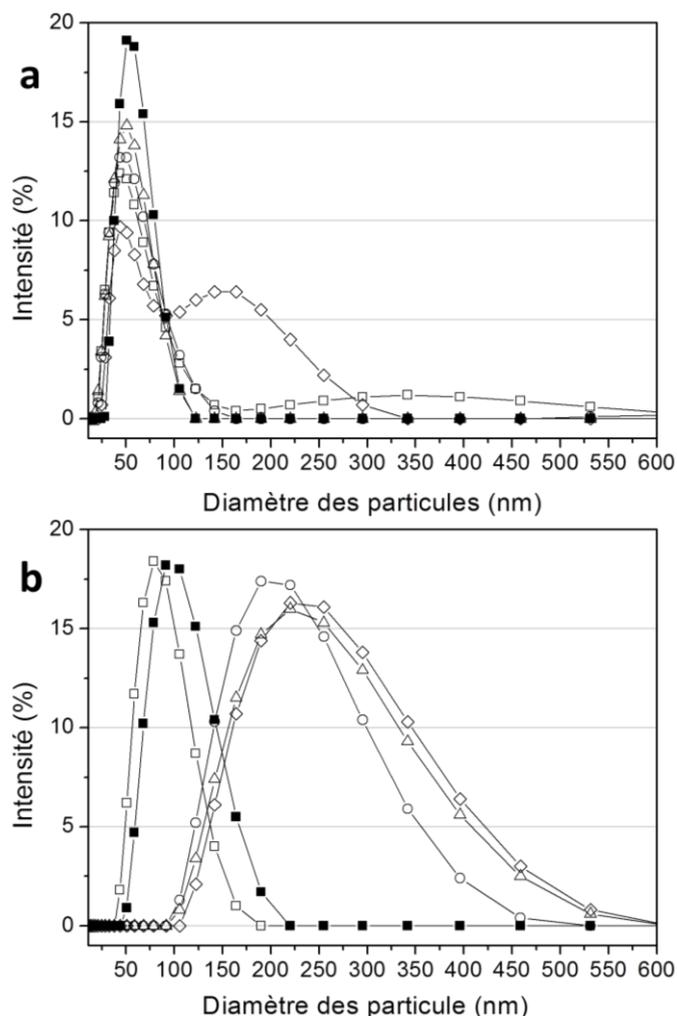


Figure III.22. Evolution de la distribution en taille des particules en fonction du temps écoulé entre l'émulsification et le début de l'irradiation (Δt) pour deux miniémulsions sans costabilisant: **a.** $[SDS] = 3,5\%$ en masse et **b.** $[SDS] = 0,75\%$ en masse. $\Delta t = 5\text{ min}$ (\square), 10 min (\circ), 20 min (\triangle) et 60 min (\diamond). A titre de comparaison, une miniémulsion à base de SA est représentée par un symbole plein. $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, phase organique: MMA / BA / AA (49,5 : 49,5 : 1 % en masse), temps d'irradiation = 20 min, $I_{<300\text{ nm}} = 100\text{ mW cm}^{-2}$, conversion des fonctions acrylates = 100 %, aucun photoamorceur ajouté.

Nous avons ensuite étendu ce concept de photopolymérisation de miniémulsions sans costabilisant à un ensemble de monomères différents tout en gardant constante la concentration de SDS (0,75 % en masse / $C_{\text{monomère}}$) et la valeur de Δt (5 min). Le Tableau III.3 permet de comparer, lorsque cela est possible, la différence entre les tailles moyennes de particules obtenues avec ou sans costabilisant, qui joue alors le rôle d'indicateur de la déstabilisation des dispersions. A partir de ces données de taille nous pouvons conclure que la faisabilité d'un procédé sans costabilisant nécessite une polymérisation photoinduite rapide, et surtout, une dégradation par diffusion relativement lente. L'utilisation de monomères disposant d'une faible tension interfaciale tels que le MMA, le MA et le VA, permet de générer des gouttelettes relativement petites ($< 80\text{ nm}$). En effet, il est bien connu que plus les

gouttelettes sont petites, plus stable est la miniémulsion face à la décantation et au crémage.⁸³ Dans ce cas, la distribution en taille des particules se révèle être légèrement affectée par l'absence de costabilisant (voir Figure III.23). En revanche, les miniémulsions à base de monomères hydrophobes tels que le BA, le BMA ou le TCA présente un écart plus grand, ce qui suggère qu'une déstabilisation significative s'est produite.

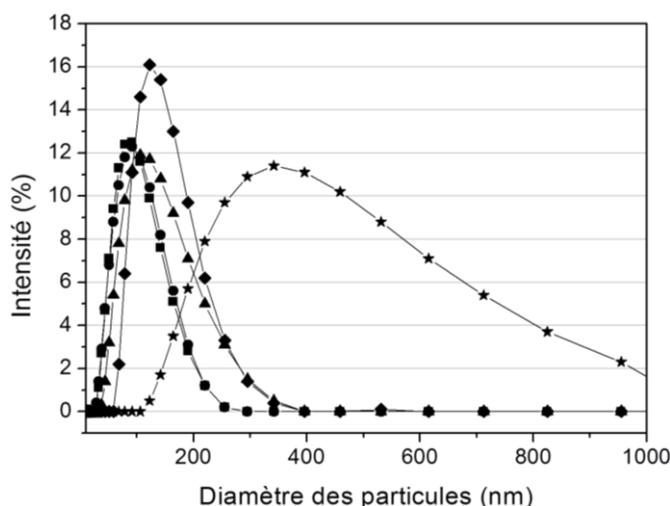


Figure III.23. Distribution en taille de particules de nanolatex produits sans costabilisant et sans photoamorceur par photopolymérisation en miniémulsion en utilisant divers monomères: VA (■), MMA (●), MA (▲), BMA (◆), TCA (★). $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, $[SDS] = 0,75\%$ en masse, $\Delta t = 5$ min, temps d'irradiation = 20 min, $I_{<300\text{ nm}} = 100\text{ mW cm}^{-2}$, conversion des fonctions acrylates = 100 %.

Ce résultat peut paraître surprenant, car les vitesses de mûrissement d'Ostwald sont réduites lorsque la solubilité de l'huile (ici le monomère) dans la phase continue diminue, ce qui améliore la stabilité physique des nanoémulsions. Notre hypothèse est que la faible stabilité observée avec des miniémulsions de monomères hydrophobes peut provenir à la fois du mûrissement d'Ostwald, mais aussi de la coalescence. Par rapport aux autres miniémulsions de monomères hydrophiles préparées dans les mêmes conditions, ces miniémulsions sont un peu plus grandes en taille (≥ 100 nm), et sont donc moins sensibles à la dégradation par diffusion que des miniémulsions à base de monomères hydrophiles. D'un autre côté, une densité de recouvrement plus élevée en tensioactif est nécessaire pour stabiliser des gouttelettes d'huile hydrophobes. Par conséquent, la vitesse de coalescence des gouttelettes peut être plus importante du fait de la concentration insuffisante en tensioactif. Une dernière caractéristique intéressante de ce système est le fait que des vitesses de polymérisation plus rapides ont été obtenues systématiquement lorsque le costabilisant est retiré de la formulation (voir le temps d'irradiation nécessaire pour atteindre la conversion totale dans le Tableau III.3). Le faible rapport N_p / N_d observé pour tous les systèmes suggère que seule une fraction des gouttelettes de monomère est effectivement nucléée. Ainsi, le mécanisme de croissance des particules semble être dépendant de la diffusion à partir des gouttelettes de monomère non-nucléées. Il est évident que le

transport de monomères sera facilité pour des gouttelettes de monomère sans costabilisant, expliquant ainsi l'accélération de la polymérisation.

Tableau III.3. Propriétés cinétiques et colloïdales obtenues par photopolymérisation sans photoamorceur de diverses miniémulsions de monomères avec ou sans costabilisant. At = 5 min, $C_{\text{monomère}} = 30\%$ en masse, [SDS] = 0,75 % en masse, [costabilisant] = 4 % en masse.

Phase organique	Costabilisant	$t_{100\%}$ (min)	D_d (nm)	D_p (nm)	N_p/N_d
MMA	SA	20	77±5	99±5	0,37
MMA	-	17	-	92±5	-
BA	SA	6	100±5	124±5	0,41
BA	-	10	-	-	-
MA	SA	4	71±5	105±5	0,24
MA	-	3	-	104±5	-
BMA	SA	11	112±5	110±5	0,83
BMA	-	-	-	176±5	-
VA	HD	4	85±5	150±5	0,14
VA	-	2	-	78±5	-
TCA	SA	4	210±5	169±5	1,5
TCA	-	2	-	345±5	-

2. Photopolymérisation sans tensioactif

Pour préserver les propriétés du film, la concentration en tensioactif est généralement réduite au minimum dans une formulation de latex. Plusieurs études ont en effet rapporté des problèmes de toxicité,⁸⁴ d'adhérence,⁸⁵ de mouillabilité,⁸⁶ de morphologie⁸⁷ résultant de la présence résiduelle d'agent tensioactif dans le film polymère. Récemment, deux approches visant à remplacer les tensioactifs ont été développées ; la première implique l'utilisation de molécules tensioactives réactives dont les radicaux amorceurs présentent des propriétés d'agent de surface,⁸⁸ la seconde des nanoparticules solides adsorbées aux interfaces. Cette dernière voie, désignée comme la polymérisation « Pickering », apparaît ici comme la meilleure option car notre objectif ultime est de retirer le tensioactif de la formulation. La polymérisation radicalaire de miniémulsion stabilisée Pickering a été rapportée par un certain nombre d'auteurs et concerne notamment des particules d'argile⁸⁹ de type Laponite⁹⁰ ou Montmorillonite,⁹¹ mais seulement dans le cadre de procédé par voie thermique. Nos polymérisations Pickering photoinduites contiennent une phase organique de MMA ou BA dépourvue de photoamorceur mais inclut un costabilisant. Dans la phase aqueuse, le SDS a été remplacé par de l'argile de Laponite.⁹² Les particules solides de Laponite, constituées de disques de 25 à 35 nm de diamètre ayant une épaisseur de 1 nm,^{92, 93} sont transparentes à la lumière UV ($\lambda > 200$ nm) et peu diffusantes, ce qui limite l'impact de leur incorporation sur la pénétration de la lumière. En outre, l'argile de Laponite peut améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de nombreux films

polymère. Le Schéma III.7 résume les différentes étapes menant à la préparation de nanolatex dits « cuirassés » par photopolymérisation.

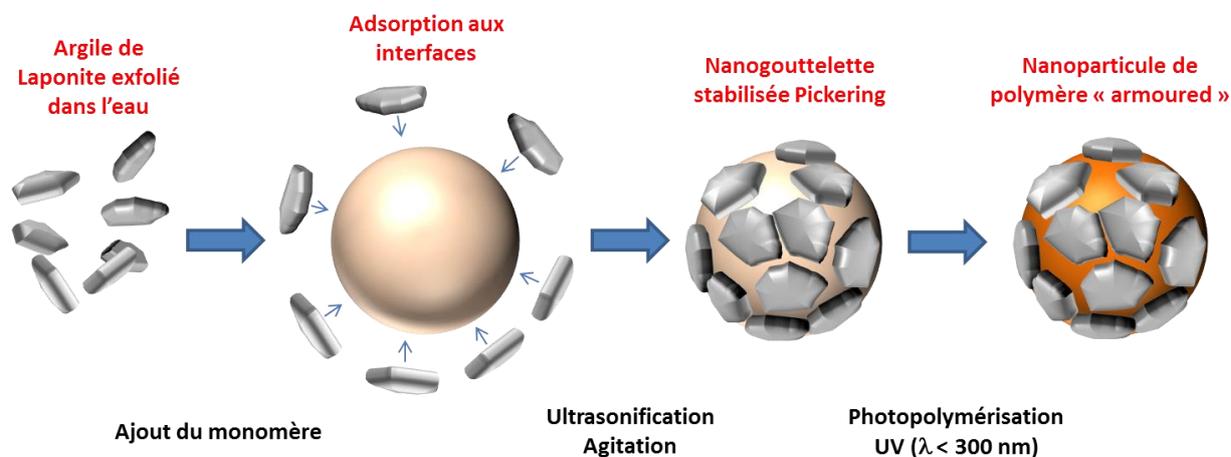


Schéma III.7. Nanoparticules de polyacrylates « armoured » synthétisées par photopolymérisation Pickering en miniémulsion.

En suivant un procédé de préparation reportée dans la littérature,⁹² les plaquettes d'argile sont d'abord dispersées dans la phase aqueuse à une concentration de 1 % en masse pour éviter la formation de gel avant le mélange avec la phase monomère. Des miniémulsions de monomères stabilisées Pickering à base de BA ($D_d = 266$ nm) et MMA ($D_d = 271$ nm) ont été préparées avec succès. Les mesures de réflectance ont montré que la stabilité est maintenue pendant 4 h (Figure III.24).

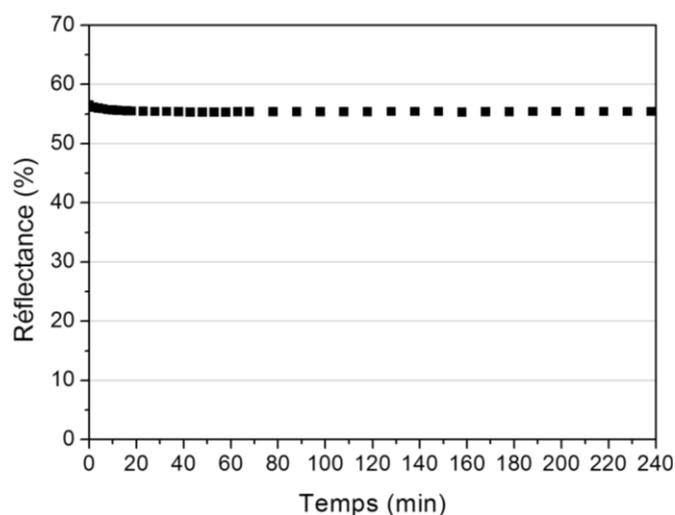


Figure III.24. Mesure de réflectance en fonction du temps de repos pour une miniémulsion stabilisée Pickering de MMA. $C_{\text{monomère}} = 9$ % en masse et $[SA] = 4$ % en masse.

Nous supposons que les particules solides adhèrent spontanément à la surface de gouttelettes ce qui assure la stabilité colloïdale. L'irradiation UV est maintenue pendant 30 min pour produire des latex de poly(acrylate de butyle) entièrement polymérisés ($D_p = 210$ nm) et de PMMA ($D_p = 248$ nm). La morphologie des particules de polymère « cuirassées » est confirmée par analyse en MET et MEB

(Figure III.25). Les plaquettes partiellement exfoliées sont visibles sur l'image en MET. Une forte concentration de ces plaquettes est aussi adsorbée à la surface des nanoparticules de polyacrylates. Un excès de Laponite est également visible, ce qui suggère la nécessité d'optimiser la concentration en argile. En outre, l'observation en MEB montre la présence de plaquettes adsorbées déformant la morphologie sphérique des particules de polymère.

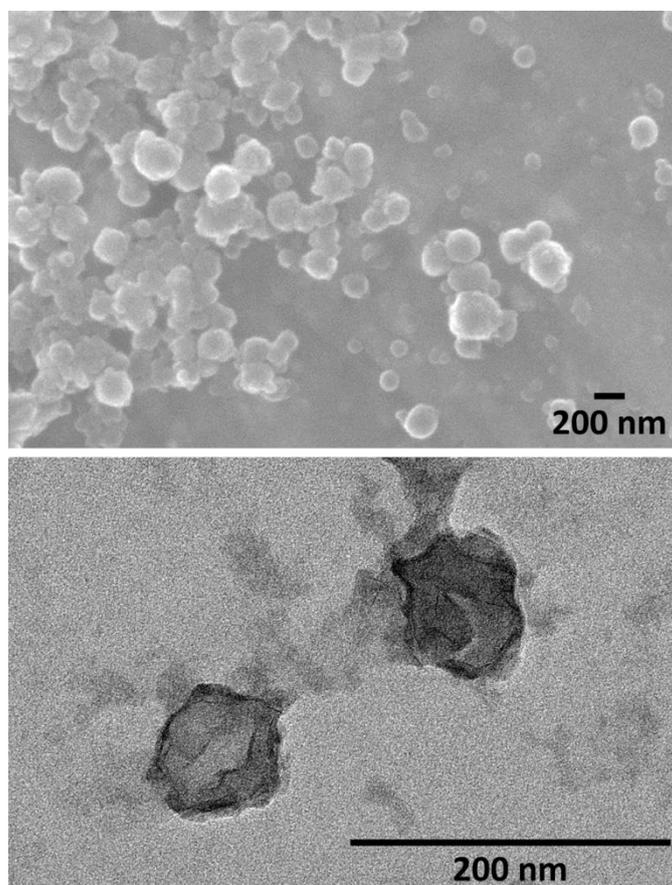


Figure III.25. Images MEB (en haut) et MET (en bas) des nanoparticules « cuirassées » produites par photopolymérisation Pickering en miniémulsion sans photoamorceur. $C_{\text{monomère}} = 9\%$ en masse, $[SA] = 4\%$ en masse, $[Laponite\ RD] = 1\%$ en masse, temps d'irradiation = 30 min, $I_{<300\text{ nm}} = 100\text{ mW cm}^{-2}$.

Comme preuve de concept, une miniémulsion de MMA stabilisée par la Laponite sans costabilisant et sans photoamorceur a été produite. Dans ce cas, des latex ayant un diamètre moyen élevé ($D_p = 357\text{ nm}$) ont été produits. Ils ont révélé, en microscopie électronique, une morphologie similaire à ceux obtenus en présence de costabilisant (Figure III.26).

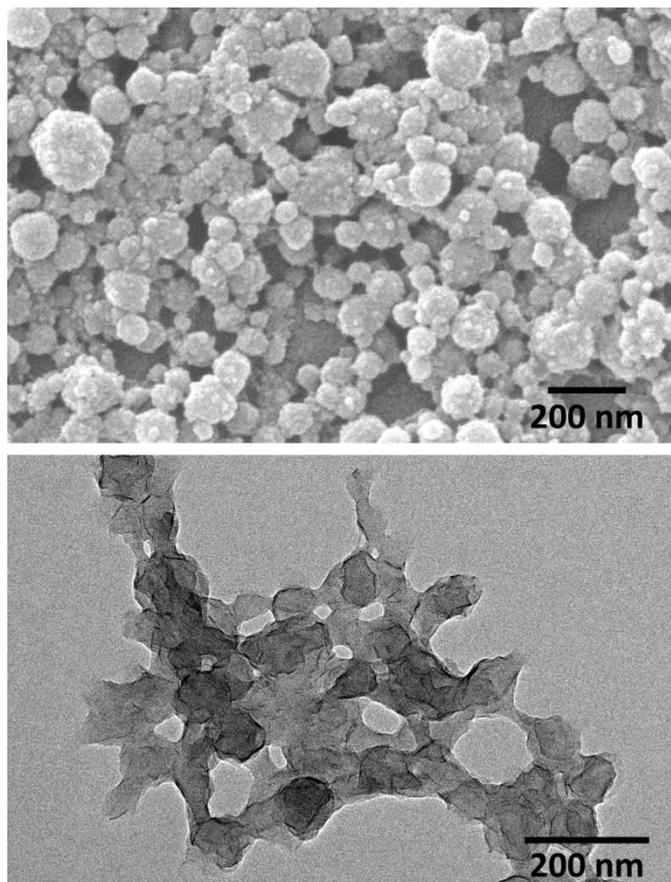


Figure III.26. Images MEB (en haut) et MET (en bas) des nanoparticules « cuirassées » produites par photopolymérisation Pickering en miniémulsion sans photoamorceur ni costabilisant. $C_{\text{monomère}} = 9\%$ en masse, $[Laponite\ RD] = 1\%$ en masse, temps d'irradiation = 30 min, $I_{<300\text{ nm}} = 100\text{ mW cm}^{-2}$.

CONCLUSION

Dans une première partie, des latex acryliques à contenu en solide de 30 % en masse ont été produits sans amorceur, par auto-amorçage sous irradiation UV de miniémulsion. Une forte réactivité a été observée (quelques minutes) pour les photopolymérisations effectuées tant dans les microréacteurs (cellules spectrophotométriques) et que dans un photoréacteur annulaire de laboratoire (≈ 1 h). Ceci a été rendu possible en utilisant des miniémulsions de taille faible (40 nm) afin de minimiser l'atténuation de la lumière. Industriellement, la force de ce procédé est de pouvoir atteindre de telles vitesses de polymérisation avec une lampe à arc de mercure à moyenne pression classique, présentant pourtant un domaine d'émission faiblement compatible avec les spectres d'absorption des monomères. Néanmoins, le faible diamètre des gouttelettes (< 100 nm) implique de prendre en considération la stabilité colloïdale et la viscosité du milieu dispersé. Les autres paramètres clés qui affectent sur les masses molaires et les cinétiques réactionnelles sont le trajet optique, l'intensité et le type de rayonnement UV, le contenu en solide et pour finir la nature de monomère engagé. En ce qui concerne l'aspect mécanistique de la polymérisation, l'explication probable du phénomène d'auto-amorçage observé expérimentalement est la génération de radicaux amorceurs par arrachement ou transfert d'hydrogène à partir d'un intermédiaire de type biradicalaire. Il a aussi été montré que le radical en croissance issu de l'auto-amorçage présentait les mêmes caractéristiques qu'un radical en croissance issu d'une photopolymérisation avec photoamorceur.

Dans une seconde partie, nous avons montré que l'élimination de composants généralement jugés essentiels à un procédé de polymérisation en miniémulsion est possible par l'intermédiaire d'une polymérisation radicalaire photoinduite. Une polymérisation rapide à température ambiante permet de polymériser des miniémulsions ne contenant pas de costabilisant tout en limitant le processus de déstabilisation. Pour des miniémulsions de monomère présentant une vitesse de diffusion relativement lente (ex : MA, MMA) des tailles de particules équivalentes à celles des miniémulsions de départ contenant un costabilisant pouvaient être obtenues. Utiliser le polymère formé in situ en tant que costabilisant constitue un avantage car cela permet d'éviter la dissolution d'un polymère préformé externe dans la phase organique de monomère, qui entraîne généralement une augmentation de la viscosité et la diminution de l'efficacité de rupture des gouttelettes lors de l'émulsification. Enfin, nous avons démontré que des photopolymérisations sans costabilisant et sans amorceur pouvaient être combinées à une polymérisation de miniémulsions stabilisées Pickering en remplaçant le tensioactif par des plaquettes d'argile de Laponite.

RÉFÉRENCES

- (1) Ugelstad, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1973**, *11* (8), 503-513.
- (2) Kostjuk, S. V.; Ganachaud, F., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *43* (3), 357-367.
- (3) Bauers, F. M.; Mecking, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (16), 3020-3022.
- (4) Antonietti, M.; Landfester, K., *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (4), 689-757.
- (5) Cunningham, M. F., *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (4), 365-398.
- (6) Zetterlund, P. B.; Kagawa, Y.; Okubo, M., *Chem. Rev.* **2008**, *108* (9), 3747-3794.
- (7) Luo, Y.; Zhou, X., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42* (9), 2145-2154.
- (8) Goikoetxea, M.; Minari, R. J.; Beristain, I.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47* (19), 4871-4885.
- (9) Bourgeat-Lami, E., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2* (1), 1-24.
- (10) Asua, J. M., *Progr. Polym. Sci.* **2002**, *27* (7), 1283-1346.
- (11) Landfester, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (25), 4488-4507.
- (12) Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K., Miniemulsion Polymerization. In *Polymer Particles*, Okubo, M., **2005**; 129-255.
- (13) Capek, I., *Des. Monomers Polym.* **2012**, *15* (4), 345-355.
- (14) Chemtob, A.; Kunstler, B.; Croutxé-Barghorn, C.; Fouchard, S., *Colloid & Polymer Sci* **2010**, *288* (5), 579-587.
- (15) Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M., *Chem. Eng. J.* **2012**, *184*, 308-314.
- (16) Daniloska, V.; Tomovska, R.; Asua, J. M., *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 136-141.
- (17) Dou, J.; Zhang, Q.; Jian, L.; Gu, J. I., *Colloid & Polymer Sci* **2010**, *288* (18), 1751-1756.
- (18) Fuchs, A. V.; Will, G. D., *Polymer* **2010**, *51* (10), 2119-2124.
- (19) Hoijemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (22), 2417-2422.
- (20) Hoijemberg, P. A.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Poly, J.; Braun, A. M., *Macromolecules* **2011**, *44* (22), 8727-8738.
- (21) Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromol. Symp.* **2009**, *281* (1), 20-30.
- (22) Ionita, P.; Gilbert, B. C.; Whitwood, A. C., *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1* (1), 70-74.
- (23) Mengual, O.; Meunier, G.; Cayre, I.; Puech, K.; Snabre, P., *Colloids Surf., A* **1999**, *152* (1-2), 111-123.
- (24) Workman, J.; Weyer, L., *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. CRC Press: **2007**; p 346.
- (25) Ibrahim, A.; Maurin, V.; Ley, C.; Allonas, X.; Croutxé-Barghorn, C.; Jasinski, F., *Eur. Polym. J.* **2012**, *48* (8), 1475-1484.
- (26) Srinivasan, S.; Lee, M. W.; Grady, M. C.; Soroush, M.; Rappe, A. M., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (40), 10787-10794.
- (27) Srinivasan, S.; Lee, M. W.; Grady, M. C.; Soroush, M.; Rappe, A. M., *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (6), 1125-1132.
- (28) Asua, J. M., *Polym. React. Eng.* Wiley: **2008**.
- (29) Cramer, N. B.; Scott, J. P.; Bowman, C. N., *Macromolecules* **2002**, *35* (14), 5361-5365.
- (30) Fouassier, J. P.; Lalevé, J., *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. John Wiley & Sons: **2013**; p 545.
- (31) Lee, T. Y.; Roper, T. M.; Jonsson, E. S.; Kudryakov, I.; Viswanathan, K.; Nason, C.; Guymon, C. A.; Hoyle, C. E., *Polymer* **2003**, *44* (10), 2859-2865.
- (32) Scherzer, T.; Knolle, W.; Naumov, S.; Elsner, C.; Buchmeiser, M. R., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46* (14), 4905-4916.
- (33) Bauer, F.; Decker, U.; Czihal, K.; Mehnert, R.; Riedel, C.; Riemschneider, M.; Schubert, R.; Buchmeiser, M. R., *Prog. Org. Coat.* **2009**, *64* (4), 474-481.
- (34) Scherzer, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42* (4), 894-901.
- (35) Scherzer, T., *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *213* (3), 324-334.
- (36) Scherzer, T.; Knolle, W.; Naumov, S.; Mehnert, R., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2003**, *208*, 271-276.
- (37) Huang, L.; Li, Y.; Yang, J.; Zeng, Z.; Chen, Y., *Polymer* **2009**, *50* (18), 4325-4333.
- (38) Wang, H.; Brown, H. R., *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25* (11), 1095-1099.
- (39) Schwartz, M.; Baumstark, R., *Waterbased acrylates for decorative coatings*. Vincentz: **2001**.
- (40) Dietliker, K., *A compilation of photoinitiators commercially available for UV today*. SITA Technology Limited: **2002**.
- (41) Asua, J. M., *Prog. Polym. Sci.* **2014**, (0).

Chapitre III: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polyacrylate

- (42) Widmann, J. F.; Aardahl, C. L.; Johnson, T. J.; Davis, E. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *199* (2), 197-205.
- (43) Tadros, T.; Izquierdo, P.; Esquena, J.; Solans, C., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *108–109*, 303-318.
- (44) Kawaguchi, S.; Ito, K., Dispersion Polymerization. In *Polymer Particles*, Okubo, M., **2005**; Vol. 175, 299-328.
- (45) Landfester, K.; Schork, F. J.; Kusuma, V. A., *C. R. Chim.* **2003**, *6* (11–12), 1337-1342.
- (46) Cosgrove, T., *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: 2010.
- (47) Charleux, B., *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5358-5365.
- (48) Fouassier, J. P., *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. Hanser-Gardner Publications: **1995**; p 375.
- (49) Duran, J. E.; Mohseni, M.; Taghipour, F., *AIChE J.* **2011**, *57* (7), 1860-1872.
- (50) Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C., *Water Res.* **2010**, *44* (10), 2997-3027.
- (51) Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E., *Photochemical technology*. Wiley: **1991**; p 598.
- (52) Teixeira, S.; Giudici, R.; Bossmann, S. H.; Lang, J.; Braun, A. M., *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2004**, *43* (10), 1317-1328.
- (53) Silveiras, A. F. M.; Nascimento, C. A. O.; Oliveros, E.; Bossmann, S. H.; Braun, A. M., *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2006**, *45* (11), 1001-1010.
- (54) Jachuck, R. J. J.; Nekkanti, V., *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3053-3062.
- (55) Nekkanti, V.; Jachuck, R. J. J., *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (4), 1940-1947.
- (56) Dobie, C. G.; Vicevic, M.; Boodhoo, K. V. K., *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *71* (0), 97-106.
- (57) Manea, M.; Chemtob, A.; Paulis, M.; de la Cal, J. C.; Barandiaran, M. J.; Asua, J. M., *AIChE J.* **2008**, *54* (1), 289-297.
- (58) Knolle, W.; Scherzer, T.; Naumov, S.; Mehnert, R., *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, *67* (3–4), 341-345.
- (59) Srinivasan, S.; Lee, M. W.; Grady, M. C.; Soroush, M.; Rappe, A. M., *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (30), 7975-7983.
- (60) Timpe, H. J.; Kronfeld, K. P., *J. Photochem. Photobiol., A* **1989**, *46* (2), 253-267.
- (61) Lemee, V.; Burget, D.; Jacques, P.; Fouassier, J. P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38* (10), 1785-1794.
- (62) Lalevéé, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415* (4–6), 287-290.
- (63) Pinteala, M.; Schlick, S., *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (10), 1779-1787.
- (64) (<http://tools.niehs.nih.gov/stdb/>)
- (65) Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., Major Industrial Uses. In *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, John, W., **1997**; 519-690.
- (66) Pichot, C.; Delair, T., Specialty applications of latex polymers. In *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*, **2005**; 257-278.
- (67) Madras, G.; McCoy, B. J., *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (3), 1683-1693.
- (68) Landfester, K.; Bechthold, N.; Förster, S.; Antonietti, M., *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (2), 81-84.
- (69) Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Langmuir* **2001**, *17* (3), 908-918.
- (70) Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Silebi, C. A.; Vanderhoff, J. W.; Guillot, J., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1988**, *26* (7), 1495-1517.
- (71) Rodriguez, V. S.; Delgado, J.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28* (1), 65-74.
- (72) Voorhees, P. W., *J. Stat. Phys.* **1985**, *38* (1-2), 231-252.
- (73) Delgado, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24* (5), 861-874.
- (74) Park, S.-J.; Kim, K.-S., *Colloids Surf., B* **2005**, *46* (1), 52-56.
- (75) Chern, C. S.; Chen, T. J., *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, *275* (6), 546-554.
- (76) Chern, C. S.; Lin, C. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92* (3), 1961-1969.
- (77) Aizpurua, I.; Amalvy, J. I.; Barandiaran, M. J., *Colloids Surf., A* **2000**, *166* (1–3), 59-66.
- (78) Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromol. Symp.* **2009**, *281*, 20-30.
- (79) Landfester, K., *Macromol. Symp.* **2000**, *150* (1), 171-178.
- (80) Fontenot, K.; Schork, F. J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32* (2), 373-385.
- (81) Blythe, P. J.; Klein, A.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S., *Macromolecules* **1999**, *32* (21), 6952-6957.
- (82) Miller, C. M.; Sudol, E. D.; Silebi, C. A.; El-Aasser, M. S., *Macromolecules* **1995**, *28* (8), 2772-2780.
- (83) Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., *Macromolecules* **1999**, *32* (16), 5222-5228.
- (84) Liwarska-Bizukojc, E.; Miksch, K.; Malachowska-Jutz, A.; Kalka, J., *Chemosphere* **2005**, *58* (9), 1249-1253.
- (85) Charneau, J. Y.; Kientz, E.; Holl, Y., *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27* (1–4), 87-93.
- (86) Mallégol, J.; Gorce, J. P.; Dupont, O.; Jeynes, C.; McDonald, P. J.; Keddie, J. L., *Langmuir* **2002**, *18* (11), 4478-4487.

- (87) Aramendia, E.; Mallégo, J.; Jeynes, C.; Barandiaran, M. J.; Keddie, J. L.; Asua, J. M., *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3212-3221.
- (88) Boisson, F.; Uzulina, I.; Guyot, A., *Macromol. Rapid. Comm.* **2001**, *22*, 1135-1142.
- (89) Schrade, A.; Landfester, K.; Ziener, U., *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (16), 6823-6839.
- (90) Cauvin, S.; Colver, P. J.; Bon, S. A. F., *Macromolecules* **2005**, *38* (19), 7887-7889.
- (91) Voorn, D. J.; Ming, W.; van Herk, A. M., *Macromolecules* **2006**, *39* (6), 2137-2143.
- (92) Bon, S. A. F.; Colver, P. J., *Langmuir* **2007**, *23* (16), 8316-8322.
- (93) Balnois, E.; Durand-Vidal, S.; Levitz, P., *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6633-6637.

Chapitre IV: Photopolymérisation thiol-ène en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polysulfure

Jasinski, F.; Lobry, E.; Tarablsj, B.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Le Nouen, D.; Criqui, A., *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 958-962.

INTRODUCTION	157
1. Conditions expérimentales.....	159
1. Produits chimiques	159
2. Préparation des miniémulsions thiol-ène.....	159
3. Photopolymérisation des miniémulsions thiol-ène.....	159
4. Méthodes de caractérisation	160
2. Synthèse de nanolatex polysulfure	161
1. La réaction thiol-ène en miniémulsion	161
2. Caractéristiques du polysulfure obtenu.....	166
3. Diversité des monomères	169
CONCLUSION	172
RÉFÉRENCES	173

INTRODUCTION

Au cours de la dernière décennie, la réaction thiol-ène photoinduite a démontré un potentiel exceptionnel en synthèse macromoléculaire,¹⁻² principalement en tant qu'outil efficace de fonctionnalisation de polymère³ ou de réticulation (réseau polymère,⁴ dendrimères,⁵ polymères hyperbranchés⁶). La réaction thiol-ène présente en effet des caractéristiques uniques : conditions douces, forte réactivité, tolérance vis-à-vis de l'oxygène et de groupes fonctionnels, absence de sous-produits, concentration faible ou nulle de photoamorceur radicalaire. Comme point de départ de cette étude, il nous a semblé que ces atouts pouvaient également être transposables à d'autres domaines de la chimie des polymères, tels que les procédés de polymérisation en émulsion. Historiquement, la synthèse de dispersions aqueuses de polymères concerne essentiellement la polymérisation radicalaire en chaîne d'émulsions acrylates ou de styrène à faible coût.⁷ Les avantages d'un processus photochimique liés à l'exploitation d'autres voies de synthèse pourraient élargir les applications de la polymérisation en milieu dispersé. Ainsi jusqu'à présent, la production de latex par photopolymérisation par étapes a été très peu reportée : la chimie thiol-ène photoinduite a été considérée davantage comme un moyen de fonctionnaliser⁸⁻¹² ou de réticuler¹³⁻¹⁵ des particules de polymère déjà formées. En revanche, très récemment, plusieurs types de microparticules réticulées ont été synthétisés rayonnement UV dans l'eau (polymérisation en suspension)¹⁶⁻¹⁸ ainsi que dans des dispositifs microfluidiques.¹⁹ Dans ce chapitre, des nanoparticules de poly(thioéther ester) linéaires ont été synthétisées en miniémulsion par polymérisation thiol-ène photoinduite, à partir d'un dithiol et d'un diallyle commerciaux.

Plusieurs aspects soulignent l'utilité de la photopolymérisation thiol-ène pour synthétiser des latex aux propriétés filmifiées :

- i. La polymérisation de monomères difonctionnels alcène et dithiol conduit à des polymères linéaires, avec très peu de possibilités de ramifications.
- ii. Les réactions de propagation et de transfert de chaîne qui gouvernent la croissance des chaînes polymères présentent des constantes cinétiques élevées (typiquement 10^5 à 10^6 L.mol⁻¹.s⁻¹) pour une large gamme de monomères de thiol-ène. Cette polyvalence est cruciale pour l'élaboration d'un processus de polymérisation rapide, contrebalançant les inconvénients liés à la profondeur de pénétration limitée de la lumière dans des milieux dispersés troubles.
- iii. Une nouvelle gamme de nanoparticules polysulfures pourrait être accessible. Par conséquent, les domaines d'applications des latex pourraient s'élargir aux nanotechnologies,²⁰ biomatériaux,²¹ matériaux absorbants les hautes énergies²² et dispositifs électro-optiques. Ces applications sont

actuellement inaccessibles avec des systèmes conventionnels polymérisant en chaîne tels que les dispersions polyacrylates ou poly(acétate de vinyle).

iv. Bien qu'un mécanisme de polymérisation thiol-ène par étapes diffère fortement d'un processus de croissance en chaîne – un radical thiyl s'additionne sur un groupe ène – les espèces actives restent des radicaux libres. L'eau est donc tolérée et peut jouer son rôle de solvant peu coûteux et respectueux de l'environnement. En revanche, une polymérisation par étapes conventionnelle n'est pas radicalaire, et implique des précurseurs pouvant soit être sensibles à l'eau (polyuréthane) ou ayant l'eau comme sous-produit (polyester) ce qui conduit à des problèmes d'équilibre réactionnel. Bien que leur mise en œuvre en milieu aqueux dispersé se soit avérée réalisable,²³⁻²⁴ des conditions particulières sont nécessaires pour éviter des rendements médiocres et des faibles masses molaires.

Nous reportons ici pour la première fois la préparation de latex de poly(thioéther ester) par un procédé photopolymérisation thiol-ène en miniémulsion. Ces latex sont synthétisés dans l'eau, à température ambiante, et sans aucun solvant organique. Le choix d'utiliser ici la polymérisation en miniémulsion repose sur une nucléation localisée de façon prédominante dans les nanogouttelettes de monomère.²⁵⁻²⁶ En principe, l'absence de transfert de masse à travers la phase aqueuse est un élément clé pour maintenir un rapport 1: 1 en monomères thiol et ène à l'intérieur de la gouttelette et pour atteindre ainsi des conversions et des poids moléculaires élevés. De plus, les miniémulsions sont des dispersions colloïdales sensiblement plus divisées (50 à 500 nm) et moins polydisperses les macroémulsions classiques (de 0,1 à 20 µm). Le résultat est une émulsion moins diffusante qui permet de surmonter les contraintes liées à l'uniformité de la polymérisation en milieu trouble et épais.²⁷

1. Conditions expérimentales

1. Produits chimiques

Le dithiol d'éthylène glycol (EGDT, 98 %, TCI) et l'adipate de diallyle (DAA, 98 %, TCI) sont respectivement le précurseur thiol et ène principalement utilisés. Les autres monomères sont le phtalate de diallyle (DAP, 98 %, TCI), l'éther de divinylcyclohexyle (CHVE, 98 %, Aldrich), l'éther de divinyléthylène glycol (DEGDVE, 99 %, Aldrich), l'hexanedithiol (HDT, 96 %, Aldrich), le 3-mercaptopropionate de glycol (GDMP, 95 %, Bruno Bock). Leurs structures sont données dans le Tableau IV.1, ils sont utilisés sans purification préalable. L'hexadécane (HD, Aldrich) tient lieu de costabilisant. Le dodécyle sulfate de sodium (SDS, Aldrich) est utilisé comme agent tensioactif. Le diméthylsulfoxyde (DMSO, Aldrich) est employé comme solvant lors de la photopolymérisation en solution. Un photoamorceur radicalaire de type I, l'Irgacure 2959, (1-[4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one, I2959, BASF) permet de déclencher la polymérisation.

2. Préparation des miniémulsions thiol-ène

La phase organique est constituée de 4 g d'un mélange de monomères thiol-ène (EGDT: 1,78 g / DAA: 2,22 g, 1: 1 mole) mélangé avec 0,16 g de HD. La phase aqueuse est préparée séparément en dissolvant 0,14 g de SDS et 80 mg de I 2959 dans 16 g d'eau distillée; la concentration en agent tensioactif est de 3,5 % en masse par rapport au contenu en monomère, la concentration de photoamorceur est de 2 % en masse par rapport au contenu en monomère. Les deux phases sont ensuite mélangées ensemble et agitées magnétiquement pendant 10 min à 600 tours par minute. La dispersion grossière résultante est ensuite émulsionnée sous ultrasonification (Branson Sonifier 450 W/L) pendant 5 min à 90 % d'amplitude tout en maintenant l'agitation.

3. Photopolymérisation des miniémulsions thiol-ène

La photopolymérisation des miniémulsions est réalisée dans une cellule en quartz rectangulaire fermée (1 mm d'épaisseur pour un volume de 340 μ L) sans bullage d'azote et sans agitation. L'irradiation est réalisée sous la lumière polychromatique d'une lampe à mercure xénon moyenne pression à arc (Hg-Xe, Hamamatsu L8252, 200 W) couplée à un guide d'onde souple. La source est munie d'un miroir semi-elliptique (ou réflecteur) qui permet de focaliser le rayonnement et des minimiser ainsi les pertes de rayonnement. Dans cette étude, un réflecteur à 365 nm a été utilisé, ce qui améliore la réflexion à cette longueur d'onde. L'extrémité du guide optique est placée à une distance de 4,2 cm de l'échantillon et orientée sous un angle d'incidence de 90° au-dessus de l'échantillon. Dans la région spectrale comprise entre 250 et 600 nm, l'intensité du rayonnement de

lumière I est de 685 mW cm^{-2} . Ce système d'irradiation est utilisé pour réaliser l'analyse cinétique de la polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps (RT-FTIR).

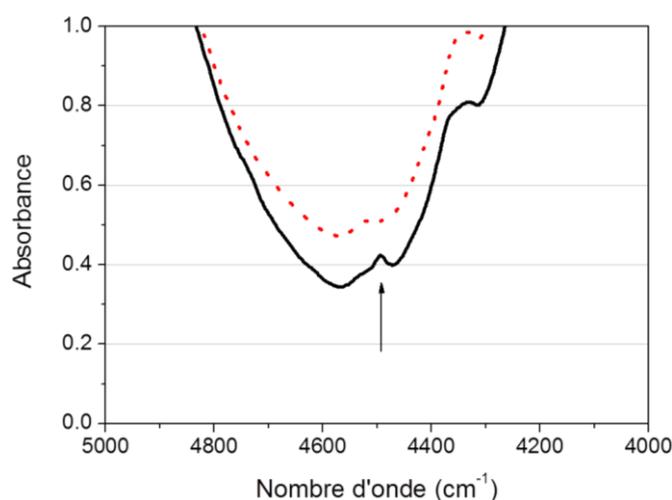
4. Méthodes de caractérisation

1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le diamètre moyen des gouttelettes (D_d) et des particules (D_p) sont mesurés par DLS en utilisant un spectrophotomètre Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument). Les miniémulsions de monomère ou les latex polymérisés sont dilués 125 fois dans de l'eau distillée puis filtrés avant la mesure.

2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps (RT-FTIR)

A l'instar des Chapitres II et III, les cinétiques de photopolymérisation sont suivies *in situ* dans une cuve spectroscopique (1 mm de trajet optique) tout au long de l'irradiation en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue dans le temps (RT-FTIR). Une bande résolue, spécifique aux groupes ène terminaux du DAA à 4484 cm^{-1} a été exploitée²⁸ pour évaluer le déroulement de la polymérisation (Les spectres avant et après polymérisation sont présentés sur la Figure IV.1).



**Figure IV.1. Spectre IR dans la région du proche infrarouge ($4000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$) d'une miniémulsion DAA-EGDT avant polymérisation (tracé noir) et après 5 min d'irradiation (tracé rouge). La bande d'absorption "ène" à 4484 cm^{-1} est indiquée par la flèche. Son aire diminue rapidement au cours de la photopolymérisation ce qui indique que la réaction de thiol-ène a lieu. L'irradiation est réalisée avec une lampe Hg-Xe, $I = 685 \text{ mW cm}^{-2}$.
 $C_{\text{monomère}} = 20 \%$ en masse, $D_d = 150 \text{ nm}$, épaisseur de la cellule = 1 mm.**

Dans le cadre des expériences menées en changeant la nature des monomères, le dispositif du Schéma III.1b. est utilisé. Une cellule en plastique (filtrant longueurs d'onde à 310 nm) de 1 cm de trajet optique a été employée. La conversion des fonctions ène est alors suivie par spectroscopie FTNIR après une irradiation de 30 min.

3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses moléculaires sont déterminées par SEC. La colonne de SEC est calibrée avec des étalons de polystyrène, ce qui implique que toutes les valeurs de masses molaires moyennes en nombre (M_n) soient considérées comme équivalents polystyrène.

4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton ^1H (400 MHz) et du carbone ^{13}C (100,6 MHz) sont obtenus respectivement dans le CDCl_3 et le DMSO-d_6 à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 400 à 295 K en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne.

5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Pour les expériences de DSC (DSC Q200 TA Instruments) effectuées sous atmosphère d'azote (50 mL/min), 8 mg du polymère obtenu sont placés dans un creuset en aluminium hermétique et chauffés à $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

6. Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA Q500 de TA Instruments) est effectuée sous atmosphère d'azote (20 mL / min). 9 mg du polymère sont placés dans un creuset d'aluminium ouvert et chauffés à partir des conditions ambiantes jusqu'à 1000°C à $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

2. Synthèse de nanolatex polysulfure

1. *La réaction thiol-ène en miniémulsion*

La synthèse, présentée sur le Schéma IV.2, débute par une miniémulsion comportant une quantité stœchiométrique en monomère dithiol et diène: l'EGDT et le DAA, ce dernier est connu pour ne pas homopolymériser suivant un mécanisme en chaîne.²⁹ Les deux composés se comportent comme des monomères AA et BB, où A et B représentent respectivement les fonctions réactives alcène et thiol. Comme les deux monomères sont difonctionnels, le transfert de chaîne séquentiel ou la propagation conduit à la formation d'un polymère linéaire (voir Schéma IV.1).

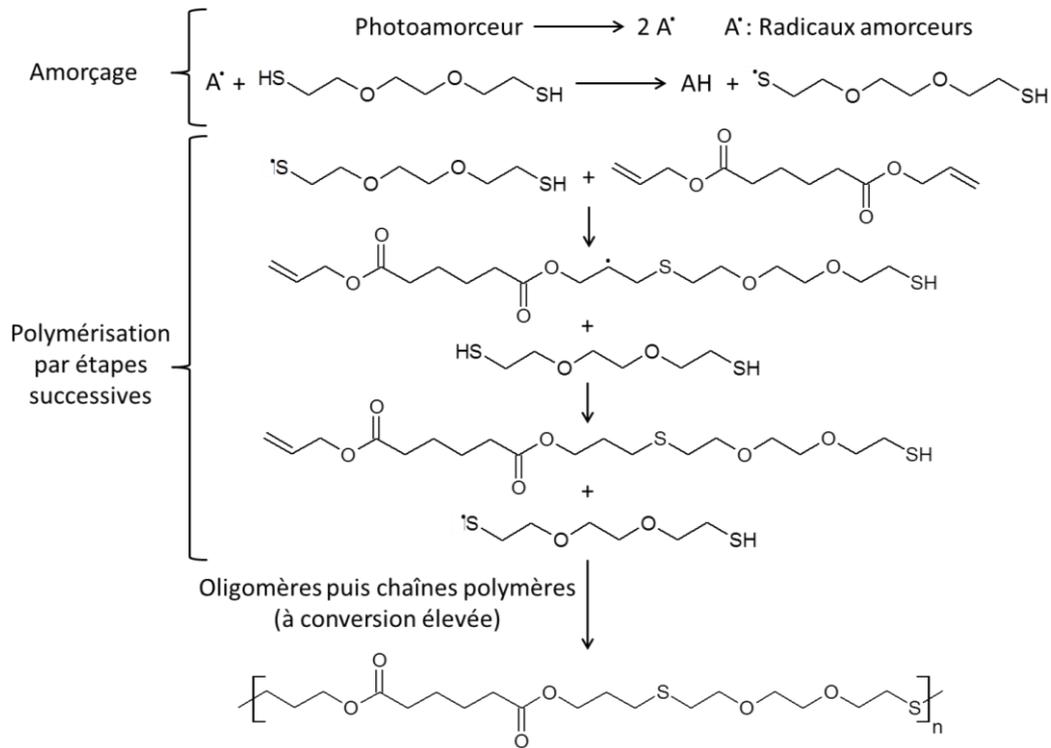


Schéma IV.1. Polymérisation thiol-ène photoinduite conduisant la formation d'un polymère linéaire.

L'hexadécane est ajouté au mélange de monomères en tant que costabilisant pour empêcher ou ralentir l'échange de masse entre les différentes gouttelettes d'huile (mûrissement d'Ostwald). Les miniémulsions thiol-ène (contenu en monomère de 20 % en masse) présentent un diamètre moyen de gouttelettes de 150 nm comme le montre la diffusion de lumière dynamique (DLS), tout en étant photolatentes et colloïdalement stables pendant plusieurs heures.

Chapitre IV: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polysulfure

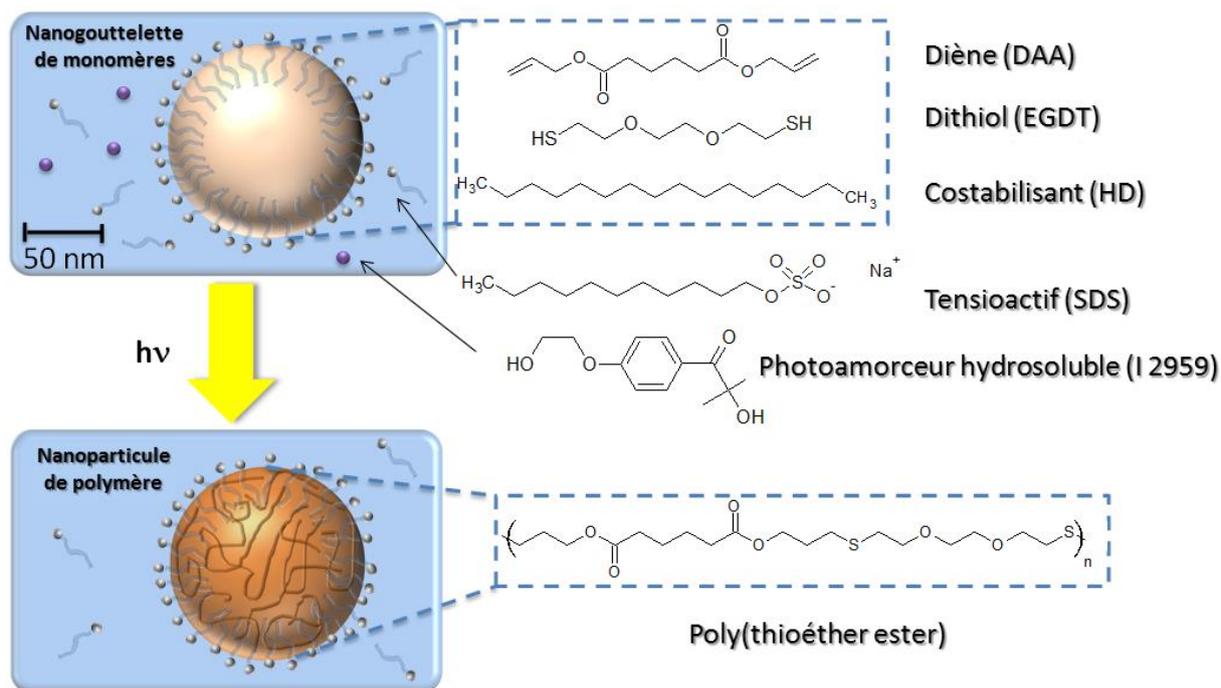


Schéma IV.2. Représentation schématique de la photopolymérisation d'une miniémulsion thiol-ène, avec un photoamorceur de type hydroxyacétophénone dissous dans la phase aqueuse. Irradiation réalisée avec une lampe Hg-Xe pendant 5 min, $I = 685 \text{ mW cm}^{-2}$. Contenu en monomère ($C_{\text{monomère}}$) = 20 % en masse.

En dépit de la pénétration limitée du rayonnement due à la diffusion, la courbe de conversion temporelle (Figure IV.2) montre une consommation très rapide des fonctions alcènes en moins de 2 s. Lorsque on ajoute un filtre bloquant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm, l'intensité lumineuse étant alors de 588 mW cm^{-2} , la polymérisation en miniémulsion est plus lente, et 4 s sont nécessaires pour atteindre la conversion totale: on s'affranchit alors de la capacité d'auto-amorçage de la liaison S-H qui présente une faible énergie de liaison.³⁰ Sans filtre et sans photoamorceur, on observe logiquement un ralentissement de la polymérisation, mais une consommation complète est néanmoins obtenue après 1 min d'exposition aux UV. En revanche, aucun polymère n'est obtenu sans photoamorceur et avec filtre ($\lambda > 300 \text{ nm}$) après 1 min, ce qui souligne l'importance des longueurs d'onde courtes d'excitation dans le mécanisme d'autoamorçage.

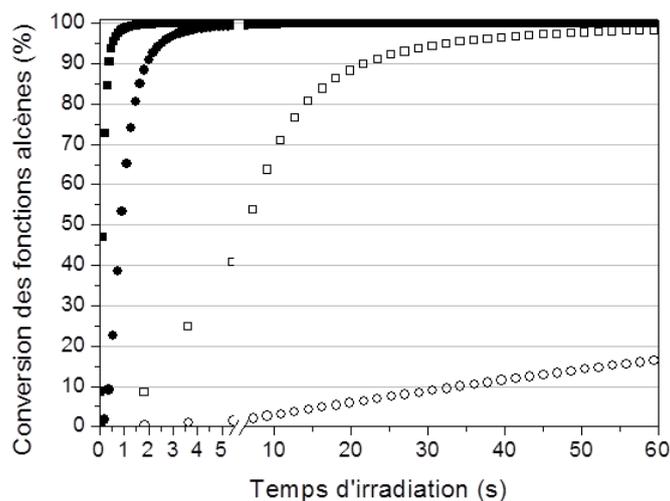


Figure IV.2. Profils de conversion en fonctions « ène » déterminés par RT-FTIR pour la photopolymérisation d'une miniémulsion EGDT-DAA : irradiation sans filtre (■, $I = 685 \text{ mW cm}^{-2}$) et avec un filtre passe bas $\lambda > 300 \text{ nm}$ (●, $I = 588 \text{ mW cm}^{-2}$). Les symboles pleins et ouverts désignent respectivement des miniémulsions avec ou sans I 2959 (2 % en masse). $C_{\text{monomère}} = 20 \%$ en masse, $D_d = 150 \text{ nm}$, épaisseur de la cellule = 1 mm.

Une autre caractéristique remarquable de ce système thiol-ène est que la vitesse de polymérisation en miniémulsion est encore plus élevée que lors d'une polymérisation en solution (DMSO) ou en masse (voir Figure IV.3). La photopolymérisation en masse présente un temps d'inhibition de 0,5 s, probablement en raison de l'effet de filtre interne exacerbé, résultant d'une concentration en photoamorceur importante (5 fois plus élevée que pour les autres systèmes) et de l'épaisseur de la couche de monomères (1 mm). Par rapport aux miniémulsions, on obtient une vitesse de polymérisation plus faible lorsque la polymérisation est réalisée en solution dans le DMSO. Ceci est peut être la conséquence de la présence de domaines cristallins (*vide supra*) et/ou de l'utilisation d'un solvant médiocre pour ce polymère, limitant dans les deux cas la diffusion de matière. En effet, la viscosité augmente au cours de la réaction de façon appréciable ce qui conduit à la formation d'un gel après quelques secondes d'irradiation. Il est évident que la nature du solvant organique peut affecter la polymérisation en agissant sur les caractéristiques de diffusion du système réactif. La vitesse de polymérisation élevée du système thiol-ène en miniémulsion peut résulter de la compartimentation des radicaux propageant réduisant ainsi les phénomènes de terminaison.

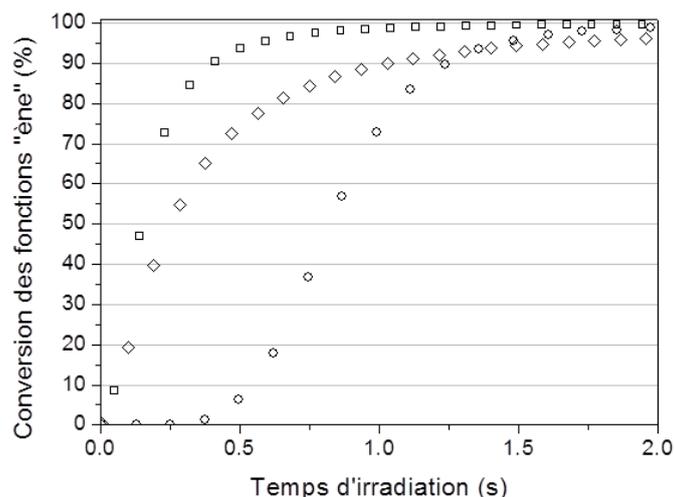


Figure IV.3. Profils de conversion lors la photopolymérisation du système EGDT-DAA en miniémulsion ($D_d = 150$ nm, $C_{\text{monomère}} = 20$ % massique, □), en solution dans le DMSO ($C_{\text{monomère}} = 20$ % massique, ◇) et en masse (○). Toutes les photopolymérisations sont réalisées dans une cellule spectroscopique de 1 mm d'épaisseur sous l'irradiation continue fournie par une lampe à arc Hg-Xe ($\lambda = 250$ à 600 nm, $I = 685$ mW cm⁻²).

En ce qui concerne la caractérisation colloïdale, la Figure IV.4 montre deux distributions en taille monomodales similaires entre la miniémulsion de monomères initiale ($D_d = 150$ nm) et le latex de poly(thioéther-ester) final ($D_p = 130$ nm). Afin d'avoir une idée plus précise du processus de nucléation, le rapport entre le nombre final des particules de latex et le nombre initial des gouttelettes de monomère a été estimé. La valeur obtenue de 1,4 semble montrer que la nucléation à l'intérieur des gouttelettes est prédominante, mais également que de nouvelles particules peuvent être générées dans la phase aqueuse (par nucléation homogène). Ceci résulte vraisemblablement de la solubilité élevée de l'EGDT dans l'eau (15 g L⁻¹ à 25 °C). Toutefois, cette dernière ne semble pas gêner le déroulement de la réaction, ce qui démontre que les molécules de monomère peuvent facilement diffuser à travers la phase aqueuse vers les sites réactifs. Enfin, pour prouver la faisabilité de ce procédé de polymérisation à une échelle plus importante, une photopolymérisation thiol-ène similaire a été réalisée dans un photoréacteur de 150 mL de type immersion à température ambiante. Malgré des conditions d'irradiation différentes ($I = 62$ mW cm⁻²), une conversion complète a été atteinte en moins de 10 min sans variation significative de la taille de particules finales, ce qui est un résultat très prometteur.

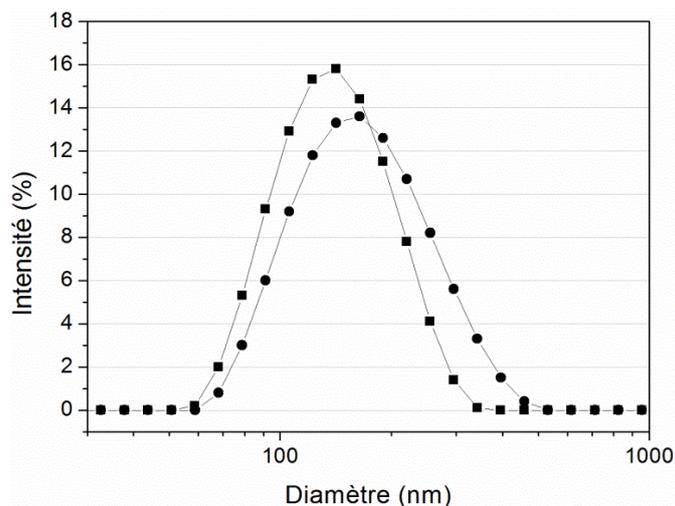


Figure IV.4. Distribution en taille de gouttelettes et de particules (données de DLS) pour des miniémulsions thiol-ène EGDT-DAA avant (■) et après (●) irradiation.

2. Caractéristiques du polysulfure obtenu

Le latex polysulfure forme un film élastomérique transparent après évaporation de l'eau, qui ne peut pas être dissous dans la plupart des solvants classiques à température ambiante. Ce comportement s'explique grâce à l'analyse en DSC des échantillons de poly(thioéther-ester) formé (Figure IV.5a). Cette analyse montre, en plus d'une température de transition vitreuse (T_g) faible de -63°C , un comportement semi-cristallin indiqué par un pic endothermique de fusion à 18°C (T_m) et un pic exothermique de recristallisation à 6°C (degré de cristallinité = 55 %). Une analyse TGA supplémentaire a montré que le polymère était stable thermiquement jusqu'à 180 à 200 ° C sous atmosphère d'azote (Figure IV.5b).

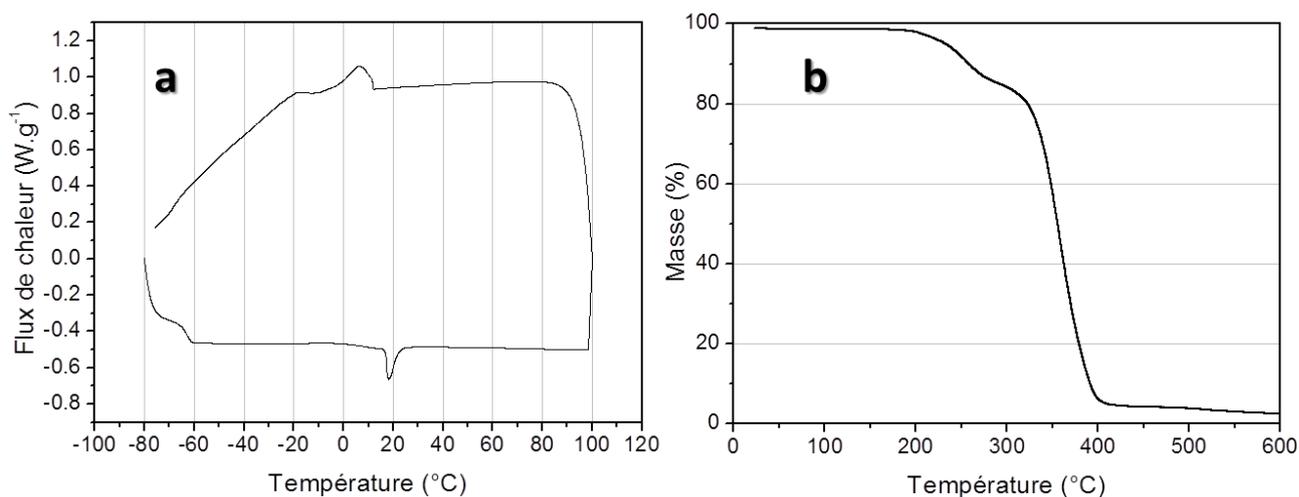


Figure IV.5. (a) Thermogramme DSC (a) et TGA (b) du poly (thioéther-ester). Deux réactions de dégradation consécutives sont observées. La première transition à 200°C est attribuée à la décomposition des liaisons C-S tandis que celle qui se produit à une température plus élevée (300°C) peut être liée à la dégradation des liaisons C-C et C-O.

Le résultat le plus remarquable reste la cristallinité du polymère obtenu, qui explique l'insolubilité du film et l'absence de ramification. L'ordre et la cristallisation des chaînes de polymère s'explique à la fois par la linéarité, la régularité structurelle et la présence de forces d'attractions intermoléculaires impliquant les groupes thioéther et des groupes fonctionnels ester. On notera que très peu de dispersions de polymères obtenues par polymérisation radicalaire en chaîne forment des films ayant une teneur élevée en régions cristallines. Les latex de copolymères de poly(chlorure de vinylidène) utilisés comme revêtements barrière dans l'emballage, sont une exception notable. Bien que le point de fusion bas de notre polymère polysulfure limite son utilisation, la rigidité de la chaîne pourrait être significativement améliorée par l'utilisation de monomères thiol-ène porteurs de groupement aromatique ou amide. Cela pourrait ouvrir la voie à une gamme de résines ou de revêtements polysulfure répondant aux exigences de l'industrie chimique à savoir une résistance aux milieux extrêmes, une imperméabilité et une durée de vie prolongée. Ces aspects concernant les relations structure-propriétés pourraient être examinés plus en détails à l'avenir. Ici, seul l'effet de la cristallinité sur la stabilité hydrolytique du latex de poly(thioéther-ester) a été évaluée. La dilution à différentes concentrations en H^+Cl^- (aq) (pH = 2) ou Na^+OH^- (aq) (pH = 12) n'entraîne pas de variation de la turbidité (en spectroscopie UV-Visible) ou de la distribution en taille des particules (DLS) après plus d'1 mois. Malgré la présence de nombreuses fonctions ester dans le squelette du polymère, les particules ne montrent pas de signe de dissolution ou de déstabilisation colloïdale en milieu acide et basique. Ce résultat confirme le rôle de la cristallinité comme barrière efficace à la pénétration de l'eau à l'intérieur des particules. A titre de comparaison, la littérature rapporte un certain nombre de polymères thioéther-ester amorphes sous forme de films³¹ ou de particules³² beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse, malgré leur structure réticulée. En effet, la coupure progressive des fonctions esters de nanoparticules polyester biocompatibles est un phénomène largement utilisé pour la libération contrôlée de principes actifs ou de médicaments.

La structure finale du poly(thioéther-ester) a également été étudiée par RMN. Les spectres de ^1H -RMN des deux monomères et du polymère sont présentés dans la Figure IV.6 ainsi que le spectre ^{13}C -RMN sur la Figure IV.7. Contrairement aux précurseurs, le polymère n'est pas facilement soluble dans le CDCl_3 , mais un gel solide se forme après 24 h, permettant une caractérisation par RMN.

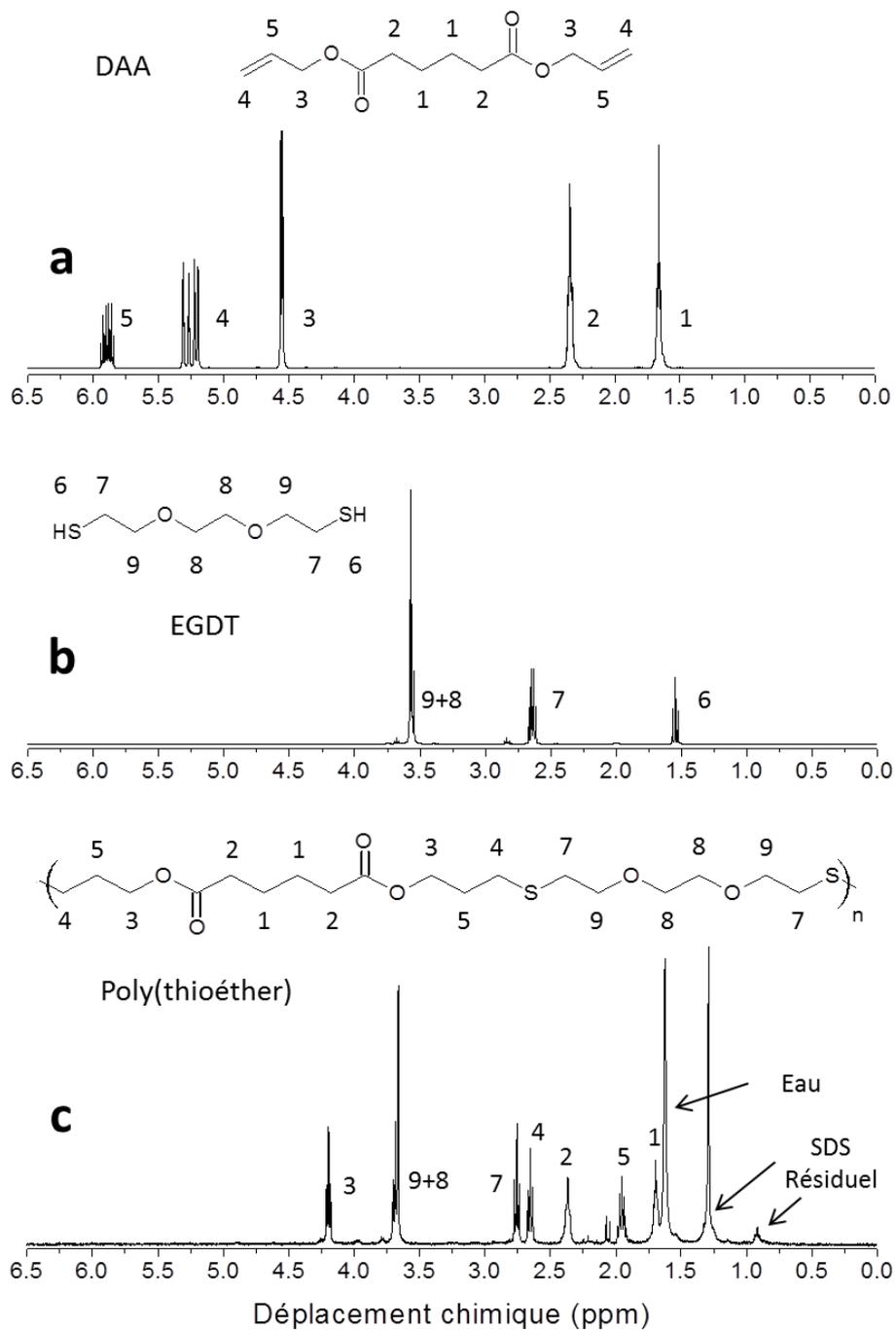


Figure IV.6. Spectres ¹H-RMN: (a) diène DAA, (b) dithiol EGDT et (c) poly(thioéther-ester) formé par photopolymérisation thiol-ène en miniémulsion (CDCl₃, 400 MHz). δ_H (en ppm): 4,16 (t, 2H, J = 6,4 Hz, H_{3c}), 3,65 (t, 2H, J = 6,8 Hz, H_{8c}), 3,62 (s, 2H, H_{9c}), 2,72 (t, 2H, J = 6,9 Hz, H_{7c}), 2,61 (t, 2H, J = 7,2 Hz, H_{4c}), 2,33 (pseudo t, 2H, H_{2c}), 1,91 (q, 2H, J = 6,7 Hz, H_{5c}), 1,65 (pseudo q, 2H, H_{1c}).

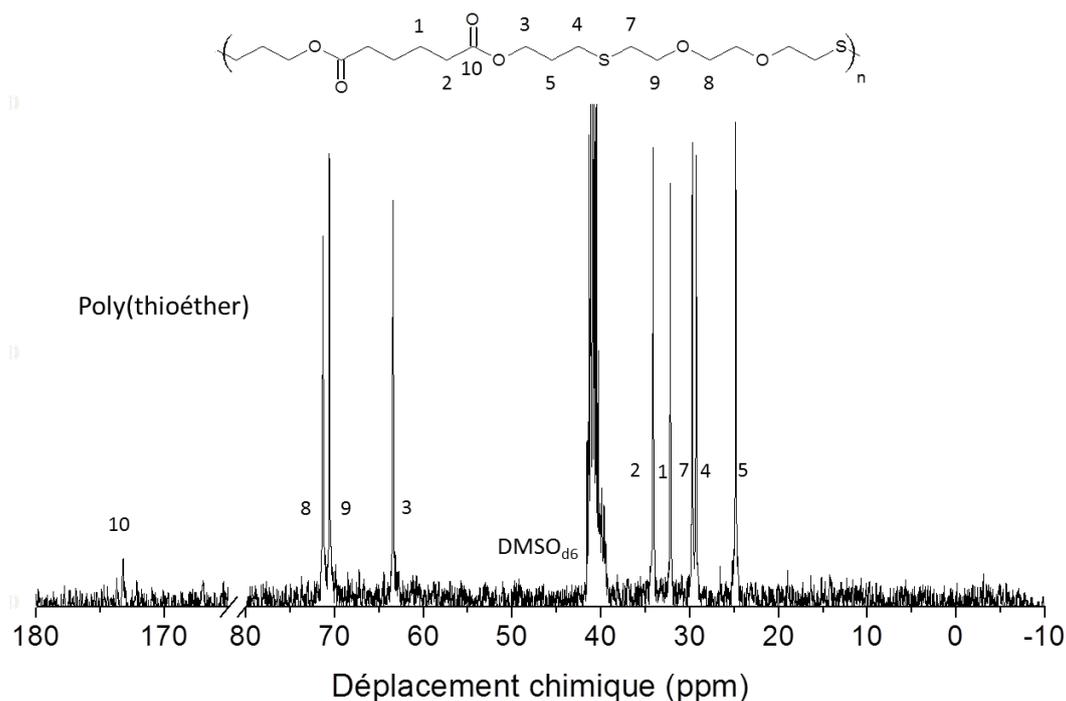


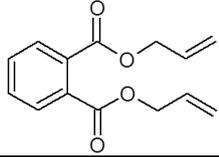
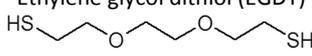
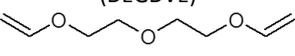
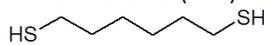
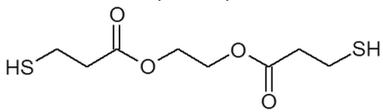
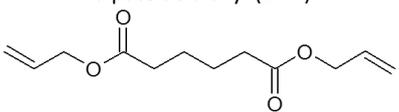
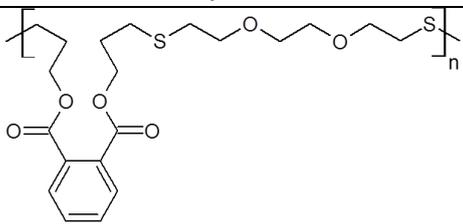
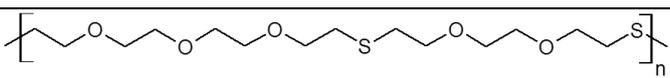
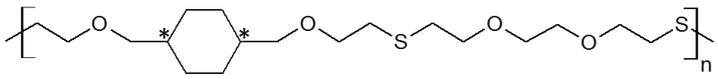
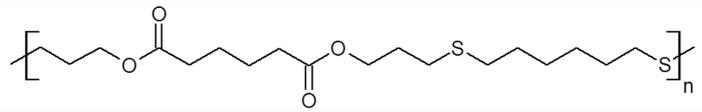
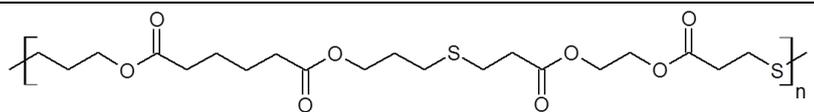
Figure IV.7. Spectre ^{13}C -RMN du poly(thioéther-ester) (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ_c en ppm : 173,3 (s, C_{10}), 71,3 (t, C_8), 70,6 (t, C_9), 63,4 (t, C_3), 3,2 (t, C_2), 32,2 (t, C_1), 29,7 (t, C_7), 29,3 (t, C_4), 24,8 (t, C_5).

Les résonances typiques de protons thiols de l'EGDT (H_{6b} à 1,65 ppm) et les signaux de protons éthyléniques du DAA (H_{4a} et H_{5a} respectivement à 5,25 ppm et 5,90 ppm) disparaissent complètement lors de la polymérisation, ce qui suggère une réaction thiol-ène complète. La formation de multiples liaisons thioéther -C-S- est également accompagnée par l'apparition de deux nouvelles résonances attribuées aux protons aliphatiques (H_{4c} et H_{5c} respectivement à 2,72 ppm et 1,91 ppm) provenant de la cascade d'additions thiol sur les liaisons C=C. Pour compléter l'étude du polysulfure, la fraction de chaînes (amorphes) pouvant être dissoutes dans le THF a été caractérisée par SEC. Les masses molaires ont ainsi pu être déterminées et se situent entre 14 et 23 kDa avec un indice de polydispersité de 2,5.

3. Diversité des monomères

La réaction de polymérisation par voie thiol-ène procédant selon un mécanisme par étapes, elle permet la mise en œuvre d'une large gamme de monomères de type AA et BB différents. Dans cette partie, plusieurs miniémulsions thiol-ène ont été photopolymérisées en changeant, selon le cas, le type de dithiol ou de diène tout en conservant une stœchiométrie 1:1 mole. Le Tableau IV.1 résume l'ensemble de ces essais impliquant différents couples dithiol/diène ainsi que les structures polysulfures obtenus.

Tableau IV.1 Structures des dithiols, diènes, et polysulfures obtenus après photopolymérisation en miniémulsion.

Diène	Entrée	Dithiol	Entrée
Phtalate de diallyle (DAP) 	E1	Ethylène glycol dithiol (EGDT) 	T1
Ether de divinyl-diéthylène-glycol (DEGDVE) 	E2	Hexanedithiol (HDT) 	T2
Ether de divinylcyclohexyle (CHVE) 	E3	Di(3-mercaptopropionate) de glycol (GDMP) 	T3
Adipate de diallyl (DAA) 	E4		
Réaction	Polysulfure		
E1-T1			
E2-T1			
E3-T1			
E4-T2			
E4-T3			

Chapitre IV: Photopolymérisation radicalaire en miniémulsion : Synthèse de nanolatex polysulfure

Les différents latex obtenus ont été caractérisés par FTNIR et DLS. La conversion finale (après 30 min d'irradiation ainsi que les tailles de gouttelettes et de particules sont indiquées dans le Tableau IV.2 ci-après.

Tableau IV.2. Données colloïdales et conversions finales des latex polysulfures photopolymérisés en miniémulsion.

Réaction	D _a (nm)	D _p (nm)	Conversion après 30 min (FTNIR à 4484 cm ⁻¹)
E1-T1	160±5	153±5	100
E2-T1	221±5	248±5	56
E3-T1	330±5	395±5	91
E4-T2	179±5	150±5	90
E4-T3	247±5	267±5	100

Le suivi infrarouge et l'obtention de matériaux secs par précipitation montrent que la photopolymérisation a bien lieu. Cependant tous les couples ne permettent pas d'obtenir des conversions totales. Les différences de réactivité entre les éthers de divinyle (E2 et E3) et les diallyles (E1) avec les thiols peuvent expliquer cette disparité.^{20,33} La solubilité des différents monomères dans la phase aqueuse est un autre paramètre à prendre en compte pour ce type de polymérisation par étapes mettant en jeu deux monomères aux solubilités souvent différentes. Ainsi, certains systèmes donnent naissance à des tailles de gouttelettes et de particules élevées. Dans le cas des réactions E4-T2 et E4-T3, l'hexanedithiol étant moins soluble dans l'eau que le GDMP, le transfert de ce monomère à travers la phase aqueuse est sans doute limité, on obtient ainsi des tailles de gouttelettes et de particules nettement moins importantes. Ces expériences préliminaires montrent la facilité de mise en œuvre et la réactivité importante des réactions de type « thiol-ène » ce qui confirme le potentiel de ce type de polymérisation en milieu dispersé. Dans un second temps, une caractérisation plus détaillée des polymères obtenus devra être envisagée : au niveau des structures afin de confirmer l'addition thiol-ène (RMN), des caractéristiques thermiques (DSC, TGA) et de la cristallinité des polymères obtenus (DRX, microscopie en lumière polarisée).

CONCLUSION

La photopolymérisation thiol-ène en miniémulsion a été réalisée avec succès et a fourni une nouvelle voie de synthèse facile et respectueuse de l'environnement vers des nanolatex poly (thioéther-ester). Bien que l'atténuation de la lumière représente généralement un défi pour la polymérisation radicalaire en milieu hétérogène, l'addition très efficace des radicaux thiyls sur les monomères insaturés a conduit à une photopolymérisation ultrarapide à température ambiante. Cette caractéristique suggère que ce type de polymérisation radicalaire par étape pourrait se prêter à une synthèse dans des réacteurs continus, au lieu de réacteurs batch. Du point de vue des propriétés du film, la photopolymérisation a favorisé la formation de chaînes linéaires ordonnées ce qui a influencé fortement la résistance chimique et les propriétés mécaniques des films. Les polymères semi-cristallins sont généralement plus durs, plus rigides et plus résistants aux solvants que leurs homologues amorphes, ce qui apporte une valeur ajoutée aux films produits à partir d'un mécanisme par étapes. En outre, des structures comportant un degré d'ordre élevé seraient hautement souhaitables pour renforcer l'intérêt des matériaux thiol-ène qui sont la plupart du temps caractérisés par des valeurs de T_g trop basses. Plusieurs autres aspects de la chimie thiol-ène chimie en milieu dispersé restent cependant encore à explorer comme la fonctionnalisation de nanoparticules et l'étude de différents précurseurs. Cette dernière permettrait de combiner des blocs dithiol et diène sur-mesure afin d'obtenir des films aux propriétés adaptées. Cette nouvelle gamme de latex polysulfure pourrait concurrencer les dispersions polymères conventionnelles produites par un mécanisme en chaîne.

RÉFÉRENCES

- (1) Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1355-1387.
- (2) Lowe, A. B., *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17-36.
- (3) Magenau, A. J. D.; Chan, J. W.; Hoyle, C. E.; Storey, R. F., *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 831-833.
- (4) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540-1573.
- (5) Killops, K. L.; Campos, L. M.; Hawker, C. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5062-5064.
- (6) Shree Varaprasad, N. S.; Venkatesh, P.; Ramakrishnan, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, DOI: 10.1002/app.40248.
- (7) van Herk, A. M., *In Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*, 2nd ed.; Wiley: New York, 2013.
- (8) van Berkel, K. Y.; Hawker, C. J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1594-1606.
- (9) van Berkel, K. Y.; Piekarski, A. M.; Kierstead, P. H.; Pressly, E. D.; Ray, P. C.; Hawker, C. J., *Macromolecules* **2009**, *42*, 1425-1427.
- (10) Goldmann, A. S.; Walther, A.; Nebhani, L.; Joso, R.; Ernst, D.; Loos, K.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L.; Müller, A. H. E., *Macromolecules* **2009**, *42*, 3707-3714.
- (11) Korthals, B.; Morant-Miñana, M. C.; Schmid, M.; Mecking, S., *Macromolecules* **2010**, *43*, 8071-8078.
- (12) Gu, W.; Chen, G.; Stenzel, M. H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5550-5556.
- (13) Zou, J.; Hew, C. C.; Themistou, E.; Li, Y.; Chen, C.; Alexandridis, P.; Cheng, C., *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4274-4277.
- (14) Liu, D.; Yu, B.; Jiang, X.; Yin, J., *Langmuir* **2013**, *29*, 5307-5314.
- (15) van der Ende, A. E.; Harrell, J.; Sathiyakumar, V.; Meschievitz, M.; Katz, J.; Adcock, K.; Harth, E., *Macromolecules* **2010**, *43*, 5665-5671.
- (16) Durham, O. Z.; Krishnan, S.; Shipp, D. A., *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1134-1137.
- (17) Durham, O. Z.; Shipp, D. A., *Polymer* **2014**, *55*, 1674-1680.
- (18) Tan, J.; Li, C.; Zhou, J.; Yin, C.; Zhang, B.; Gu, J.; Zhang, Q., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13334-13339.
- (19) Prasath, R. A.; Gokmen, M. T.; Espeel, P.; Du Prez, F. E., *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 685-692.
- (20) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301-5338.
- (21) Nuttelman, C. R.; Rice, M. A.; Rydholm, A. E.; Salinas, C. N.; Shah, D. N.; Anseth, K. S., *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 167-179.
- (22) Reddy, S. K.; Cramer, N. B.; Cross, T.; Raj, R.; Bowman, C. N., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4257-4261.
- (23) Barrère, M.; Landfester, K., *Macromolecules* **2003**, *36*, 5119-5125.
- (24) Barrère, M.; Landfester, K., *Polymer* **2003**, *44*, 2833-2841.
- (25) Asua, J. M., *Prog. Polym. Sci.* **2014**.
- (26) Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., *Langmuir* **2001**, *17*, 908-918.
- (27) Jasinski, F.; Lobry, E.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Criqui, A., *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1669-1676.
- (28) Workman, J.; Weyer, L., *Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy*. CRC Press: **2007**; p 346.
- (29) Odian, G., *In Principle of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York 2004.
- (30) Cramer, N. B.; Scott, J. P.; Bowman, C. N., *Macromolecules* **2002**, *35*, 5361-5365.
- (31) Rydholm, A. E.; Reddy, S. K.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N., *Polymer* **2007**, *48*, 4589-4600.
- (32) Wang, C.; Podgorski, M.; Bowman, C. N., *Mater. Horiz.* **2014**, DOI: 10.1039/C4MH00082J.
- (33) Northrop, B. H.; Coffey, R. N., *JACS* **2012**, *134*, 13804-13817.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce manuscrit, les problématiques et potentialités de la photopolymérisation radicalaire en miniémulsion ont été discutées, en partant de l'étude des propriétés optiques des miniémulsions de monomère jusqu'à la synthèse de nouvelles nanoparticules polysulfures semi-cristallines par réaction thiol-ène. En premier lieu, l'interaction entre les propriétés optiques de miniémulsion et l'efficacité de photopolymérisation a été en partie clarifiée, et ce malgré la complexité de l'approche.¹⁻² Nous avons notamment réussi à établir le rôle majeur de la diffusion optique sur les cinétique de photopolymérisation de nanogouttelettes acrylates, tandis que l'absorption s'est révélée jouer un rôle de moindre importance. Que ce soit en milieu dilué ou concentré (modèle K-M), la diffusion de la lumière est atténuée lorsque la taille de gouttelettes diminue. La conséquence immédiate est une amélioration significative de la pénétration de la lumière permettant une accélération de la cinétique de polymérisation. Néanmoins cette conclusion doit être pondérée car l'effet de compartimentage de la polymérisation ne peut être dissocié des effets optiques. On notera qu'en milieu concentré (contenu en solide de 30 % massique), au-delà de 150 nm, la diffusion atteint un palier et devient indépendante de la taille des gouttelettes.

La chute de l'absorbance, observée en utilisant la spectroscopie UV-Visible, tout au long de l'irradiation pour des miniémulsions acrylates de faible taille (40 nm) a mis en évidence un mécanisme de polymérisation par diffusion de monomère des gouttelettes non nucléées vers des particules en croissance. Cette analyse non invasive (aucune dilution n'a été nécessaire) présente un intérêt évident pour l'étude du mécanisme de nucléation.

Nous avons ensuite démontré que la photopolymérisation peut être réalisée en utilisant le caractère auto-amorçant des acrylates sous irradiation UV ($\lambda < 300$ nm).³ Ce type d'amorçage photochimique a permis d'éviter l'emploi de photoamorceur limitant ainsi les risques liés à leur présence résiduelle dans le matériau final. Les photopolymérisations ont été réalisées dans un microréacteur modèle (cuve spectroscopique de 0,1 à 1 mm d'épaisseur). La variation de plusieurs paramètres expérimentaux nous a permis d'identifier des paramètres clés influençant les cinétiques de polymérisation tels que la taille des gouttelettes, corroborant ainsi les résultats de l'étude optique. Les longueurs d'onde d'irradiation et le chemin optique jouent un rôle tout aussi déterminant ; le décalage vers des longueurs d'onde courtes et la diminution de l'épaisseur de l'échantillon accélèrent à la fois la création de radicaux amorceurs et le nombre d'entités nucléées. La versatilité du procédé a été démontrée en polymérisant rapidement (conversion totale moins de 20 min) une large gamme de monomère acrylates, méthacrylates et acétate de vinyle. En ce qui concerne le mécanisme d'auto-amorçage, nous avons pu prouver les espèces amorçantes provenaient vraisemblablement d'un biradical pouvant arracher ou

transférer un hydrogène sur des molécules de monomère et former des monoradicaux. Par le biais de ce mécanisme atypique, la génération de radicaux est cependant constante tout au long de la polymérisation ce qui impacte par ailleurs les caractéristiques des copolymères formés : l'indice de polymolécularité tend à augmenter et les masses molaires à diminuer par rapport à un processus photoamorcé conventionnel. Ces photopolymérisations ont été également réalisées dans un photoréacteur annulaire à immersion et montrent les mêmes évolutions en fonction de la taille de gouttelettes que lors des expériences en cuve spectroscopique non agitées. A titre d'exemple, une conversion totale est atteinte en 1 h pour des tailles de gouttelettes de 60 nm et un contenu en solide de 30 % en masse.

Puisque l'auto-amorçage photoinduit génère rapidement une grande quantité de chaînes en croissance au sein des gouttelettes, dont la concentration élevée alliée à l'insolubilité, permet de fortement limiter le mûrissement d'Ostwald, nous avons pu envisager la photopolymérisation de miniémulsion en éliminant l'ajout d'un costabilisant.⁴ L'auto-amorçage photochimique a pu également être mis à profit pour former des nanolatex sans tensioactif via une photopolymérisation en miniémulsion stabilisée par effet Pickering. En effet, l'argile de type Laponite adsorbée à la surface des gouttelettes est transparente aux rayonnements UV jusqu'à 200 nm.

Enfin, la nature du procédé en miniémulsion nous a permis de produire des nanolatex de polysulfure par photopolymérisation thiol-ène.⁵ Ces systèmes dispersés ont la particularité de réagir extrêmement rapidement (conversion totale après 2 s d'irradiation dans des microréacteurs de 1 mm d'épaisseur), malgré des tailles de gouttelettes supérieures à 100 nm. La réactivité des monomères et le mécanisme différent de polymérisation déterminent ainsi les cinétiques de polymérisation en miniémulsion, bien plus que le caractère diffusant du milieu. De plus, les films obtenus montrent une proportion importante de chaînes cristallines (55%) ce qui les rend très résistants aux solvants organiques. Ces polymères pourraient constituer des matériaux barrières intéressants dans les domaines de l'étanchéité ou l'imperméabilité.

Cette thèse a permis de répondre à certaines questions, et en a fait surgir de nombreuses autres. Cela prouve le potentiel de cette thématique dans le contexte de recherche appliquée actuelle, orienté vers l'élaboration de matériaux innovants et l'intensification des procédés de polymérisation. Parmi les ouvertures qu'offre ce sujet, on pourrait distinguer plusieurs pistes.

- L'amélioration du procédé à une échelle industrielle pourrait passer par la mise en place de modèles (optique/cinétique/thermodynamique) afin de prédire plus précisément les propriétés des latex obtenus (taille de particules, vitesses de polymérisation, masses molaires)

en fonction de différents paramètres initiaux. Dans ce but, l'obtention de valeurs précises des coefficients d'absorption et de diffusion pourrait être réalisée en utilisant un modèle optique à n-flux au lieu de 2. Ces coefficients pourraient être alors réinjecter dans un modèle cinétique et/ou thermodynamique.

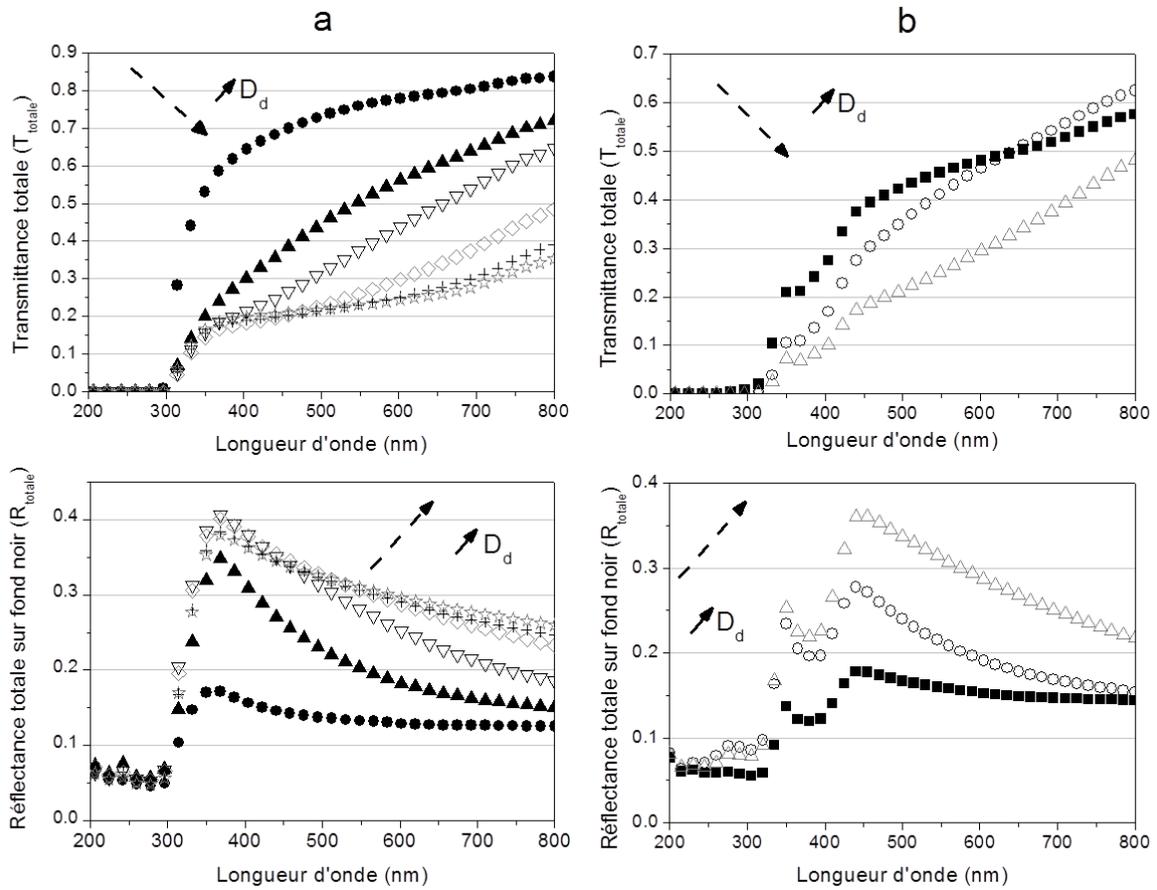
- Les expériences réalisées au cours de cette thèse ont montré l'intérêt des chemins optiques faibles et d'une viscosité optimisée en photopolymérisation en miniémulsion. Ces résultats nous ont encouragés à mettre en œuvre des procédés continus au sein d'un microphotoréacteur⁶⁻⁷ et d'un macrophotoréacteur tubulaire. Ces systèmes se montrent adaptés à la synthèse de latex de spécialités tout en utilisant des sources d'irradiation peu énergivores comme les diodes électroluminescentes ou les tubes néons fluorescents.
- L'aspect photochimique de la photopolymérisation en miniémulsion, à travers le mécanisme auto-amorçage reste à approfondir. L'identification directe des radicaux primaires amorceurs par cryo-RPE (sans utiliser de spin trap) et en réalisant des expériences en photolyse éclair permettrait d'accéder à leur durée de vie et par ce biais à la structure finales des polymères obtenus, explicitant ainsi l'impact de l'auto-amorçage sur les masses molaires.
- Suite aux travaux amorcés, il reste également à caractériser de manière approfondie les films obtenus après coalescence des latex. Il serait en effet intéressant d'évaluer l'impact des constituants tels que le photoamorceur, le costabilisant ou le tensioactif sur les propriétés finales des films.
- Dans le même contexte, la photopolymérisation thiol-ène en miniémulsion a montré son potentiel pour former des matériaux innovants. Les poly(thioéther) obtenus possèdent une cristallinité élevée. Néanmoins, les températures de transition vitreuse et de fusion de ces polymères sont basses. Une des possibilités pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de ces films polysulfures serait de modifier la nature des blocs AA et BB en incorporant par exemple dans les chaînes des groupes fonctionnels augmentant la rigidité des chaînes (groupes aromatiques ou amides).

RÉFÉRENCES

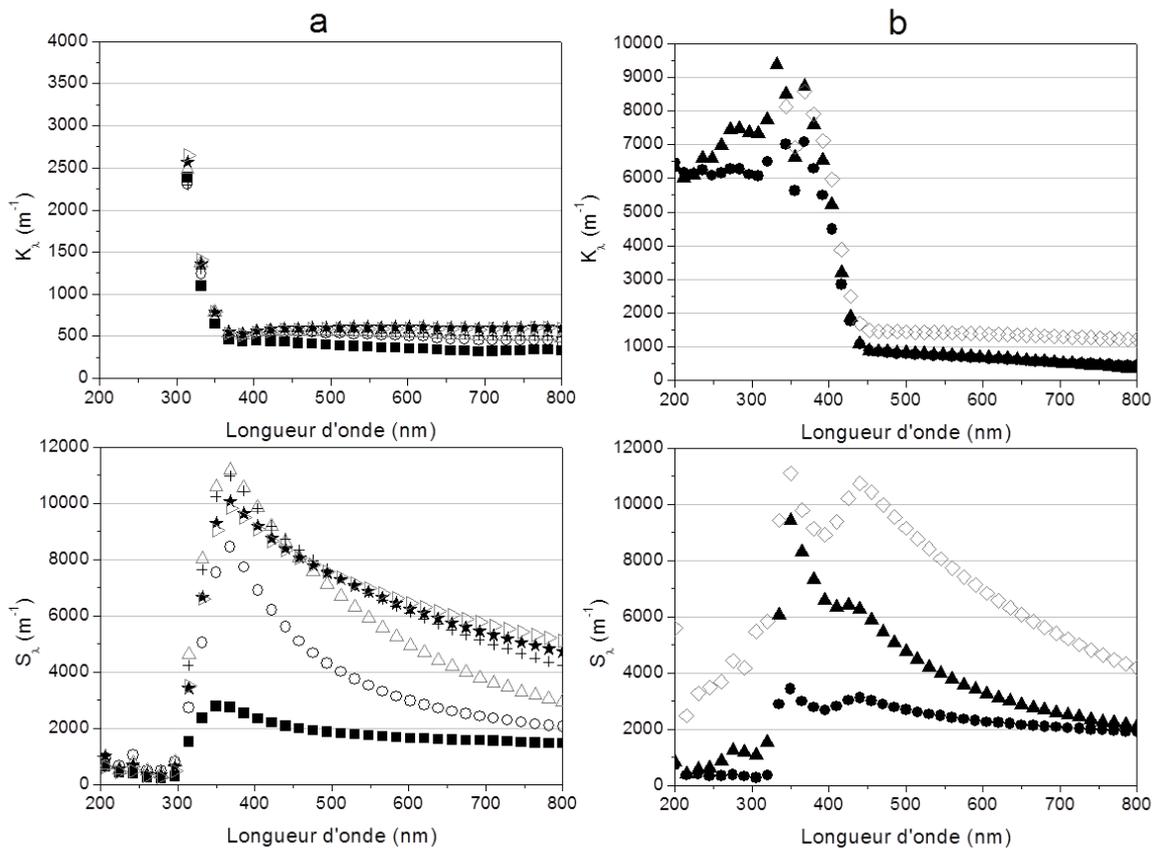
- (1) Jasinski, F.; Lobry, E.; Chemtob, A.; Croutxé-Barghorn, C.; Criqui, A., *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1669-1676.
- (2) Lobry, E.; Jasinski, F.; Penconi, M.; Chemtob, A.; Ley, C.; Croutxé-Barghorn, C.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; Criqui, A., *Macrom. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1201-1211.

- (3) Jasinski, F.; Lobry, E.; Lefevre, L.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Allonas, X.; Criqui, A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1843-1853.
- (4) Jasinski, F.; Lobry, E.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Vidal, L.; Josien, L.; Brendlé, J.; Criqui, A., *Colloid. Polym. Sci.* **2014**, DOI: 10.1007/s00396-014-3355-0
- (5) Jasinski, F.; Lobry, E.; Tarablsi, B.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Le Nouen, D.; Criqui, A., *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 958-962.
- (6) Lobry, E.; Jasinski, F.; Penconi, M.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; Criqui, A., *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43756-43759.
- (7) Lobry, E.; Jasinski, F.; Penconi, M.; Chemtob, A.; Croutxe-Barghorn, C.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; Criqui, A., *Green Process. Synth.*, DOI: 10.1515/gps-2014-0051

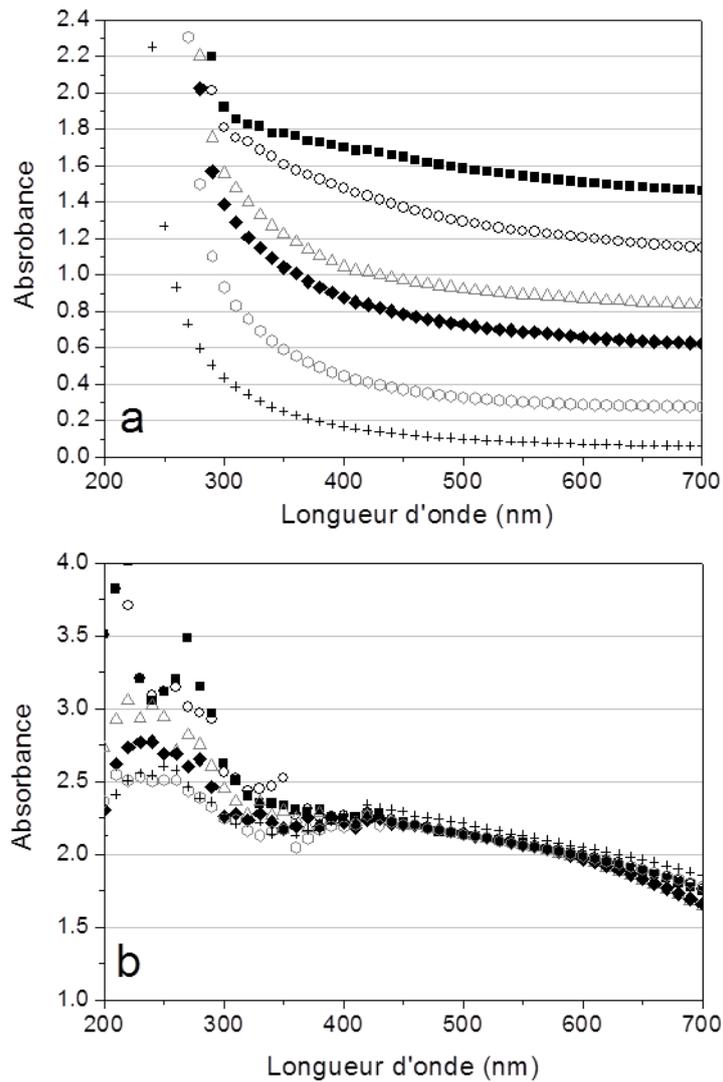
ANNEXES



Annexe I.1. Transmittance totale et de la réflectance totale d'une série de miniémulsions d'acrylates contenant un photoamorceur de solubilité distincte. (a) PA-1 hydrosoluble: 50 nm (●), 70 nm (▲), 115 nm (▽), 165 nm (◇), 210 nm (+), 300 nm (☆); (b) PA-2 oléosoluble: 60 nm (■), 100 nm (○), 140 nm (△).



Annexe I.2. Coefficients d'absorption (K_λ) et de diffusion (S_λ) en fonction de la longueur d'onde pour des miniémulsions d'acrylates contenant deux types de photoamorceur. (a) PA-1 hydrosoluble: 50 nm (■), 70 nm (○), 115 nm (△), 165 nm (+), 210 nm (★), 300 nm (▷); (b) PA-2 oléosoluble: 60 nm (●), 100 nm (▲), 140 nm (◇).



Annexe I.3. Absorbance au cours de l'exposition aux UV de deux miniémulsions présentant différents diamètres moyens: (a) $D_d = 40$ nm à $t = 0$ s (■), $t = 90$ s (○), $t = 390$ s (△), $t = 810$ s (◆), $t = 1350$ s (☆), $t = 1950$ s (+) et (b) $D_d = 115$ nm à $t = 0$ s (■), $t = 40$ s (○), $t = 50$ s (△), $t = 60$ s (◆), $t = 70$ s (☆), $t = 140$ s (+), $C_{monomère} = 30$ % en masse, épaisseur de la cellule = 1 mm.