



**HAL**  
open science

# Valorisation des nanocristaux de cellulose : synthèse de matériaux hybrides à partir d'émulsions de Pickering polymérisées

Hanaé Dupont

► **To cite this version:**

Hanaé Dupont. Valorisation des nanocristaux de cellulose : synthèse de matériaux hybrides à partir d'émulsions de Pickering polymérisées. Polymères. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0347 . tel-03634403

**HAL Id: tel-03634403**

**<https://theses.hal.science/tel-03634403>**

Submitted on 7 Apr 2022

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE EDSC n°40

SPÉCIALITÉ

POLYMERES

Par **Hanaé Dupont**

**Valorisation des nanocristaux de cellulose : synthèse de  
matériaux hybrides à partir d'émulsions de Pickering  
polymérisées**

Sous la direction de : Dr. Valérie Héroguez, Dr. Véronique Schmitt

Soutenue le 09 Décembre 2021

Membres du jury :

Mme CAPRON Isabelle	Directrice de Recherche, INRAE	Rapporteur
M. SIX Jean-Luc	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
M. GRANDE Daniel	Directeur de Recherche, Université Paris-Est Créteil	Examinateur
Mme LADAVIERE Catherine	Directrice de Recherche, Université de Lyon 1	Examinatrice
M. LECOMMANDOUX Sébastien	Professeur, INP Bordeaux	Président
M. VENDEVILLE Jean-Eudes	Cadre Scientifique	Invité
Mme ZAKRI Cécile	Professeur, Université de Bordeaux	Invitée
Mme HEROGUEZ Valérie	Directrice de Recherche, CNRS	Co-directrice
Mme SCHMITT Véronique	Directrice de Recherche, CNRS	Co-directrice







# Remerciements

La thèse, qu'on m'avait bien souvent décrit comme un exercice solitaire, s'est révélée être riche en rencontre et en collaboration. Je souhaiterais donc adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à faire de mes trois années de thèse une expérience épanouissante.

Je souhaite remercier la Fondation Bordeaux Université et Les Fonds Ernest Solvay, qui par l'intermédiaire de la Chaire Chimie et Auto-assemblage ont financé cette thèse. Je suis profondément reconnaissante de la confiance que les membres de la chaire m'ont accordé pour porter ce projet.

Je souhaite remercier Sébastien Lecommandoux et Cécile Zakri au titre de directeur et directrice respectifs du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), pour m'avoir accueillie au sein de leur structure et de m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions. Je réalise qu'avoir eu accès à ces deux laboratoires a été une chance, tant par les moyens mis en œuvre que les services mis à disposition.

Je remercie également les membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je garde ainsi un précieux souvenir de cette fin de thèse, par l'enthousiasme avec lequel nous avons pu échanger lors de la soutenance, avec un retour d'une importante pertinence et rigueur scientifique. La diversité des profils réunis a permis un échange riche, discutant de façon complète les différents aspects de ce travail.

Une partie difficile maintenant, quand vient l'heure de remercier mes directrices de thèse. Merci à vous, Véronique et Valérie, pour tout. Je me souviens encore du début, lorsque je cherchais un sujet de thèse, de votre accueil à Bordeaux, du temps que vous m'avez accordé. Le courant est tout de suite bien passé et c'est ce qui m'a convaincu de continuer avec vous, et de continuer le processus d'obtention de financement qui jusqu'au dernier moment nous a laissé en suspens. Valérie, j'ai d'abord vu en vous une personne exigeante, et il faut l'avouer un peu intimidante. Mais au fur et à mesure j'ai appris à vous connaître, avec votre personnalité bienveillante, forte et malicieuse. Véronique, tu as toujours su avoir les mots pour faire ressortir le meilleur de chacun, ta bienveillance et ta positivité ont été un des piliers de la réussite de ce travail. A vous deux, par vos expertises complémentaires et votre bienveillance commune, vous formez le parfait duo d'encadrantes qu'aucun thésard pourrait jamais rêver d'avoir, et pour cela merci. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir portée là où j'en suis arrivée aujourd'hui, pour les moments passés au travail et en sur tout en dehors, autour de bon plats.

Je souhaiterais remercier les personnels des deux laboratoires, qui nous aident au quotidien à réaliser nos travaux dans les meilleures conditions. Je souhaiterais en particulier remercier Eric, pour avoir été mon interlocuteur à chacun de mes passages au CRPP, sans qui je serais restée toujours un peu perdue. Je souhaiterais remercier également Isabelle pour la microscopie électronique et Stéphanie pour la RMN. Pour l'aide reçue au LCPO, je souhaiterais remercier Emmanuel et les sessions de microscopie confocale qui nous ravissent toujours de résultats plus beaux qu'espérés, Paul pour le granulo et notre escapade à Toulouse, Cédric pour les analyses thermiques, Amélie et Sylvain pour la SEC, Anne-Laure pour la RMN, Olivier pour le support technique du microscope, Frédérique pour le lyoph du N0.

Je remercie également les collaborateurs externes avec qui j'ai pu échanger et travailler au cours de cette thèse, et en particulier Marie-Anne Dourges de l'ISM pour la porosimétrie à intrusion de mercure et Aris Xenakis pour les discussions autour des émulsions et de l'encapsulation. Merci également à Simon, pour le temps que tu m'as accordé et le retour constructif que tu as su apporter lors des répétitions pour la soutenance.

J'ai également une forte pensée pour les membres de mes équipes, l'Equipe 1 au LCPO et l'équipe CIA anciennement ACE au CRPP, membres permanents et non-permanents. Merci également aux personnels administratifs et logistiques qui font tourner les laboratoires dans l'ombre, Dominique, Corinne, Claude, Séverine, Loïc, Béatrice, Eva, Elisabeth, Caroline, Corinne. Une mention particulière à Nathalie un vrai rayon de soleil, garde ta joie de vivre, et Nadine ton trait d'humour en toute circonstance.

Je souhaiterais également remercier Carole, qui a travaillé sur les polyHIPE au cours de son stage de M2. En plus du travail de qualité que tu as fourni, ça a été un véritable plaisir de te rencontrer et de partager des moments au labo et hors labo avec toi, autour d'un moscato ou d'un crumble renversé ! On a eu la chance d'avoir quelques guests stars au N1-24, je pense à Coraline, Clémence et Dharshana. Merci d'être venus mettre l'ambiance au labo, que ce soit par votre bonne humeur ou vos goûts musicaux (Shallow et Les planètes on connaît maintenant).

Au-delà du travail, ces trois dernières années ont été riches en rencontres, des amitiés que j'espère entretenir et préserver. Je voudrais remercier Pierre, la première personne avec qui j'ai pu tisser un lien, alors que tu n'étais encore qu'en stage ! Merci pour la complicité, ta générosité, les soirées, les koh-lantas, les ragots, la Rochelle, l'ADOC et j'en passe. Merci aussi à Nicholas et Peter, le britannique et l'enfant roi, la thèse n'aurait pas eu la même saveur sans vous ! Tantôt compagnons de sports, ou compagnons de jeu, vous étiez toujours là pour partager de bons moments.

Une attention particulière à Valentin, Samir et Assia la team du N1-19. Merci d'avoir fait de ce bureau un havre de travail tout en ayant su s'accorder quelques débordements (la Lcpolotte

bientôt aux JO ?). Merci aussi à tous ceux qui sont venus casser cette monotonie en s'installant sur la 5<sup>ème</sup> chaise (trophée décerné à Vaïana sans hésitation). Aux voisins du N1-18 et autres contrées, Dijwar, Péroline, Chloé, Nadia, Margaux, et Clémence la rescapée du N2. Profitez, vous avez une team de fou ! Merci également aux plus anciens, Stéphanie, Pauline, Fiona, Christopher, Cédric, Anne, Boris, Martin, Michele, Manon L., Tim, Coralie, Loïc... Un merci particulier à Arthur, de m'avoir ouvert la voie et tout montré au labo, parce que l'air de rien c'est difficile d'arriver en thèse avec peu de choses dans ses valises. Merci à ceux que j'ai pu côtoyer de près ou de loin et qui contribuent à la bonne ambiance générale au LCPO, Anouk, Nadia M., Anderson, Victor, Jeremy (et ses gâteaux basques), Manon C., Jessie, Jamie, Charles, Mostapha, Diana, Pedro, Leslie, Corentin, Quentin, Simon, Karine, Lou, Timothy et bien d'autres...

Je pense également aux thésards du CRPP, et en particulier Valentine, tu as vraiment le cœur sur la main, merci de m'avoir aidée en tout circonstance, et d'avoir toujours su et voulu trouver le temps pour aider autrui. Tu vas manquer au CRPP, c'est certain. Merci à l'équipe des 1<sup>ère</sup> année qui ne sont plus exactement en première année maintenant, Sharvina, Sarah, Flavia, Bin, Junjin, Rawan, Arantza, Ale, David, Claire. On se souviendra longtemps des sketches tournés pour la fête de Noël et de l'organisation de la fête de l'été ! Mention spéciale pour les chanceux de l'ECIS 2021, ça aussi c'était sympa ... ! Une pensée pour les plus anciens et les plus nouveaux, Etienne, Hongwei, Sara, Romain, Maeva, Marie-Charlotte, Clément, Lucas, Magdalena, Julie, Ludmilla, Florian...

Je voudrais prendre un temps pour remercier mes amis de Paris, que j'ai pris plaisir à retrouver lors de mes retours aux sources, ou à accueillir en vacances à Bordeaux. Partir n'était pas facile, mais revenir à Paris sans que rien n'ait changé m'a conforté dans l'idée que j'avais pris la bonne décision. Merci aux Kouby+ pour cette team folle et inépuisable qui continue à vivre, à JEJ pour les plans plage toujours désastreux, Shandiva garde courage pour ta thèse et Quitterie pour cette amitié qui dure maintenant depuis 18 ans. Merci également à mes parents et ma sœur, pour les sacrifices consentis pour réunir les meilleures conditions qui m'ont accompagnées jusqu'ici. Partir n'a pas été facile et je suis contente de vous retrouver. Merci également à ma famille plus étendue qui s'est déplacée en nombre pour me soutenir en cette journée de soutenance, votre présence m'a vraiment fait chaud au cœur. Enfin merci à Valentin. Cette expérience aurait été bien différente si on ne l'avait pas vécue ensemble, mais je ne regrette pas un seul instant d'avoir fait le choix de la vivre à deux. Merci d'avoir toujours été présent, dans les bons comme les mauvais moments, et de continuer encore aujourd'hui à toujours faire ressortir le meilleur de moi-même.



# Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1 Physico-chimie des interfaces</b> .....	<b>9</b>
1.1.1 Tension interfaciale.....	9
1.1.2 Adsorption des particules à une interface.....	10
i. Angle de contact .....	10
ii. Energie d'ancrage .....	10
iii. Interactions entre particules en solution et à l'interface .....	11
1.1.3 Cas des particules anisotropes .....	14
i. Adsorption d'une particule individuelle à une interface .....	14
ii. Auto-organisation des particules anisotropes .....	15
<b>1.2 Emulsions stabilisées par des particules</b> .....	<b>16</b>
1.2.1 Spécificités des émulsions de Pickering.....	16
i. Règle empirique de formulation .....	16
ii. Instabilité des émulsions de Pickering.....	17
iii. Particules utilisées .....	19
1.2.2 Emulsions doubles de Pickering.....	21
1.2.3 Polymérisation de systèmes dispersés .....	23
i. Mode de synthèse en milieu confiné .....	23
ii. Matériaux fonctionnels à partir d'émulsions de Pickering polymérisées.....	25
<b>1.3 Nanocristaux de cellulose : particules anisotropes issues de la biomasse</b> .....	<b>29</b>
1.3.1 Origine et propriétés.....	29
i. La cellulose .....	29
ii. Les nanocristaux de cellulose (NCC) .....	31
1.3.2 Modifications des nanocristaux de cellulose.....	36
i. Modification non covalente.....	37
ii. Modification covalente de motifs de faible masse molaire.....	38
iii. Modification par greffage de chaînes polymère .....	40
1.3.3 Matériaux fonctionnels à partir d'émulsions stabilisées par des NCC.....	41
i. Emulsions de Pickering.....	42
ii. Polymérisation d'émulsions de Pickering stabilisées par des NCC.....	45
<b>1.4 Stratégie choisie dans cette thèse et innovation du système</b> .....	<b>46</b>
<b>Chapitre 2 : Matériels et Méthodes</b> .....	<b>65</b>
<b>2.1 Matériels</b> .....	<b>65</b>
2.1.1 Nanocristaux de cellulose, NCC.....	65
2.1.2 Phase aqueuse .....	65
i. Monomères et amorceurs .....	65
ii. Système catalytique.....	66
2.1.3 Phase organique .....	68
i. Monomères.....	68
ii. Huiles .....	68
<b>2.2 Modification et caractérisation des nanocristaux de cellulose</b> .....	<b>69</b>
2.2.1 Protocole de modification .....	69
2.2.2 Lavage des NCCBr.....	69
2.2.3 Caractérisation des NCCBr .....	70
i. RMN du solide .....	70
ii. Infra-rouge à transformée de Fourier.....	71
iii. Analyse élémentaire .....	71
iv. Microscopie .....	71
v. Angle de contact.....	72
<b>2.3 Formulation et caractérisation des émulsions</b> .....	<b>73</b>
2.3.1 Caractérisation des interfaces .....	73

2.3.2	Formulation des émulsions directes H/E .....	73
2.3.3	Formulation des émulsions inverses E/H .....	74
i.	Emulsions inverses pour une polymérisation radicalaire .....	74
ii.	Emulsions inverses pour une polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP .....	74
2.3.4	Formulation des émulsions doubles H/E/H.....	75
i.	Emulsions doubles classiques H/E/H.....	75
ii.	Emulsions doubles pour l'encapsulation d'actifs.....	75
2.3.5	Emulsions très concentrées HIPE E/H.....	77
2.3.6	Caractérisations .....	77
i.	Nature et stabilité de l'émulsion .....	77
ii.	Microscopie optique .....	78
iii.	Distribution de taille des émulsions.....	78
<b>2.4</b>	<b>Polymérisation des émulsions .....</b>	<b>79</b>
2.4.1	Emulsions inverses.....	79
i.	Emulsions inverses polymérisées par voie radicalaire.....	79
ii.	Emulsions inverses polymérisées par voie radicalaire contrôlée.....	79
2.4.2	Emulsions doubles.....	80
2.4.3	Caractérisations communes aux émulsions inverses et doubles .....	80
i.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	80
ii.	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	80
iii.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	81
iv.	Compression .....	81
2.4.4	Polymérisation d'émulsions très concentrées (polyHIPE) .....	82
i.	Polymérisation.....	82
ii.	Observation .....	82
iii.	Porosimétrie à intrusion de mercure.....	83
iv.	Compression .....	83
<b>Chapitre 3 : Formulation d'émulsions stabilisées par des NCC .....</b>		<b>89</b>
<b>3.1</b>	<b>Modification des NCC .....</b>	<b>90</b>
3.1.1	Procédé de modification .....	90
3.1.2	Caractérisation de la modification.....	90
i.	Caractérisation qualitative .....	90
ii.	Caractérisation quantitative .....	92
iii.	Optimisation du protocole de la réaction.....	93
3.1.3	Morphologie des NCC .....	94
3.1.4	Mouillabilité des NCCBr.....	95
<b>3.2</b>	<b>Stabilisation des émulsions simples.....</b>	<b>96</b>
3.2.1	Formulation d'émulsions directes, système simplex.....	96
i.	Choix de la phase huileuse.....	96
ii.	Concentration en sel.....	97
iii.	Concentration en particules.....	98
3.2.2	Formulation d'émulsions inverses, système simplex.....	101
3.2.3	Formulation d'émulsions doubles, système simplex.....	103
<b>3.3</b>	<b>Choix du système de polymérisation .....</b>	<b>105</b>
<b>3.4</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>107</b>
<b>Chapitre 4 : Elaboration de capsules par polymérisation d'émulsions inverses .</b>		<b>115</b>
<b>4.1</b>	<b>Modification des NCC .....</b>	<b>115</b>
4.1.1	Influence du taux de modification sur la stabilité des émulsions de Pickering .....	115
4.1.2	Influence de l'étape de lavage sur l'état d'agrégation des NCCBr .....	116
<b>4.2</b>	<b>Formulation et polymérisation radicalaire des émulsions inverses .....</b>	<b>118</b>
4.2.1	Formulation des émulsions de Pickering .....	118
4.2.2	Polymérisation radicalaire des émulsions de Pickering.....	123
<b>4.3</b>	<b>Formulation et polymérisation radicalaire contrôlée des émulsions inverses</b>	<b>128</b>
4.3.1	Formulation des émulsions de Pickering .....	128

4.3.2	Polymérisation SI-ATRP des émulsions de Pickering .....	130
i.	Polymérisation en solution.....	130
ii.	Polymérisation de l'émulsion .....	130
<b>4.4</b>	<b>Etude de la morphologie des émulsions polymérisées .....</b>	<b>135</b>
<b>4.5</b>	<b>Propriétés mécaniques des émulsions polymérisées .....</b>	<b>137</b>
4.5.1	Etude préliminaire de la compression.....	139
4.5.2	Influence de la réticulation .....	142
4.5.3	Influence du nombre de couches de NCCBr.....	144
<b>4.6</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>146</b>
<b>Chapitre 5 : Capsules à libération contrôlée.....</b>		<b>155</b>
<b>5.1</b>	<b>Choix des NCCBr.....</b>	<b>159</b>
<b>5.2</b>	<b>Système modèle, OEGMA/TEGDA.....</b>	<b>159</b>
5.2.1	Formulation des émulsions doubles .....	159
i.	Mode d'émulsification .....	159
ii.	Variation des paramètres de formulation.....	163
5.2.2	Polymérisation des émulsions.....	166
5.2.3	Encapsulation de molécules modèles.....	169
<b>5.3</b>	<b>Capsules à libération contrôlée, étude comparative .....</b>	<b>176</b>
5.3.1	Formulation des émulsions doubles .....	176
i.	Système OEGMA/TEGDA.....	176
ii.	Système MAM/MbA.....	178
5.3.2	Polymérisation des émulsions doubles .....	179
i.	Polymérisation du système OEGMA/TEGDA.....	180
ii.	Polymérisation du système MAM/MbA.....	182
5.3.3	Propriétés mécaniques .....	187
5.3.4	Encapsulation et libération .....	190
i.	Encapsulation .....	190
ii.	Libération sous compression .....	197
<b>5.4</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>203</b>
<b>Chapitre 6 : Mousses solides, relation structure-propriétés .....</b>		<b>213</b>
<b>6.1</b>	<b>Formulation des émulsions très concentrées.....</b>	<b>215</b>
6.1.1	Détermination des paramètres de formulation.....	215
6.1.2	Formulation de la HIPE .....	215
6.1.3	Influence de la concentration en NCCBr .....	217
<b>6.2</b>	<b>Polymérisation de la HIPE .....</b>	<b>219</b>
6.2.1	PolyHIPE de référence.....	219
i.	Synthèse et Morphologie de la polyHIPE.....	219
ii.	Nature de la porosité de la polyHIPE.....	221
iii.	Propriétés mécaniques de la polyHIPE .....	225
6.2.2	Variation de la quantité de NCCBr à rapport E/H fixé.....	227
i.	Influence de la concentration en NCCBr sur la morphologie.....	227
ii.	Influence de la concentration en NCCBr sur la porosité .....	228
iii.	Influence de la concentration en NCCBr sur les propriétés mécaniques.....	231
6.2.3	Variation du rapport E/H à concentration en NCCBr fixée .....	234
i.	Influence du rapport E/H sur la morphologie des polyHIPE.....	235
ii.	Influence du rapport E/H sur la porosité .....	237
iii.	Influence du rapport E/H sur les propriétés mécaniques.....	238
<b>6.3</b>	<b>Autres voies exploratoires .....</b>	<b>241</b>
6.3.1	Exacerbation de la porosité.....	241
6.3.2	Polymérisation radicalaire contrôlée .....	242
<b>6.4</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>245</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>		<b>249</b>



## Liste des abréviations

AA	Acide ascorbique	MFC	Cellulose microfibrillée
AFM	Microscopie à force atomique	MHM	Multihollow microspheres
AGET	Activator Generated by Electron Transfer	MIP	myristate d'isopropyle
AIBN	azobisisobutyronitrile	MIPE	Medium internal phase emulsion
ATG	analyse thermogravimétrique	MMA	Méthacrylate de méthyle
ATR	réflectance totale atténuée	NCC	Nanocristaux de cellulose
ATRP	Atom transfer radical polymerization	NCCBr	NCC bromés
Bibb	bromure de 2- bromoisobutyryle	NFC	Nanofibrilles de cellulose
CCC	Concentration critique de coagulation	NFC	Cellulose nanofibrillée
CMC	Concentration micellaire critique	NIPAM	N-isopropylacrylamide
CMC	Cellulose microcristalline	OEGMA	Hydroxyle oligoéthylène glycol méthacrylate
CP MAS NMR	Cross-polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance	OSA	Acide octanyl succinique
CTAB	Bromure de cétyltriméthylammonium	PDMAEMA	Poly(N,N-diméthylamino- éthylméthacrylate)
DEE	Diéthyléther	PEG	Polyéthylène glycol
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek	PMMAZO	Poly(6-(4-(4- méthoxyphénylazo)phenoxy) hexylméthacrylate)
DMAP	Diméthylamino pyridine	RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
DMF	Diméthylformamide	ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage	SI-ATRP	Surface initiated ATRP
DVB	Divinylbenzène	SI-SET-LRP	Surface initiated single electron transfer living radical polymerization
E/E	Eau-dans-eau	St	Styrène
E/H	Eau-dans-huile	TEA	Triéthylamine
E/H/E	Eau-dans-huile-dans-eau	TEGDA	Diacrylate de tétraéthylène glycol
FY131SC	Fluorescent yellow	TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1- oxyl
H/E	Huile-dans-eau	TPMA	tris[(4-diméthylaminopyridyl) méthyl]amine
H/E/H	Huile-dans-eau-dans-huile	TSS	taux de substitution des fonctions hydroxyles de surface
HIPE	High internal phase emulsion		
HLB	Balance hydrophile- hydrophobe		
HOEbib	2-hydroxyéthyl 2- bromoisobutyrate		
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier		
KPS	Persulfate de potassium		
LCST	Lower critical solution temperature		
MAM	Méthacrylamide		
MbA	N,N-Méthylène-bis-acrylamide		
MEB	Microscopie électronique à balayage		
MET	Microscopie électronique à Transmission		



# Introduction générale

Les émulsions sont des colloïdes métastables, formées par le mélange d'au moins deux liquides immiscibles, l'un étant dispersé (phase dispersée) dans le second (phase continue) sous forme de gouttelettes sphériques. Ces émulsions étant thermodynamiquement instables, l'ajout d'agents de stabilisation est nécessaire afin d'améliorer leur stabilité cinétique. Le plus couramment, ce sont des tensioactifs moléculaires qui sont utilisés. Cependant leur usage est limitant puisqu'ils doivent être généralement introduits en grande quantité, posant ainsi des questions vis-à-vis du coût et de la fin de vie des émulsions résultantes. Les émulsions de Pickering, émulsions stabilisées par des particules solides, ont été découvertes au début du 20<sup>ème</sup> siècle par Ramsden et Pickering et permettent de répondre à ces problématiques. En effet, l'adsorption irréversible des particules à l'interface permet d'obtenir une stabilité cinétique bien plus importante que dans le cas des tensioactifs et ce pour des quantités de matériel moindre. De plus, la grande variété des particules stabilisantes permet de répondre à des problématiques environnementales par l'usage de particules biosourcées organiques en remplacement de tensioactifs pétrosourcés. Néanmoins, si la littérature est de plus en plus fournie pour décrire des émulsions stabilisées par des particules biosourcées, leur utilisation reste récente et peu répandue.

Parmi les ressources naturelles d'intérêt, on trouve la cellulose qui est le biopolymère le plus abondant sur la Terre. Ce polysaccharide est en effet le constituant majoritaire de la paroi des cellules végétales, faisant de lui une ressource biodisponible et peu onéreuse. C'est à partir de cette ressource que peuvent être extraits les nanocristaux de cellulose, des particules biosourcées hautement cristallines possédant un module d'Young équivalent à celui de l'acier (150 GPa), pour une densité 5 fois inférieure (1,6 g/cm<sup>3</sup>). Ces particules à la forme de bâtonnets nanométriques possèdent la particularité de pouvoir s'adsorber aux interfaces eau/huile et donc de stabiliser des émulsions de Pickering. De nombreuses équipes de recherches se sont intéressées à diversifier et étendre leur champs d'utilisation. L'extraction des NCC à partir de différentes sources naturelles a été démontré, leur modification physico-chimique a été étudiée et leur capacité à stabiliser différentes formulations d'émulsions directes (huile-dans-eau, H/E) a été prouvée. Concernant les études de stabilisation d'émulsions inverses (eau-dans-huile, E/H) et doubles (huile-dans-eau-dans-huile, H/E/H et eau-dans-huile-dans-eau

E/H/E), celles-ci restent largement moins documentées, puisqu'elles nécessitent une étape préliminaire de modification des particules.

Comme cité plus haut, un des avantages majeurs des émulsions de Pickering réside dans leur grande stabilité. Cette caractéristique est notamment utile lorsque l'on fait subir à un des liquides en présence un changement de phase, comme c'est le cas lors d'une polymérisation. La polymérisation des émulsions de Pickering est intéressante puisqu'elle permet, selon la phase polymérisée, d'accéder à une gamme de matériaux aux morphologies variables, comme par exemple des billes (pleines ou creuses), des capsules ou encore des mousses. Si cette approche est bien documentée dans la littérature pour des particules synthétiques et/ou inorganiques, elle reste très peu développée dans le cas des particules biosourcées organiques et en particulier dans le cas des nanocristaux de cellulose. Quelques études disruptives ont été initiées au sein de l'équipe, par l'étude d'émulsions stabilisées par des nanocristaux de cellulose puis polymérisées pour accéder à des billes pleines, creuses et à des mousses. Néanmoins, les systèmes de polymérisation choisis sont systématiquement composés de monomères organiques non biocompatibles et toxiques comme le styrène ou le méthacrylate de méthyle. Parallèlement à ces travaux de recherche, des capsules obtenues par polymérisation de monomères hydrophiles au sein de la phase intermédiaire d'émulsions doubles H/E/H ont été développés au sein de l'équipe. Ces systèmes n'utilisent en revanche que des tensioactifs pour la stabilisation des interfaces.

C'est dans ce cadre que s'est inscrit le projet de thèse développé dans ce manuscrit. A savoir, le développement de matériaux avancés par polymérisation d'émulsions de Pickering, en utilisant les nanocristaux de cellulose en tant que seuls stabilisants, et des monomères non/moins toxiques et biocompatibles afin de se diriger vers un système totalement « vert ». Ce manuscrit s'articule en 6 parties, dont 2 présentent le contexte de la littérature et les techniques utilisées et 4 font le bilan de résultats expérimentaux :

Le **Chapitre 1** établit un état de l'art concernant les principes fondamentaux de la physico-chimie des interfaces et notamment du comportement de particules anisotropes adsorbées aux interfaces. Par ailleurs, une documentation sur les émulsions stabilisées par des particules est proposée mettant en avant les possibilités offertes par le couplage formulation-polymérisation d'émulsions de Pickering. Ce point est en particulier détaillé pour les systèmes utilisant des nanocristaux de cellulose comme particules stabilisantes.

Le **Chapitre 2** décrit les différents modes opératoires et les techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser les nanocristaux de cellulose, les émulsions formulées et les objets synthétisés.

Une première approche des émulsions de Pickering stabilisées par des nanocristaux de cellulose est proposée en **Chapitre 3**. La modification de surface des nanocristaux de cellulose y est présentée. Des systèmes simples sont décrits, permettant de se familiariser avec les principes de la formulation des émulsions et leur caractérisation et d'optimiser les paramètres expérimentaux pour la suite de notre étude.

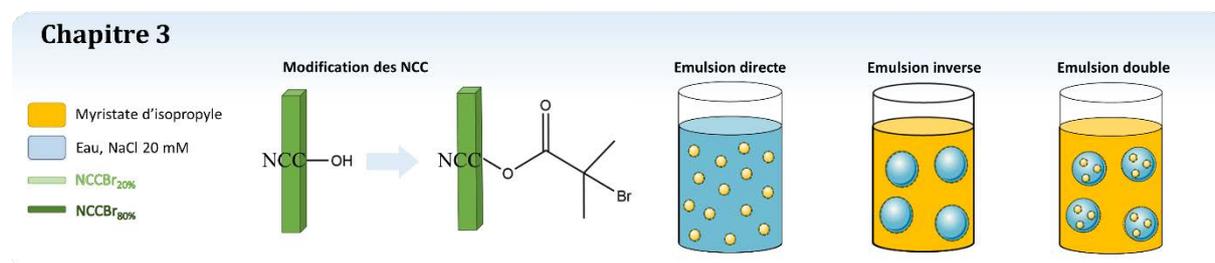


Figure 1 : Contenu du Chapitre 3. Formulation d'émulsions stabilisées par des NCC.

Le **Chapitre 4** se focalise sur la formulation d'émulsions inverses E/H, contenant un macromonomère hydrophile (l'hydroxyle oligoéthylène glycol méthacrylate, OEGMA), pour la production de capsules. L'impact du mode de polymérisation sur la morphologie des capsules est étudié. Deux voies de polymérisation ont donc été choisies, une polymérisation radicalaire classique amorcée thermiquement permettant d'amorcer les chaînes à l'intérieur des gouttes et une polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*) permettant d'amorcer la polymérisation à la surface des particules et donc à partir de la surface des gouttes. Les propriétés mécaniques des objets synthétisés sont évaluées par la suite, notamment en regard de la composition en monomère(s) et en nanocristaux de cellulose.

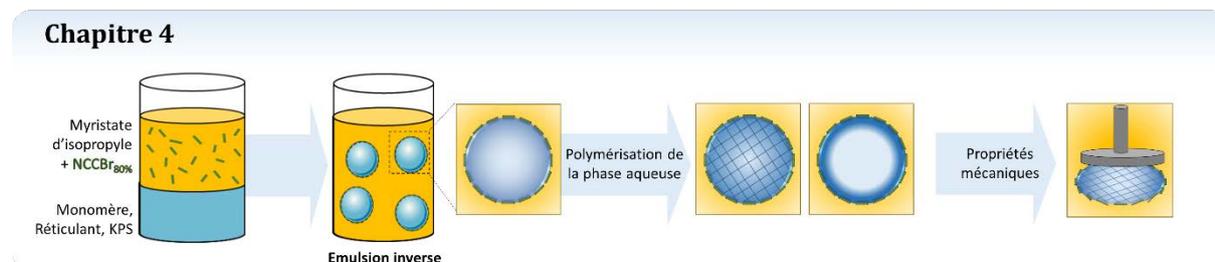


Figure 2 : Contenu du Chapitre 4. Elaboration de capsules par polymérisation d'émulsions inverses.

Le **Chapitre 5** s'appuie sur les résultats obtenus précédemment et se focalise sur la production de capsules à partir de la polymérisation d'émulsions doubles H/E/H. Des émulsions doubles sont formulées puis polymérisées et leur utilisation en tant que capsules pour l'encapsulation et la libération d'actifs est examinée. Deux couples de monomère/réticulant hydrophiles sont étudiés et les performances des capsules résultantes comparées vis-à-vis de leur capacité à retenir et libérer un actif sous l'effet d'une compression.



Figure 3 : Contenu du Chapitre 5. Capsules à libération contrôlée.

Finalement, le **Chapitre 6** décrit la polymérisation de la phase continue d'émulsions de Pickering E/H pour l'obtention de mousses solides. Ce travail vise à relier structure et propriétés des mousses synthétisées. L'impact des nanocristaux de cellulose sur la porosité a été étudié mais également sur les propriétés mécaniques des matériaux en raison de leur fort potentiel en tant qu'agent de renforcement.

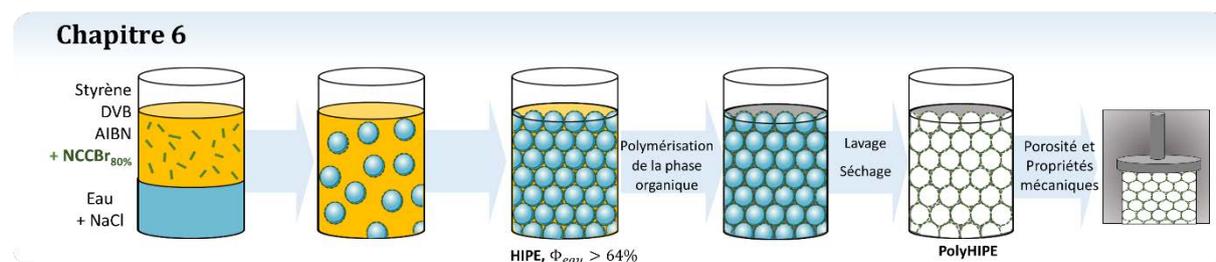


Figure 4 : Contenu du Chapitre 6. Mousses solides, relation structure-propriétés.

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale, qui permet de faire un bilan sur les principaux résultats décrits dans ce manuscrit, les problématiques non résolues et les perspectives envisagées.

# Chapitre 1

## État de l'art



<b>Chapitre 1 : Etat de l’art .....</b>	<b>9</b>
<b>1.1 Physico-chimie des interfaces .....</b>	<b>9</b>
1.1.1 Tension interfaciale.....	9
1.1.2 Adsorption des particules à une interface.....	10
i. Angle de contact.....	10
ii. Energie d’ancrage .....	10
iii. Interactions entre particules en solution et à l’interface .....	11
a) Forces de van der Waals.....	11
b) Interactions électrostatiques et théorie DLVO.....	11
c) Interactions stériques.....	12
d) Interactions capillaires.....	14
1.1.3 Cas des particules anisotropes.....	14
i. Adsorption d’une particule individuelle à une interface .....	14
ii. Auto-organisation des particules anisotropes.....	15
<b>1.2 Emulsions stabilisées par des particules.....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Spécificités des émulsions de Pickering.....	16
i. Règle empirique de formulation .....	16
ii. Instabilité des émulsions de Pickering.....	17
iii. Particules utilisées .....	19
a) Chitine/chitosane .....	20
b) Amidon .....	20
c) Autres polysaccharides linéaires .....	21
1.2.2 Emulsions doubles de Pickering.....	21
1.2.3 Polymérisation de systèmes dispersés .....	23
i. Mode de synthèse en milieu confiné .....	23
a) Polymérisation en émulsion.....	23
b) Polymérisation en suspension .....	24
ii. Matériaux fonctionnels à partir d’émulsions de Pickering polymérisées.....	25
a) Polymérisation de la phase dispersée.....	25
b) Polymérisation de la phase continue .....	27
c) Polymérisation d’émulsions doubles – phase intermédiaire et interfaces.....	28
<b>1.3 Nanocristaux de cellulose : particules anisotropes issues de la biomasse.....</b>	<b>29</b>
1.3.1 Origine et propriétés.....	29
i. La cellulose .....	29
ii. Les nanocristaux de cellulose (NCC) .....	31
a) Extraction.....	32
b) Propriétés.....	33
1.3.2 Modifications des nanocristaux de cellulose.....	36
i. Modification non covalente.....	37
ii. Modification covalente de motifs de faible masse molaire.....	38
a) Oxydation .....	38
b) Carbamation.....	38
c) Ethérisation .....	38
d) Silylation .....	39
e) Estérisation.....	39
iii. Modification par greffage de chaînes polymère .....	40
a) Grafting onto.....	40
b) Grafting from.....	40
1.3.3 Matériaux fonctionnels à partir d’émulsions stabilisées par des NCC.....	41
i. Emulsions de Pickering.....	42
ii. Polymérisation d’émulsions de Pickering stabilisées par des NCC.....	45
<b>1.4 Stratégie choisie dans cette thèse et innovation du système.....</b>	<b>46</b>



## Chapitre 1 : Etat de l’art

Dans ce chapitre, nous aborderons les principes généraux nécessaires à la compréhension des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. Nous décrirons en particulier la physico-chimie des interfaces et le comportement de particules solides aux interfaces, en développant plus en détail le cas de particules anisotropes telles que les nanocristaux de cellulose.

### 1.1 Physico-chimie des interfaces

#### 1.1.1 Tension interfaciale

Lorsque deux phases sont au contact, elles sont séparées par une frontière appelée interface. L’existence de cette interface, de surface  $A$ , s’accompagne d’une consommation d’énergie que Gibbs<sup>1</sup> définit comme l’énergie libre  $F_s$  :

$$F_s = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma_{int} A \quad \text{Eq. 1.1}$$

où  $\gamma_{int}$  est la tension interfaciale (dans le cas de deux phases denses). D’après l’Eq. 1.1, la tension interfaciale est donc définie comme la variation d’énergie libre  $dF$  à apporter pour une variation d’aire de l’interface  $dA$ . Elle peut être exprimée à la fois comme une énergie par unité de surface ( $J/m^2$ ) ou comme une force par unité de longueur ( $N/m$ ).

Dans le cadre de systèmes dispersés comme les émulsions, une grande quantité d’interface est mise en jeu. Pour une quantité d’interface constante, l’énergie libre du système sera diminuée si la tension interfaciale est basse. Une diminution de la tension interfaciale est généralement atteinte par l’ajout de tensioactifs, petites molécules amphiphiles composées d’une séquence hydrophile (« tête » polaire) et d’une séquence hydrophobe (« queue » aliphatique) capables de s’adsorber en monocouche aux interfaces eau/huile. L’équation suivante décrit la variation de la tension interfaciale  $\gamma_{int}$  pour un système biphasique, avec la concentration surfacique en tensioactif, en régime dilué:

$$\frac{d\gamma_{int}}{d\ln c_{TA}} = -\Gamma_{TA} R_{gp} T \quad \text{Eq.1. 2}$$

avec  $c_{TA}$  la concentration en tensioactif,  $\Gamma_{TA}$  la concentration surfacique du tensioactif et  $R_{gp}$  la constante des gaz parfaits. L’évolution de la tension interfaciale décroît quand la concentration en tensioactifs augmente jusqu’à une concentration critique (concentration micellaire critique CMC) au-delà de laquelle il n’y a plus d’évolution de la tension interfaciale.

### 1.1.2 Adsorption des particules à une interface

Comme les tensioactifs, certaines particules solides colloïdales ont la capacité de s’adsorber à l’interface eau-huile, si elles possèdent une mouillabilité adaptée<sup>2-4</sup>. On ne considèrera ici que des particules de petite taille ( $<1\mu\text{m}$ ) pour lesquelles l’effet de la gravité est négligeable.

#### i. Angle de contact

Si pour les tensioactifs on a recourt au calcul de la balance hydrophile-hydrophobe (HLB) défini par Griffin<sup>5</sup>, c’est la mouillabilité de la particule ou son affinité relative pour chacune des deux phases qui est le paramètre déterminant pour son positionnement à l’interface<sup>3,6</sup> ; elle est caractérisée par l’angle de contact  $\theta$  défini sur la Figure 1.1. Lorsque  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ , la particule est dite hydrophile et est majoritairement mouillée par la phase aqueuse. A l’inverse lorsque  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ , la particule est dite hydrophobe et mouillée préférentiellement par la phase huileuse.

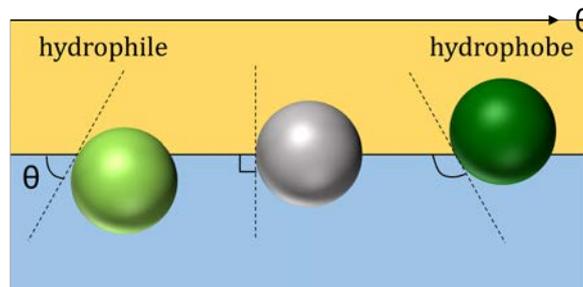


Figure 1.1 : Angle de contact pour des particules sphériques adsorbées à une interface plane huile/eau. Angle inférieur à  $90^\circ$  (vert clair), égal à  $90^\circ$  (gris), supérieur à  $90^\circ$  (vert foncé).

#### ii. Energie d’ancrage

Les particules solides s’adsorbent de façon quasi irréversible à l’interface, n’étant pas soumises à un équilibre de partage entre particules adsorbées et en solution, comme le sont les tensioactifs. L’énergie de désorption d’une particule sphérique peut être calculée, en prenant en compte les énergies de surface des différentes phases en présence :

$$E_{\text{désorption}} = \gamma_{H/E} \pi R^2 (1 - |\cos \theta|)^2 \quad \text{Eq. 1.3}$$

avec  $\gamma_{H/E}$  la tension interfaciale entre l’huile et l’eau (interface nue),  $\theta$  l’angle de contact de la particule,  $R$  son rayon. Cette énergie est toujours positive et varie avec le carré du rayon de la particule. En prenant l’exemple d’une particule sphérique de rayon 10 nm adsorbée à une interface eau-huile telle que  $\gamma_{H/E} \approx 50 \text{ mN/m}$  et formant un angle de contact  $\theta$  de  $90^\circ$ , l’énergie à apporter au système pour désorber cette particule de l’interface est de  $1000 k_B T^{4,7}$ .

iii. *Interactions entre particules en solution et à l’interface*

Les particules colloïdales sont soumises en solution au mouvement brownien. Par ce mouvement, les particules s’approchent les unes des autres de façon aléatoire, induisant des interactions lorsque cette distance se réduit.

a) *Forces de van der Waals*

Les forces de van der Waals regroupent les interactions moléculaires d’origine dipolaire. Elles se divisent en 3 termes distincts : les interactions de Keesom entre dipôles permanents (molécules polaires), les interactions de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit et les interactions de London entre deux dipôles induits. L’énergie d’interaction peut alors s’écrire :

$$V_{vdw}(r) = -\frac{A_H a}{12r} \quad \text{Eq. 1.4}$$

avec  $A_H$  la constante de Hamaker,  $a$  le rayon de la particule,  $r$  la distance interparticule. La constante de Hamaker est dépendante de la nature des deux particules et du solvant. Elle est toujours positive pour deux corps de même nature (interaction attractive) mais elle peut devenir négative pour deux corps de nature différente (dans le cas d’une interaction répulsive).

b) *Interactions électrostatiques et théorie DLVO*

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet d’expliquer les conditions de stabilité colloïdale dans le cas de particules chargées soumises aux forces de van der Waals. Cette théorie suppose l’additivité des effets liés aux charges de surface et aux interactions dipolaires.

$$V_{DLVO} = V_{vdw} + V_{charges} \quad \text{Eq. 1.5}$$

Dans un milieu polaire comme l’eau, les ions se dissocient spontanément et peuvent s’organiser en double couche autour de la surface chargée de la particule. Une première couche mince de contre-ions s’organise autour de la particule (couche de Stern), à laquelle succède une seconde couche dite couche diffuse (couche de Gouy-Chapman). L’existence de cette double couche induit une répulsion entropique dont la portée est donnée par la longueur de Debye,  $\kappa^{-1}$ , définie telle que :

$$\kappa = \left( \sum_i \frac{\rho_{\infty i} e^2 Z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.1. 6}$$

avec  $\rho_{\infty i}$  la concentration en ions  $i$  à une distance infinie de la surface,  $e$  la valeur absolue de la charge d'un électron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C) et  $Z_i$  la valence de l'espèce ionique  $i$ . La somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques présentes dans le système.

Par suite, le potentiel de répulsion électrostatique entre deux particules colloïdales sphériques de rayon  $a$  et de distance  $r$  peut être obtenu par l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$V_{charges}(r) = \left( \frac{64\pi k_B T a \rho_{\infty} \xi^2}{\kappa^2} \right) e^{-\kappa(r-2a)} \quad \text{Eq. 1.7}$$

avec  $\xi = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right)$  le potentiel zêta de surface,  $\rho_{\infty}$  la somme de toutes les concentrations en ions loin des surfaces et  $\psi_0$  le potentiel de surface des particules. L'équation 1.7 est obtenue en supposant que le potentiel de surface est indépendant de la distance d'approche  $r$ .

De cette interaction répulsive électrostatique résulte l'existence d'une barrière d'énergie potentielle, empêchant les particules de s'approcher à une distance où les interactions attractives de van der Waals dominent (Figure 1. 2). Cette barrière d'énergie est d'autant plus importante que la concentration en électrolytes dans le milieu est faible. Au-delà d'une concentration seuil (concentration critique de coagulation notée CCC), la barrière d'énergie devient égale à  $k_B T$  générant l'agrégation spontanée et irréversible des particules.

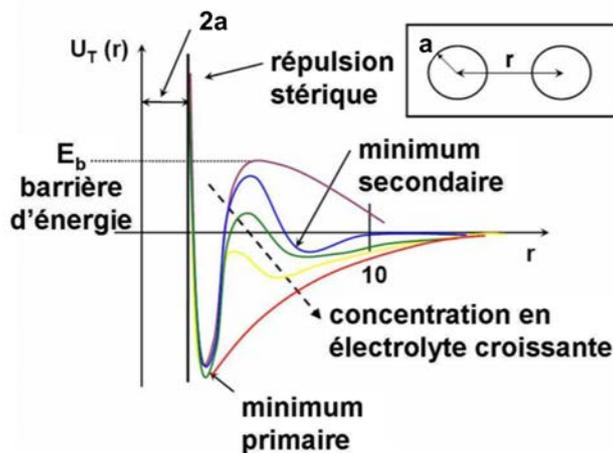


Figure 1. 2 : Potentiel d'interaction DLVO pour différentes concentrations en ions. Adapté de <sup>8</sup>.

### c) Interactions stériques

La répulsion entre deux particules peut être d'origine électrostatique, comme il a été montré précédemment dans le cadre du modèle DLVO. Cependant cette répulsion peut également être de nature entropique, dans le cas d'interactions répulsives stériques. La

répulsion stérique définit jusqu'à quel point deux particules peuvent s'approcher l'une de l'autre. Dans le cas de deux particules sphériques incompressibles de rayon  $a$ , ce potentiel s'apparente au potentiel de sphères dures :

$$V_{\text{sphères dures}}(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > a \\ +\infty & \text{si } r \leq a \end{cases} \quad \text{Eq. 1.8}$$

Ces interactions peuvent également survenir lorsque des chaînes polymères sont adsorbées ou greffées en surface des particules. En fonction du couple polymère/solvant ainsi que de la densité de greffage, les chaînes ne vont pas adopter la même conformation. En bon solvant, les chaînes vont avoir tendance à se solvater et à adopter une conformation « champignon » pour une densité de greffage faible,  $D < R_g$ , ou une conformation « brosse » pour une densité de greffage élevée,  $D > R_g$ , avec  $D$  la distance entre deux chaînes greffées et  $R_g$  le rayon de giration du polymère. Le régime adopté par les chaînes va avoir une influence sur la portée des interactions stériques. De la même façon, la qualité du solvant va influencer sur les interactions répulsives. En bon solvant, lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, les chaînes se retrouvent comprimées et leur degré de liberté est réduit. Au contraire, en mauvais solvant, les chaînes sont repliées sur elles-mêmes et l'interpénétration des chaînes d'une particule avec celles d'une autre particule sera favorisée, jusqu'à une distance interparticulaire seuil où le potentiel de sphère dure prédomine. Il y aura donc une interaction attractive à longue portée, suivie d'une interaction répulsive à courte portée (Figure 1. 3).

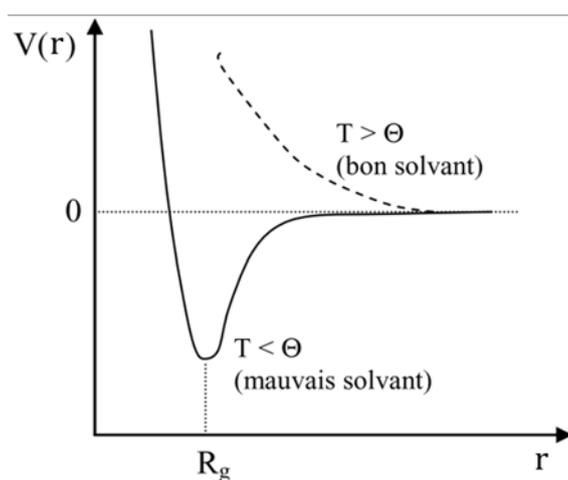


Figure 1. 3 : Potentiel d'interaction entre deux surfaces couvertes par des chaînes de polymère greffées, en fonction du solvant. Adapté de <sup>9</sup>.

d) Interactions capillaires

Les interactions capillaires peuvent être de différentes natures (Figure 1. 4). Elles peuvent être dues à la gravité, au mouillage des particules ou à l’irrégularité de l’interface. De façon générale ces interactions sont toujours liées à une déformation de l’interface et sont d’autant plus importantes que la déformation de l’interface est importante<sup>10</sup>.

Pour des particules de grande taille ( $a > 5 \mu\text{m}$ ), ou très denses, l’interface peut être déformée sous l’effet de la gravité. Cette déformation est à l’origine d’interactions attractives dites de flottaison qui varient en  $a^6$  (Figure 1. 4 a). Pour des particules de taille inférieure au micron ( $a < 1 \mu\text{m}$ ) l’effet de la gravité devient négligeable. Si les particules sont adsorbées sur un substrat solide ou film liquide mince, la déformation de l’interface peut être liée au mouillage des particules. Ces interactions attractives sont dites d’immersion et varient en  $a^2$  (Figure 1. 4 b). Enfin, la déformation de l’interface peut être due à la présence d’irrégularités sur la ligne de contact. Dans ce cas-là les interactions attractives peuvent être bien supérieures à  $k_B T$  (Figure 1. 4 c)<sup>11,12</sup>.

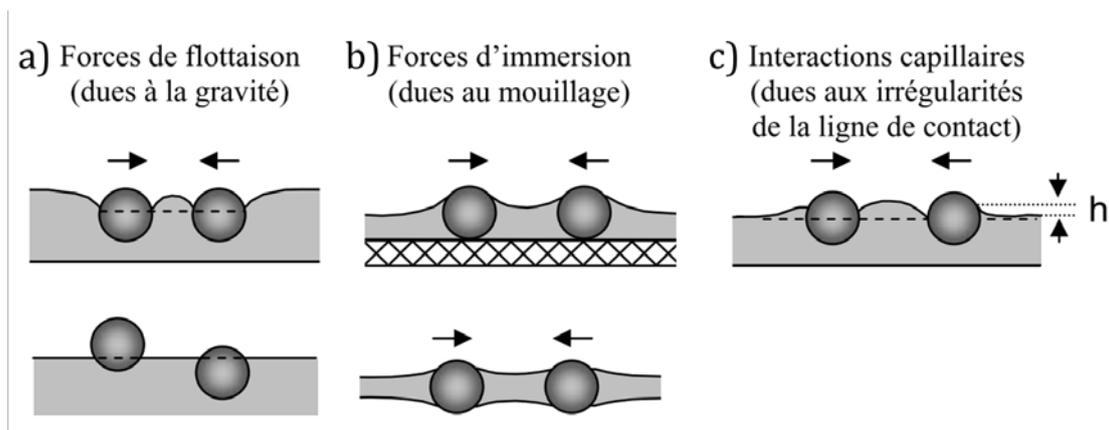


Figure 1. 4 : Différentes interactions capillaires mises en jeu entre deux particules adsorbées à une interface. Adapté de <sup>9</sup>.

1.1.3 Cas des particules anisotropes

Le cas de la particule sphérique indéformable est le plus majoritairement décrit dans la littérature. Cependant les particules colloïdales peuvent avoir différentes formes. Nous nous intéresserons ici aux propriétés des particules anisotropes, en particulier les ellipsoïdes et les bâtonnets denses présentant des facteurs de forme élevés.

i. Adsorption d’une particule individuelle à une interface

L’adsorption d’une particule sphérique à une interface est uniquement définie par son angle de contact  $\theta$  (Figure 1.1). Dans le cas de particules anisotropes, il est également nécessaire de déterminer quelle face est exposée à l’interface.

Des modélisations ont été réalisées<sup>13,14</sup> sur des particules Janus amphiphiles ellipsoïdales modèles, afin de déterminer leur orientation à l’équilibre ainsi que leur énergie d’adsorption à l’interface. Les résultats soutiennent le fait qu’une particule ellipsoïdale avec un rapport de forme suffisamment élevé tendra à adopter une conformation pour laquelle la surface exposée à l’interface est importante. L’existence d’une barrière d’énergie potentielle empêche la particule de passer d’une conformation « horizontale » à une conformation « verticale ». Par ailleurs, l’énergie d’ancrage d’une particule à l’interface établie par l’Equation 1.3 ne prend en compte que la dimension d’un objet sphérique. Cette formule a été adaptée aux particules anisotropes type bâtonnet par Peddireddy *et al.*<sup>15</sup> :

$$E_{\text{désorption,bâtonnet}} = -\gamma_{H/E}lb(1 - |\cos \theta|) \quad \text{Eq. 1.9}$$

avec  $\gamma_{H/E}$  la tension interfaciale,  $l$  la longueur du bâtonnet,  $b$  son épaisseur et  $\theta$  l’angle de contact de la particule. Si l’on considère une particule anisotrope de dimension  $200 \times 10 \text{ nm}^2$ , on obtient une énergie de désorption égale à celle pour une particule sphérique de  $25 \text{ nm}$  de diamètre, pour une tension interfaciale et un angle de contact équivalent. En raison des différences de dimensions, cela signifie qu’une émulsion nécessitera moins de particules anisotropes que de particules sphériques, pour une stabilisation de la même qualité, en terme d’énergie, à un taux de couverture de goutte constant<sup>16</sup>.

#### ii. *Auto-organisation des particules anisotropes*

L’adsorption de particules anisotropes denses à une interface induit une déformation locale. L’interface se courbe pour satisfaire l’angle de contact constant sur toute la longueur de la particule. Cette déformation génère des interactions capillaires attractives à longue et à courte portées entre les particules adsorbées. Les interactions capillaires auxquelles sont soumises les particules ellipsoïdales sont 1000 fois plus importantes que dans le cas de sphères<sup>17</sup>. Ces interactions permettent l’agrégation et l’auto-organisation des particules à l’interface qui viennent au contact pour former une couche dense<sup>18-20</sup>. Du fait de l’augmentation de ces interactions lorsque le rapport d’aspect des particules augmente, les surfaces couvertes possèdent des propriétés d’élasticité plus importantes en présence de particules anisotropes qu’avec des particules sphériques de même taille<sup>21</sup>.

## 1.2 Emulsions stabilisées par des particules

### 1.2.1 Spécificités des émulsions de Pickering

Les émulsions sont des colloïdes métastables constitués d'un mélange d'au moins deux liquides immiscibles, généralement l'eau et l'huile, l'un dispersé (phase dispersée) dans l'autre (phase continue) sous forme de gouttelettes sphériques<sup>22</sup>. L'émulsion peut être définie de directe (huile-dans-eau, H/E ; water-in-oil, W/O) dans le cas d'une émulsion dont la phase continue est l'eau, ou inverse (eau-dans-huile, E/H ; water-in-oil, W/O) dans le cas où la phase continue est l'huile (Figure 1.5). Ces systèmes sont thermodynamiquement instables et il est d'usage de recourir à des espèces stabilisantes pour augmenter leur stabilité cinétique. Lorsque les émulsions sont stabilisées par des particules solides, les émulsions sont dites de Pickering en référence à Pickering<sup>23</sup> et Ramsden<sup>24</sup>, à l'origine de leur découverte.

#### *i. Règle empirique de formulation*

Lors de la formulation d'émulsions il est intéressant de pouvoir anticiper le sens de la dispersion que l'on va obtenir. Bancroft<sup>2</sup> établit pour la première fois en 1913 une règle de formulation pour les émulsions de Pickering selon laquelle une particule hydrophile aura tendance à stabiliser une émulsion directe et à l'inverse une particule hydrophobe une émulsion inverse. Cette règle est appuyée et généralisée par une étude de Finkle *et al.*<sup>3</sup> en 1923, montrant que la phase dans laquelle la particule est préférentiellement dispersée tendra à devenir la phase continue de l'émulsion, suggérant que le type d'émulsion peut être également déterminé par l'angle formé entre la particule et l'interface. Pour  $\theta < 90^\circ$ , la particule stabilisera une émulsion directe et pour  $\theta > 90^\circ$  une émulsion inverse<sup>25</sup>, comme l'ont confirmé Schulman et Leja en 1954<sup>25</sup>. Destribats *et al.* ont mené une étude expérimentale sur des particules dont le cœur est essentiellement du polystyrène et l'écorce de l'acide polyacrylique dans laquelle ils ont montré la bonne corrélation entre le mouillage des particules et le sens des émulsions<sup>26</sup>. Cependant cette dernière règle n'est pas toujours vérifiée. En effet, en changeant certains paramètres de formulation comme le ratio eau/huile ou la nature de la phase huileuse, il est possible de stabiliser des émulsions inverses en utilisant des particules ayant un angle de contact  $\theta < 90^\circ$ <sup>27</sup>. Ces émulsions sont alors dites anti-Bancroft ou anti-Finkle.

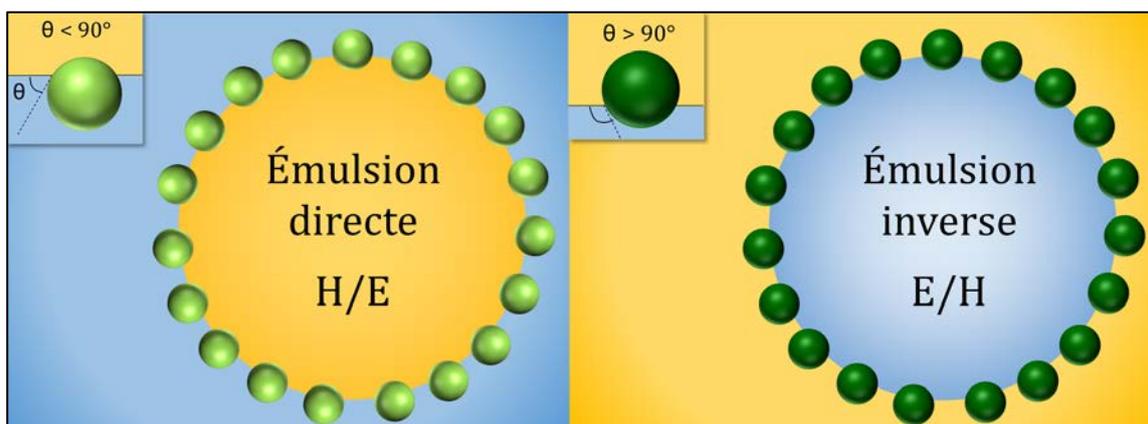


Figure 1.5 : Règle empirique de formulation, lien entre angle de contact et sens de l’émulsion.

ii. *Instabilité des émulsions de Pickering*

Les émulsions étant des systèmes métastables leur durée de vie est limitée par différents phénomènes de déstabilisation qui tendent à diminuer la quantité d’interface entre l’eau et l’huile. Ces phénomènes peuvent être séparés en deux catégories, les phénomènes de déstabilisation réversibles (crémage, sédimentation, floculation) et les phénomènes irréversibles (mûrissement d’Ostwald, coalescence). Les phénomènes irréversibles tendent vers une démixtion totale de l’émulsion. Nous nous intéresserons en particulier aux phénomènes irréversibles (Figure 1. 6).

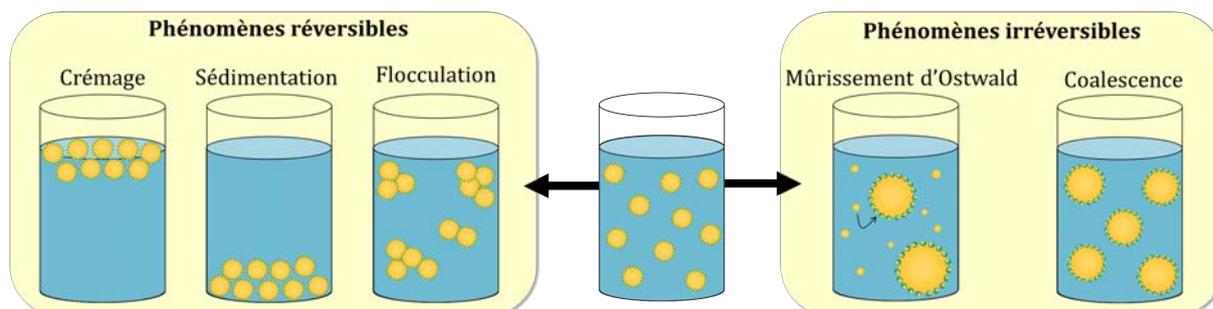


Figure 1. 6 : Phénomènes de déstabilisation réversibles et irréversibles.

Le mûrissement d’Ostwald est directement lié à la pression de Laplace entre une goutte et la phase continue. Cette pression étant plus importante pour les gouttes de petite taille, le contenu de ces gouttes migre spontanément à travers la phase continue vers les gouttes de grande taille. Cette diffusion à l’échelle moléculaire est possible dès lors que la phase dispersée possède une solubilité partielle dans la phase continue. La disparition des petites gouttes au profit de l’augmentation du diamètre des grandes gouttes conduit à un décalage de la distribution de taille de la dispersion vers les grands diamètres<sup>28</sup>. Dans le cas particulier des émulsions de Pickering, ce phénomène est ralenti d’une part par la présence des particules à la surface des gouttes et d’autre part, par la cinétique du

mûrissement. En effet, celle-ci devient très lente au-delà d’une distribution de diamètre moyen d’environ 1  $\mu\text{m}$ , ce qui est presque toujours le cas lors de formulation d’émulsions de Pickering. De plus, l’adsorption des particules à l’interface étant irréversible, la diminution en taille des gouttes est freinée par la rigidité de l’interface qui croît avec la densité surfacique de particules<sup>29</sup>.

La coalescence est un phénomène de déstabilisation qui se traduit par la fusion irréversible de deux gouttes par rupture du film liquide les séparant. Ce phénomène peut conduire à la destruction complète de l’émulsion et à la séparation macroscopique des deux phases. Dans le cas des émulsions de Pickering, les particules adsorbées à l’interface forment une barrière à cette déstabilisation. La fusion s’opère jusqu’à atteindre pour chaque goutte une proportion seuil de surface recouverte de particules, définie par le taux de couverture et notée  $C$ . Dans un domaine pauvre en particules, où l’on suppose que toutes les particules sont adsorbées à l’interface eau-huile, ce taux de couverture peut s’exprimer :

$$C = \frac{m_p D}{6\rho_p V_d} \times \frac{a_p}{v_p} \quad \text{Eq. 1.10}$$

avec  $m_p$  la masse de particules,  $\rho_p$  leur masse volumique,  $v_p$  le volume de la particule,  $a_p$  l’aire de contact de la particule avec l’interface eau-huile,  $V_d$  le volume de phase dispersée et  $D$  le diamètre moyen de l’émulsion. Pour des particules sphériques monodisperses en arrangement hexagonal compact, le taux de couverture est de 0,9. Si  $C < 0,9$ , la surface est alors pauvrement couverte et à l’inverse, pour  $C > 0,9$  elle est fortement couverte avec présence d’agrégats de particules ou de multicouches. Dans le cas de particules ellipsoïdales, la compacité maximale en monocouche n’est pas limitée par l’arrangement hexagonal compact. Le taux de couverture maximal pour une monocouche de particules est d’autant plus proche de 1 que le rapport d’aspect de la particule est élevé. Une relation linéaire existe entre l’inverse du diamètre de l’émulsion et la quantité de particules stabilisantes.

Lorsque peu de particules sont introduites initialement dans le système, l’énergie apportée pour produire l’émulsion crée souvent plus d’interface qu’il n’est possible aux particules de stabiliser (taux de couverture inférieur à  $C$ ). Une grande quantité d’interface est non couverte par les particules, de sorte que les gouttes coalescent afin de diminuer la quantité totale d’interface du système. Etant donnée l’adsorption irréversible des particules à l’interface, cette coalescence s’opère jusqu’à atteindre un diamètre de goutte

D pour lequel le taux optimal de couverture C est atteint, générant des émulsions avec une distribution en taille resserrée. Ce phénomène de « coalescence limitée » est caractéristique des émulsions de Pickering et a été décrit pour la première fois par Wiley en 1954<sup>30</sup>, puis a été généralisé par une étude sur des particules de silice menée par Arditty *et al.*<sup>31-33</sup>. Il a été montré que la pente issue de la relation linéaire entre l'inverse du diamètre et la quantité de particules permet d'extraire le taux de couverture C et qu'il est dépendant de la technique d'homogénéisation utilisée lorsque les particules ont tendance à s'agréger<sup>31</sup>.

### *iii. Particules utilisées*

L'étendue des particules pouvant être utilisées comme agent de stabilisation d'émulsions de Pickering est vaste. Ces particules peuvent être catégorisées selon différents critères<sup>34-36</sup>. Dans cette partie, nous centrerons notre étude sur les particules d'origine naturelle, hormis la cellulose qui sera plus largement détaillée par la suite (voir Chapitre 1 - 1.3). Une grande partie de la littérature, portant sur les émulsions de Pickering, publiée à ce jour traite d'émulsions stabilisées par des particules inorganiques (notamment les particules de silice). Les particules inorganiques présentent en effet de nombreux avantages, tels qu'une forme régulière, une grande disponibilité, une taille modulable et une distribution en taille resserrée. De plus, leur surface est généralement facilement fonctionnalisable. Leur étude en tant qu'agent de stabilisation a permis d'obtenir de nombreux renseignements sur les différents mécanismes de stabilisation et déstabilisation des émulsions de Pickering. Cependant leur intérêt reste limité vis-à-vis de leur biodégradabilité ce à quoi répondent en revanche les particules organiques d'origine naturelle (Figure 1.7). Parmi ces particules d'origine naturelle, l'essentiel des travaux porte sur l'étude de particules issues de biopolymères, notamment les polysaccharides que l'on détaillera ici.

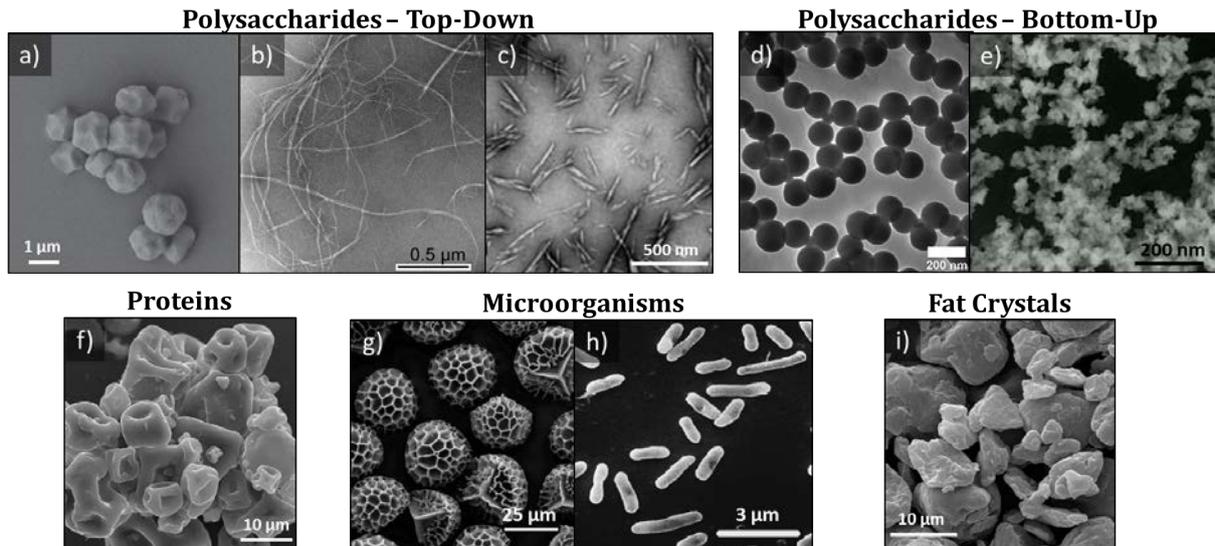


Figure 1.7: Exemples de particules pouvant stabiliser des émulsions de Pickering. Les tailles et les géométries sont variées. a) granules d'amidon natif, b) nanofibres de cellulose extraites du bois, c) nanocristaux de cellulose extraits du coton, d) nanoparticules de dextrane, e) nanoparticules de chitosane, f) particules de protéine de soja, g) spores de *Lycopodium clavatum*, h) bactéries *Escherichia coli* DH5α, i) particules *Microklear 418* issues de la cire jaune naturelle de *Carnauba*. Adapté de <sup>37,38</sup>.

Les biopolymères sont définis comme des macromolécules produites par des organismes vivants. Cette catégorie inclut les polysaccharides comme la cellulose, la chitine, le chitosane, l'amidon, le dextrane.

#### a) Chitine/chitosane

La chitine est un polysaccharide linéaire, composant de la carapace de crustacés, insectes, et micro-organismes. C'est le deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose. De par sa structure semi-cristalline, des nanocristaux de chitine peuvent être isolés par hydrolyse acide. Tzoumaki *et al.* ont montré qu'il était possible de formuler des émulsions directes en utilisant ces nanocristaux de chitine<sup>39</sup>.

Par désacétylation de la chitine il est possible d'obtenir le chitosane, dont les groupements amine pendants lui confèrent une sensibilité au pH (forme soluble pour pH<6, forme précipitée pour pH>6). Cette sensibilité a été mise à profit pour la stabilisation d'émulsions de Pickering pH-sensibles à partir de particules de chitosane<sup>40</sup>.

#### b) Amidon

L'amidon peut être extrait de différentes graines, chacune donnant des particules semi-cristallines de taille, forme et composition différentes. Etant un polymère semi-cristallin, des nanocristaux d'amidon de maïs ont pu être isolés et ont montré une bonne capacité à stabiliser des émulsions de Pickering<sup>41</sup>. Des particules d'amidon sous leur forme granulaire peuvent également être extraites mais du fait de leur forte hydrophilie elles

sont généralement considérées comme de mauvais agents de stabilisation. Afin d'améliorer leurs propriétés en tant que stabilisants d'émulsions de Pickering, certains auteurs se sont intéressés à la modification physique des granules d'amidon<sup>42,43</sup>. Ainsi, Li *et al.* ont pu montrer que plus les granules étaient petits, plus la stabilisation était efficace<sup>44</sup>. Par ailleurs, la modification chimique des granules a également été étudiée. Si la modification de surface par l'acide octanyl succinique (OSA) a été longtemps prédominante dans le domaine<sup>45-47</sup>, celle-ci devient de plus en plus limitante du fait de restrictions au niveau législatif dans l'industrie agro-alimentaire. D'autres voies de modifications ont été étudiées comme l'estérification ou la complexation à l'aide d'acides gras<sup>48-50</sup> ou d'acide citrique<sup>51</sup>.

### c) Autres polysaccharides linéaires

D'autres polysaccharides linéaires comme le dextrane ou l'alginate peuvent être organisés sous forme de particules par une stratégie *bottom-up* et ont pu stabiliser des émulsions. L'avantage de cette stratégie ascendante est qu'elle permet d'obtenir des particules de très faible taille (de l'ordre de la centaine de nanomètres) avec de très faibles dispersités, sans pour autant présenter des problèmes de bioaccumulation comme leurs équivalents inorganiques. C'est de cette particularité que Maingret *et al.* se sont inspirés pour synthétiser des nanoparticules de dextrane d'environ 200 nm, modifiées pour être dégradables sous l'effet d'un changement de pH<sup>52</sup>, d'irradiation UV<sup>38</sup> ou d'ajout d'enzyme<sup>53</sup>. Les émulsions de Pickering ainsi stabilisées peuvent être entièrement dégradées sous l'effet du stimulus, libérant uniquement des sous-produits non toxiques. D'autres biopolymères peuvent également être utilisés pour la stabilisation d'émulsions comme des macromolécules aromatiques (lignine<sup>54</sup>) ou des polypeptides (protéine de soja<sup>55</sup>...). Il a également été fait référence de l'usage de particules plus complexes issues de l'association de différents biopolymères (association polysaccharide-protéine<sup>56</sup>), d'organismes biologiques (virus<sup>57</sup>, cellules<sup>58</sup>, spores<sup>58</sup>) ou de poudres végétales peu ou pas traitées<sup>59,60</sup>. Pour plus d'information, le lecteur est invité à se référer à la revue dédiée à ce sujet<sup>37</sup>.

### 1.2.2 Emulsions doubles de Pickering

Il a été montré que le choix des stabilisants est varié et que selon leur nature chimique il était possible de stabiliser des émulsions (directes ou inverses). Ainsi, de même qu'avec des tensioactifs, il est possible de formuler des émulsions multiples, dans la plupart des cas des émulsions doubles, huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H) ou eau-dans-huile-dans-

eau (E/H/E). Ces émulsions sont le plus facilement obtenues par un procédé en deux étapes : une émulsion simple est formulée par une agitation de haute énergie puis est dispersée dans un autre milieu par un procédé de plus faible énergie. On nommera par la suite gouttelettes les gouttes internes les plus petites et globule les gouttes de taille plus grande englobant les gouttelettes. Cette technique en deux étapes offre l'avantage de moduler avec précision la taille des gouttelettes, la quantité de gouttelettes ainsi que de proposer deux phases différentes pour les gouttelettes et la phase continue.

Les émulsions multiples stabilisées par des tensioactifs posent des problèmes d'instabilité dus à l'équilibre d'adsorption-désorption des tensioactifs qui favorisent la coalescence du système jusqu'à obtention d'émulsions simples. Afin de pallier ce problème de nombreuses études choisissent alors d'introduire des particules dans le système en tant que co-stabilisants afin de rigidifier l'interface et de prévenir la coalescence<sup>61-63</sup>. Binks *et al.* en 2002 sont les premiers à proposer un système d'émulsion double uniquement stabilisé par des particules de silice modifiée<sup>64</sup>.

Les études sur la stabilisation d'émulsions doubles par des particules se sont développées, avec un intérêt particulier pour les particules inorganiques dans un premier temps. En effet, leur modification étant connue et maîtrisée, la stabilisation d'émulsions simples (directes et inverses) puis d'émulsions doubles est facilement réalisable<sup>32,64-67</sup>. Certains domaines d'application cherchent à tirer profit de ces systèmes doubles. C'est le cas par exemple de l'agroalimentaire pour lequel les émulsions doubles E/H/E permettent de réduire la teneur en gras d'un produit, sans en changer les propriétés rhéologiques et organoleptiques. La stratégie basée sur les émulsions de Pickering est également intéressante afin de diminuer, voire supprimer, la quantité de tensioactif employé. Cependant, il reste nécessaire pour de nombreuses applications, de substituer les particules inorganiques par des particules davantage biocompatibles et/ou biodégradables. De façon surprenante, la littérature ne présente à notre connaissance presque aucune étude sur la stabilisation d'émulsions doubles de Pickering par des particules organiques d'origine naturelle qui peuvent être de bons candidats pour répondre à ces problématiques. Dans la plupart des travaux publiés, seule une des deux interfaces est stabilisée par lesdites particules organiques d'origine naturelle<sup>68</sup>, l'autre interface reste le plus souvent stabilisée par des particules inorganiques<sup>69,70</sup>, des tensioactifs moléculaires<sup>71-74</sup> ou macromoléculaires<sup>75</sup>. Les seules publications parues à ce jour traitant de systèmes d'émulsions doubles de Pickering stabilisées à 100% avec des

particules organiques d’origine naturelle l’ont été par Cunha *et al.*<sup>76</sup>, Werner *et al.*<sup>77</sup> et font usage de nanocristaux de cellulose modifiés, par Syropoulos *et al.*<sup>78</sup>, avec une interface stabilisée par des particules de cellulose et l’autre par des nanoparticules de rutine ou par Pan *et al.*<sup>79</sup> avec de la lignine.

Les émulsions doubles de Pickering sont encore peu étudiées en comparaison avec les émulsions simples. Elles possèdent cependant de nombreux avantages, comme la possibilité d’encapsuler des actifs de même affinité que la phase continue et de les compartimenter. Comme nous allons le voir dans les sections suivantes, la polymérisation de ces émulsions permet la synthèse d’objets complexes aux morphologies originales.

### 1.2.3 Polymérisation de systèmes dispersés

#### *i. Mode de synthèse en milieu confiné*

La polymérisation est une réaction chimique au cours de laquelle de petites molécules (monomères) s’assemblent pour former des chaînes moléculaires de masse molaire plus élevée (polymère). La polymérisation peut avoir lieu selon différents modes de synthèse. Le choix d’utiliser la polymérisation en milieu confiné et en particulier en milieu dispersé est avantageux par rapport à la polymérisation en masse ou en solution pour plusieurs raisons<sup>80</sup>. En effet, la compartimentation des espèces actives limite les occurrences de terminaison, permettant d’atteindre des masses molaires plus importantes. De la même façon, cela permet également de réduire drastiquement la viscosité du milieu, assurant une mobilité des chaînes pour atteindre de plus haut taux de conversion. Ces modes de synthèse se caractérisent par l’obtention en fin de réaction de billes de polymère, appelées latex ou particules polymères en fonction de leur taille.

La terminologie « Polymérisation d’émulsions de Pickering » peut paraître ambiguë. En effet, il est nécessaire de faire la distinction entre la polymérisation en émulsion et la polymérisation d’une émulsion de Pickering s’apparentant en général à une polymérisation en suspension. Dans la suite de ce manuscrit nous décrirons la polymérisation en émulsion et en suspension et soulignerons les différences entre ces deux voies.

#### a) Polymérisation en émulsion

Lors d’une polymérisation en émulsion, l’amorceur est soluble dans la phase continue. Prenons l’exemple de la polymérisation radicalaire d’une émulsion directe (H/E). La phase huileuse contenant les monomères est dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase aqueuse qui contient l’amorceur et l’agent de stabilisation sous forme de micelle

(pour des tensioactifs) ou de particules en suspension (pour le cas de particules solides). Sous l'action d'un stimulus externe, l'amorceur se décompose et réagit avec le monomère résiduel présent dans la phase aqueuse pour former un oligo-radical. Cet oligo-radical peut alors soit migrer dans une micelle pour former un *nucleus* (nucléation dite « micellaire », la plus fréquente en émulsion) ou précipiter sur lui-même avec adsorption simultanée d'agents stabilisants et de monomère (nucléation dite « homogène », rencontre puis physisorption et adhésion). Dans une seconde étape, dite de croissance, les gouttes de monomères servent de réservoir et viennent alimenter les particules en croissance.

#### b) Polymérisation en suspension

Contrairement à la polymérisation en émulsion, lors d'une polymérisation en suspension l'amorceur est le plus souvent solubilisé dans la phase dispersée avec le monomère. Le mélange des deux phases en présence d'un tensioactif ou d'une particule solide permet de stabiliser les gouttes. Celles-ci se comportent alors comme autant de réacteurs individuels dans lesquels se déroule la polymérisation. La nucléation est dite « homogène » ou « coagulative ». Les latex résultant de cette polymérisation sont les miroirs de l'émulsion de départ, ils auront la même distribution en taille. Dans le cas où l'amorceur est solubilisé dans la phase continue, la polymérisation s'effectue alors à l'interface. Cela est rendu d'autant plus difficile que le taux de couverture des gouttes est important, les particules agissant comme une barrière stérique à la diffusion des espèces réactives.

Il a été montré que dans certains cas, en présence d'un excédent de particules dans la phase continue, un système initialement soumis à une polymérisation en suspension pouvait également donner lieu à une polymérisation en émulsion<sup>81,82</sup>. Une partie du monomère se retrouve en phase continue, du fait d'une solubilité partielle dans la phase continue ou par extrusion, et après oligomérisation il peut être stabilisé par l'excédent de particules. Ce phénomène est à l'origine de l'apparition d'une deuxième population de particules polymères. Cette polymérisation « secondaire » peut néanmoins être bloquée par différents moyens. Tout d'abord, le choix d'un monomère et d'un amorceur avec une faible solubilité dans la phase continue permet de limiter ce phénomène<sup>81-83</sup>. Le choix d'un amorceur ne générant pas de gaz permet également de limiter l'extrusion du monomère vers la phase continue et donc de limiter la sortie des réactifs<sup>81</sup>. Cependant, si ces moyens permettent de limiter l'existence de cette seconde population, l'optimisation

du taux de couverture de l'émulsion de départ permet de totalement bloquer ce phénomène. En effet Werner *et al.*<sup>81</sup> ont montré qu'avec des particules chargées et en présence de sel dans la phase dispersée, le taux de couverture des gouttes pouvait être augmenté. De cette façon, la surface de la goutte s'apparente à une interface solide limitant les fuites de monomère. Ainsi, après polymérisation, seule une population de latex correspondant à l'émulsion d'origine a été observée.

De nombreux travaux traitent par ailleurs de mini-émulsion et de polymérisation en mini-émulsion. Ce mode de synthèse correspond en réalité à une version miniature de la polymérisation en suspension. Les tailles de gouttes sont alors inférieures au micron, alors que la polymérisation en suspension ne concerne que les émulsions de taille supérieure au micron. La mini-émulsion présente cependant certains désavantages, notamment dans le cas des émulsions de Pickering. En effet, le procédé de mélange mis en œuvre pour atteindre de si faibles tailles de goutte (généralement par recours aux ultrasons ou à des homogénéiseurs à haute pression) peut poser problème du fait de la présence de ces nanoparticules. En effet, celles-ci peuvent être dans certains cas des objets durs et abrasifs, donc potentiellement dangereux pour l'instrumentation de mélange (notamment vis-à-vis d'une mise à l'échelle industrielle).

Dans cette thèse la polymérisation de systèmes dispersés aura toujours recours à la polymérisation en suspension.

## *ii. Matériaux fonctionnels à partir d'émulsions de Pickering polymérisées*

Les émulsions de Pickering ont été découvertes au début du 20<sup>ème</sup> siècle et leur polymérisation a été étudiée à partir des années 30. La littérature à ce sujet est par conséquent vaste, c'est pourquoi dans un souci de concision, nous ferons le choix de ne nous intéresser qu'à la polymérisation d'émulsions stabilisées par des particules organiques d'origine naturelle. Leur description s'articulera autour de la phase qui est polymérisée, à savoir la phase dispersée, la phase continue ou dans le cas d'émulsions doubles la phase intermédiaire. Pour une description plus détaillée des systèmes présentés ci-dessous, le lecteur est invité à se référer à la revue sur la polymérisation d'émulsion de Pickering stabilisées par des particules organiques d'origine naturelle<sup>37</sup>.

### *a) Polymérisation de la phase dispersée*

La polymérisation d'émulsions de Pickering résulte dans la majeure partie des études de la polymérisation en suspension des gouttes de monomère. Elle trouve un intérêt spécifique par la stabilité accrue de l'émulsion initialement formulée ainsi que par la

présence des particules stabilisantes à la surface de la particule polymère finalement obtenue. La morphologie ou l’application des différents matériaux obtenus est variable, selon le procédé de polymérisation, la nature des monomères ou des particules utilisées.

#### *Emulsions directes*

La polymérisation d’émulsions directes permet d’aboutir à différentes morphologies. Le plus classiquement, les émulsions sont polymérisées dans le but d’obtenir des billes pleines, autrement appelés latex dont la taille varie de la dizaine de nanomètre au millimètre. Dans ces situations, les billes obtenues trouvent souvent une application dans le domaine des composites, pour améliorer la dispersion des particules stabilisantes dans la matrice organique<sup>84-86</sup>. Dans le cas où, au contraire, les particules stabilisantes sont retirées *a posteriori* de la goutte polymérisée, des matériaux dits « imprimés » peuvent être obtenus, utiles pour la reconnaissance d’espèces spécifiques comme des ions, des bactéries ou des protéines<sup>87,88</sup>. Un autre exemple original d’émulsions de Pickering polymérisées est la fabrication de matériaux à changement de phase. En effet, l’encapsulation de ces matériaux répond aux différentes limites de leur utilisation, permettant d’empêcher leur fuite et d’améliorer leur conductivité thermique par augmentation de la surface de contact avec le milieu extérieur. Leur encapsulation par polymérisation interfaciale a été étudiée par Li *et al.* en utilisant des particules de lignine<sup>89</sup>, montrant une bonne capacité d’encapsulation et le maintien d’une bonne conductivité thermique. Ces matériaux sont ainsi capables d’absorber, stocker et restaurer de l’énergie. La formation de capsules creuses a plus généralement été étudiée pour l’encapsulation d’espèces actives. Les travaux menés par Kadam *et al.*<sup>90</sup> ont montré que l’encapsulation par polymérisation interfaciale était améliorée par la présence des nanofibres de cellulose à l’interface. Les particules participaient à la réduction de la porosité de la capsule et de ce fait à la diffusion de l’actif vers le milieu extérieur.

#### *Emulsions inverses*

Si les système H/E sont largement décrits, la polymérisation d’émulsions inverses E/H reste assez rare. En effet, leur stabilisation par des particules organiques d’origine naturelle, très souvent hydrophiles, nécessite quasi systématiquement leur modification pour permettre leur adsorption à ces interfaces. Cependant, l’étude de ces systèmes est prometteuse puisqu’elle permettrait d’obtenir des particules polymères hydrophiles, pouvant former des systèmes entièrement biocompatibles. Ces sont ces propriétés de biocompatibilité qui ont été recherchées par Zhai *et al.*<sup>91</sup> avec la polymérisation

d'émulsions d'acrylamide et d'acide acrylique stabilisées par des nanoparticules d'amidon afin d'obtenir des billes d'hydrogel. Zhang *et al.*<sup>92</sup> se sont, eux, intéressés à la polymérisation du *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) stabilisé par des NCC modifiés cinnamate. La polymérisation du NIPAM au-delà de sa température de solubilité (*Lower Critical Solution Temperature, LCST*) permet la précipitation des chaînes de polyNIPAM réticulées à la surface des gouttes. Cette structure figée permet ainsi d'obtenir des capsules creuses au gonflement thermo-sensible, grâce à la LCST du polyNIPAM.

#### b) Polymérisation de la phase continue

Les émulsions peuvent également servir de gabarit pour l'élaboration de mousses solides<sup>93-95</sup>. Celles-ci résultent de la polymérisation de la phase continue d'une émulsion concentrée. Selon le type d'émulsion polymérisée, directe ou inverse, des objets respectivement hydrophobes ou hydrophiles peuvent être obtenus. La polymérisation d'émulsions moyennement (*Medium Internal Phase Emulsion, MIPE*) et hautement (*High Internal Phase Emulsion, HIPE*) concentrées correspondant respectivement à une fraction de phase dispersée supérieure à 30% et 64%, a été étudiée. A 64%, les gouttes de l'émulsion sont au contact et au-delà de cet empilement aléatoire compact, les gouttes commencent à se déformer. Les HIPE présentent des propriétés viscoélastiques et ont aussi été appelées émulsions-gels. La polymérisation de ces systèmes permet de les solidifier et d'obtenir des monolithes. Deux types de morphologies bien distinctes peuvent être obtenues : des matériaux à porosité dite ouverte, pour lesquels toutes les cellules, images des gouttes initiales, sont connectés, ou des matériaux à porosité dite fermée, pour lesquels chaque cellule, empreinte de la goutte initiale, est isolé de ses voisins. Cette porosité est une propriété essentielle dans l'élaboration des matériaux poreux et dirige leur applicabilité. En effet, là où une porosité fermée sera utile pour des matériaux d'isolation, une porosité ouverte est nécessaire pour des supports de filtration ou d'ingénierie tissulaire<sup>93</sup>. L'utilisation des émulsions de Pickering dans ce domaine reste assez récente et l'intérêt envers des particules organiques naturelles a seulement commencé à émerger. De fait, la plupart des études restent fondamentales et s'intéressent à la compréhension du lien entre émulsion et morphologie de la mousse. Cependant, quelques équipes ont montré qu'il était possible de tirer parti de la présence de ces particules au sein des polyHIPE, pour formuler des objets « durables »<sup>96,97</sup>, en tant qu'agents de renfort<sup>98-100</sup>, pour améliorer la reconnaissance moléculaire par couplage

spécifique<sup>101,102</sup> ou comme composé sacrificiel à l’image des matériaux imprimés<sup>103,104</sup>, par exemple.

### c) Polymérisation d’émulsions doubles – phase intermédiaire et interfaces

Les occurrences d’émulsions doubles stabilisées entièrement par des particules organiques d’origine naturelle sont rares et comme décrit en 1.2.2 ces travaux se limitent à l’étude de la stabilisation des émulsions doubles. Un seul exemple, à notre connaissance, combine la stabilisation d’une émulsion double par des particules naturelles organiques et la polymérisation de sa phase intermédiaire<sup>79</sup>. Pan *et al.* ont utilisé de la lignine pour stabiliser chacune des deux interfaces d’une émulsion E/H/E et ont polymérisé la phase intermédiaire composée de méthacrylate de méthyle (MMA) et de divinylbenzène (DVB) par voie radicalaire. Des microsphères multi-poreuses (ou *multihollow microspheres*, MHM) sont obtenues par retrait de la phase aqueuse interne grâce à l’interconnexion des gouttelettes internes. Ces objets ont ensuite été utilisés pour l’adsorption sélective de pesticides dans l’eau, en utilisant la stratégie des matériaux imprimés. En effet, l’espèce ciblée par l’adsorption sélective est introduite au départ dans la phase polymérisée puis retirée *a posteriori* par dissolution afin d’y laisser son empreinte spécifique. Si cet exemple reste aujourd’hui isolé, l’avenir de la polymérisation des émulsions doubles de Pickering stabilisées par des particules organiques naturelles est prometteur. En effet une large gamme de matériaux est accessible par cette voie, comme l’ont démontré les nombreuses études portant sur des émulsions doubles stabilisées par des particules inorganiques, décrites en détail par Yang *et al.*<sup>105</sup>. Ainsi, la polymérisation de la phase intermédiaire permet d’obtenir des capsules matricielles ou des MHM, selon que les gouttelettes internes sont indépendantes ou interconnectées<sup>66</sup> (Figure 1. 8 a et b) ou de synthétiser facilement et à grande échelle des microparticules Janus<sup>106</sup> (Figure 1. 8 c). La polymérisation à l’interface, quant à elle, permet d’aboutir à des morphologies du type capsules-dans-capsules<sup>107,108</sup> (Figure 1. 8 d).

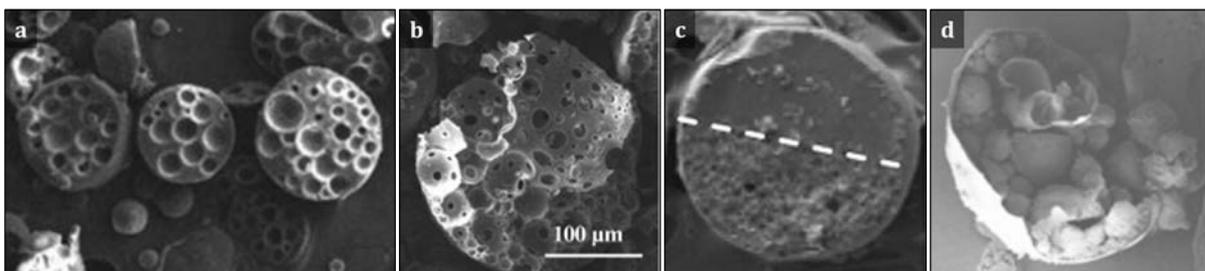


Figure 1. 8 : Différentes morphologies obtenues par la polymérisation d’émulsions doubles de Pickering. a) capsules matricielles, b) microsphères multi-poreuses, c) microparticules Janus, d) capsules-dans-capsules. Adapté de <sup>66,106,107</sup>.

Dans le cadre de cette thèse, des émulsions inverses et doubles seront polymérisées afin d'accéder à des billes polymères pleines ou creuses, des capsules matricielles et enfin des mousses solides. Les particules stabilisantes qui ont été choisies pour stabiliser chacune de ces interfaces sont les nanocristaux de cellulose.

### 1.3 Nanocristaux de cellulose : particules anisotropes issues de la biomasse

#### 1.3.1 Origine et propriétés

##### *i. La cellulose*

La cellulose est un biopolymère reconnu comme la ressource naturelle la plus abondante sur Terre. On estime la production annuelle de pulpe de cellulose à 180 millions de tonnes<sup>109</sup>. Les sources de cellulose sont multiples. En effet, elle constitue le composant majoritaire des cellules de la paroi des plantes, mais également d'organismes comme les champignons, les algues, les bactéries et même certains invertébrés comme le tunicier<sup>110</sup>. La cellulose a été découverte en 1838 par Anselme Payen<sup>111</sup>, par isolation de fibres cellulosiques à partir de différentes plantes après les avoir exposées à des acides ou à des bases fortes. La formule brute de la cellulose,  $C_6H_{10}O_5$ , a été identifiée en 1913<sup>112</sup> et ce n'est qu'en 1920 qu'est mise en évidence sa structure polymère<sup>113</sup>. Par l'étude de sa structure, la cellulose se révèle être un polymère syndiotactique linéaire avec pour unités de répétition le D-anhydroglucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique  $\beta(1-4)$ <sup>114</sup>. Il est également possible de considérer la cellulose comme un polymère isotactique en prenant le cellobiose (deux unités D-anhydroglucopyranose twistées d'un angle de  $180^\circ$ ) comme unité de répétition (Figure 1. 9). Les unités D-anhydroglucopyranoses adoptent une conformation chaise, portant les groupements hydroxyles en position équatoriale. La cellulose possède deux extrémités différentes. Une des extrémités est constituée d'un D-glucopyranose dont le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique et possède en C4 une fonction alcool secondaire libre. L'autre extrémité est aussi une unité D-anhydroglucopyranose mais dont le carbone anomérique en C1 est libre. Cette extrémité est dite "réductrice".

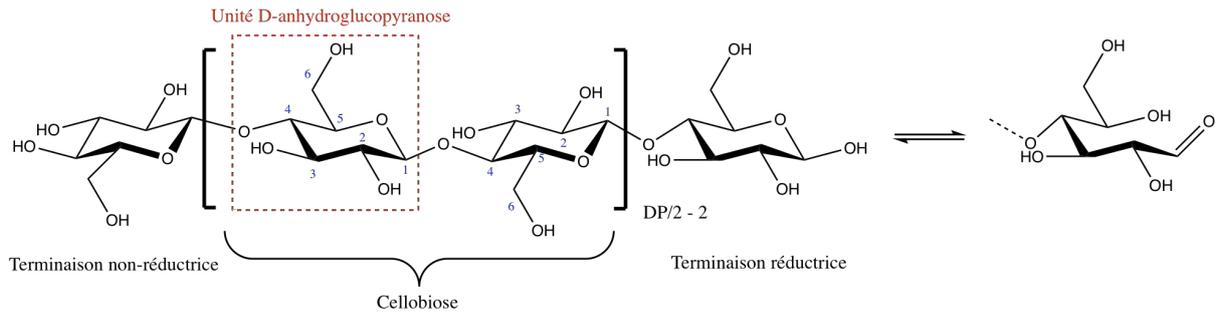


Figure 1. 9 : Structure chimique développée de la cellulose.

La masse molaire de la cellulose est relative au nombre d'unité glucose et varie, selon les sources dont elle est extraite, autour de 500 000 g/mol avec une distribution de masse molaire large.

La cellulose présente de nombreuses fonctions alcool le long de sa chaîne, ce qui permet la formation de liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaires, dont découle une structure fortement organisée. Lors de la biosynthèse, environ 36 chaînes de cellulose s'agrègent pour former des fibres élémentaires qui elles-mêmes s'assemblent en unités plus grandes (microfibrilles) (Figure 1. 10). Lors de cet assemblage, des défauts de cristallinité peuvent apparaître, se traduisant par l'existence de domaines amorphes. Ainsi, la cellulose est un polymère semi-cristallin.

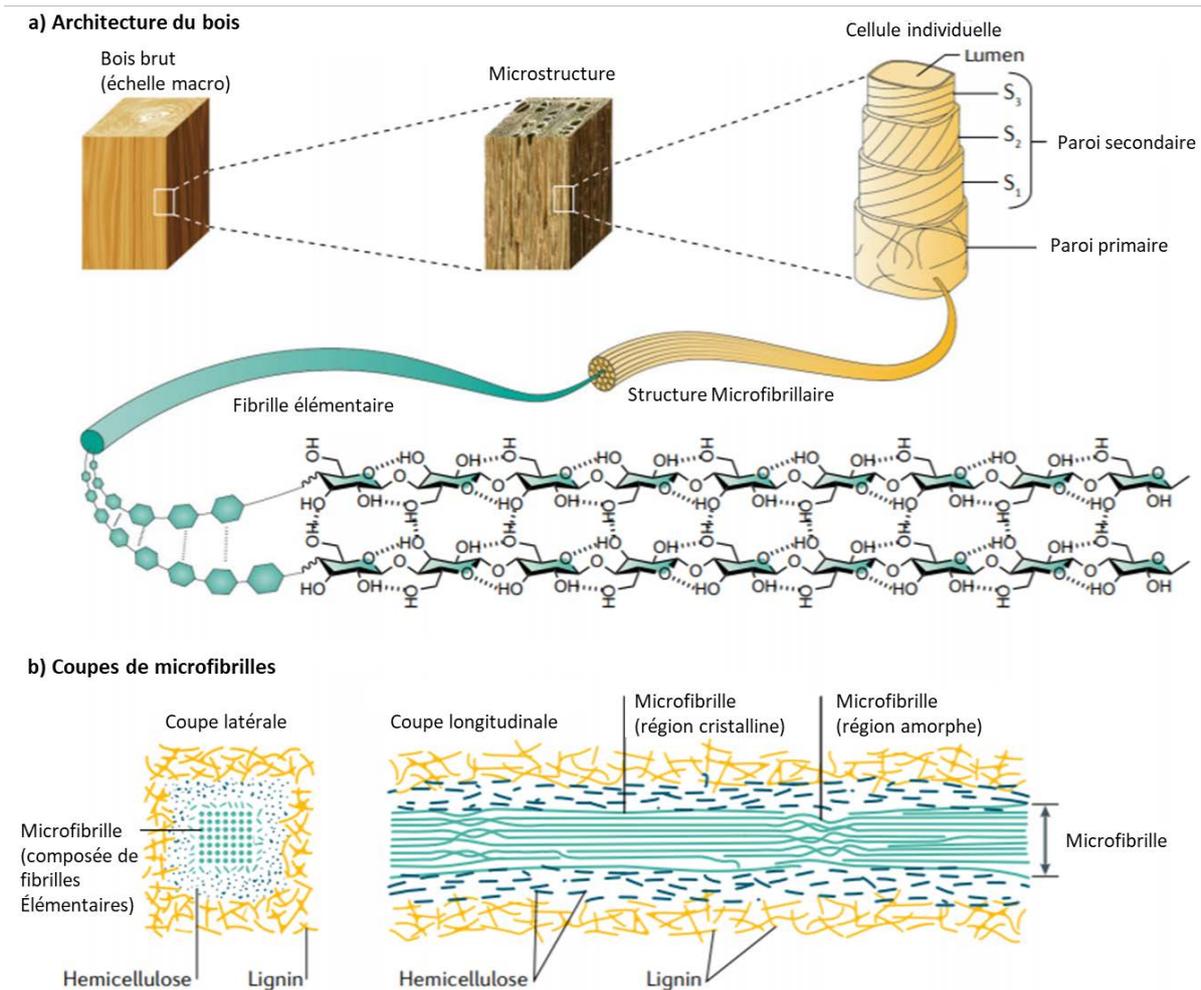


Figure 1. 10 : a) Architecture du bois et b) composition des microfibrilles de cellulose. Adapté de<sup>115</sup>.

En fonction de la source, l’assemblage diffère et différents allomorphes peuvent être identifiés. La cellulose native possède deux principaux sub-allomorphes I $\alpha$  et I $\beta$ . Lorsque la cellulose est produite par des bactéries ou des algues, l’allomorphe I $\alpha$  est présent de façon majoritaire, or il possède de plus faibles énergies de liaisons en comparaison avec l’allomorphe I $\beta$  que l’on retrouve principalement dans la cellulose issue du bois ou du coton. Du fait de ces différences cristallographiques, la cellulose issue du bois ou du coton aura tendance à avoir de meilleures propriétés mécaniques que celle produite par des bactéries ou des algues.

## ii. Les nanocristaux de cellulose (NCC)

La cellulose s’assemble lors de sa biosynthèse en microfibrilles constituées de domaines cristallins et de domaines amorphes. Les parties cristallines des microfibrilles sont aussi appelées nanocristaux de cellulose. Différents micro- et nano- matériaux peuvent être extraits de la cellulose organisée. On retrouve notamment à l’échelle nanométrique, les

nanocristaux de cellulose (NCC) et les nanofibrilles de cellulose (NFC). Par manque de normalisation, ces nanomatériaux ont pris différents noms au cours des années. On retrouve notamment pour les NCC les termes « *cellulose nanocrystalline* », « *cellulose nanowiskers* » et « *nanocrystals of cellulose* ». Il en est de même pour les NFC, aussi appelés « *nanofibrillated cellulose* ». Récemment, une norme ISO a été établie afin de clarifier les dénominations pour chacun des nanomatériaux<sup>116</sup>. Ainsi, les dénominations fixées sont « nanocristaux de cellulose » définissant des particules allongées de cellulose avec une épaisseur de 3 à 50 nm et un rapport d'aspect de 5 à 50 et « nanofibrilles de cellulose » pour des particules de cellulose plus flexibles, avec des épaisseurs entre 3 et 100 nm et des rapports d'aspect de 10 à 100. A l'échelle micro et macro on retrouve d'autres objets pour lesquelles aucune nomenclature n'a été établie. Dans l'ordre décroissant de dimension, on distinguera : les fibres de bois et plantes, d'épaisseur de 50 µm et de longueur 2 mm, utilisé dans le papier, tissus et composites ; la cellulose microcristalline (ou E460) issue de l'hydrolyse des fibres de bois et plantes précédentes, avec une épaisseur de 10 µm et une longueur de 50 µm, utilisée comme épaississant ou émulsifiant pour des applications pharmaceutiques ou agroalimentaires.

#### a) Extraction

L'extraction des NCC se fait généralement par traitement acide des microfibrilles. Les parties amorphes sont préférentiellement hydrolysées par rapport aux régions cristallines, du fait d'une différence d'accessibilité des sites hydrolysables et de leur cinétique d'hydrolyse<sup>117,118</sup>. Rånby a obtenu pour la première fois en 1950 une suspension colloïdale de NCC par hydrolyse à l'acide sulfurique<sup>119-121</sup>. Cela reste aujourd'hui la méthode la plus répandue pour isoler les NCC, suivie de près par le traitement à l'acide chlorhydrique<sup>122,123</sup>. D'autres hydrolyses acides ont été explorées mais restent moins répandues, avec par exemple les acides nitrique<sup>124</sup>, phosphorique<sup>125-128</sup> ou bromohydrique<sup>129</sup>.

Le traitement des NCC par l'acide sulfurique confère aux particules la spécificité d'avoir une surface chargée. En effet, une partie des hydroxyles de surface est substituée par des groupements sulfates chargés négativement. La densité surfacique de charge dépend des paramètres de la réaction (temps, température, concentration d'acide sulfurique)<sup>130</sup> et fluctue entre 0 et 0,6 e/nm<sup>2</sup>.

b) Propriétés

Les nanocristaux de cellulose sont des nanoparticules hydrophiles issues de la biomasse. Nous décrirons plus précisément leurs propriétés intrinsèques et les propriétés spécifiques aux suspensions colloïdales de NCC.

*Propriétés intrinsèques*

Les NCC peuvent être facilement observés par différentes techniques comme la microscopie électronique à transmission (MET) ou la microscopie à force atomique (AFM). Ces observations ont permis d’établir que les NCC ont une forme allongée, aussi appelée bâtonnet. Les rapports d’aspect (longueur/largeur) varient en fonction de la source dont sont extraits les NCC (Figure 1. 11), leur largeur restant relativement constante d’une source à l’autre.

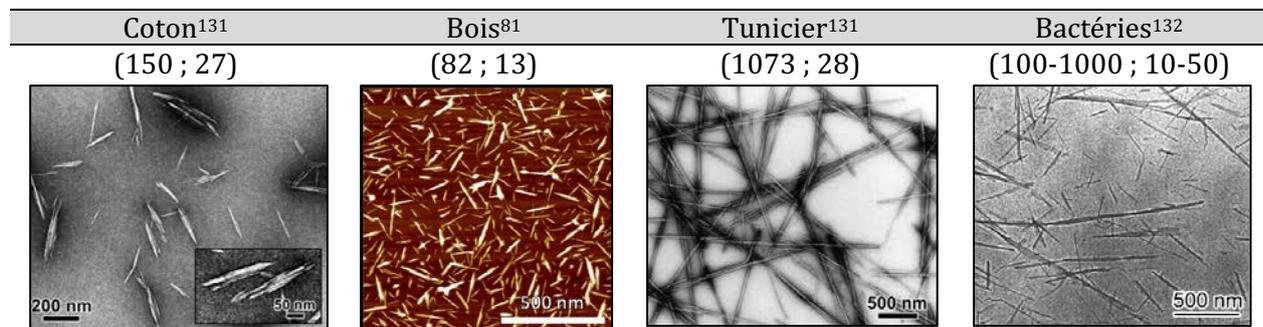


Figure 1. 11 : Morphologie des NCC selon la source d’extraction et leur dimension en nm (longueur ; largeur).  
Adapté de <sup>81,131,132</sup>.

Les NCC sont des objets d’intérêt du fait de leur résistance aux traitements thermiques et mécaniques. En effet, ils possèdent 2 températures de dégradation, une autour de 150°C-300°C qui correspond à la dégradation des régions amorphes résiduelles accessibles qui sont associées aux régions fortement sulfatées et une à plus haute température (300°C-400°C) qui correspond à la dégradation des parties cristallines difficilement accessibles au cœur du cristal. Par traitement basique à la soude, il est possible de désulfater les NCC pour augmenter leur stabilité thermique aux faibles températures pouvant aller jusqu’à 100°C de plus<sup>133</sup>. Cela rend leur utilisation possible dans de nombreux procédés à haute température, sans altérer leurs propriétés.

De plus, les NCC possèdent également de bonnes propriétés mécaniques intrinsèques. En effet, ce sont des objets hautement cristallins. Leur module d’Young dépend de nombreux paramètres comme la source dont ils sont extraits ou leur degré de cristallinité, cependant il a été observé que généralement le module est plus élevé dans le cas de NCC d’origine

animale (du tunicier) que végétale<sup>110,134</sup>. Globalement, leur module reste proche de celui de l'acier (150 GPa) pour une densité 5 fois inférieure (1,6 g/cm<sup>3</sup> contre 8 g/cm<sup>3</sup>), ce qui rend leur utilisation très intéressante, notamment en tant qu'agent de renfort dans des composites par exemple<sup>135</sup>.

Par ailleurs, les NCC étant des particules issues de la biomasse, ils présentent également l'avantage d'être biodégradables, non éco-toxiques, et biocompatibles. Les NCC étant composés de chaînes de cellulose, ils sont biodégradables au même titre que ce polysaccharide. La biodégradation de la cellulose en unités glucose requiert l'intervention concertée d'au moins trois différentes enzymes dites cellulases<sup>136</sup>. On distingue l'endoglucanase qui opère des coupures aléatoires dans les parties amorphes pour produire des cello-oligosaccharides ; l'exoglucanase qui permet de dégrader les parties cristallines de la cellulose et agit progressivement sur les extrémités réductrices et non-réductrices afin de générer des unités glucose, cellobiose et cello-oligosaccharides ; et enfin la  $\beta$ -glucosidase qui hydrolyse les cellodextrines et cellobioses afin d'obtenir des unités glucose. Il a été démontré que cette action reste efficace sur les structures cristallines comme de la cellulose microcristalline et donc également sur les nanocristaux de cellulose ; il a en effet été montré que les enzymes parviennent à « épilucher » les chaînes de cellulose de la structure cristalline<sup>136</sup>. Dans un environnement marin, la dégradation des NCC approche 60% après 27 jours d'incubation en bouteille fermée (test standardisé par l'OCDE), limite basse afin de caractériser les objets biodégradables, cette dégradation restant effective quelles que soient les conditions (humidité, anaérobie)<sup>137,138</sup>. Par ailleurs, leur bioaccumulation n'a pas d'impact sur la faune marine. En effet, aucune des cellules d'organismes marins n'a été affectée par la présence de NCC dans leur environnement démontrant la faible éco-toxicité des NCC<sup>139</sup>. De façon générale, il a été mis en évidence que les objets cristallins de petite taille étaient dégradés plus rapidement du fait d'une surface spécifique plus importante disponible pour l'interaction avec les enzymes. L'impact des NCC sur l'environnement apparaît donc assez faible.

Concernant les applications de matériaux constitués des NCC sur l'organisme humain la question est plus sensible. En effet, les cellulases sont principalement produites par des champignons, bactéries ou protozoaires, mais elles sont absentes de l'organisme humain. De plus, les nanomatériaux sont décrits comme nocifs pour la santé humaine, ne pouvant être éliminés de l'organisme classiquement par voie rénale. Se pose donc naturellement la question de leur biocompatibilité et de leur devenir s'ils ne peuvent pas être

biodégradés par voie enzymatique. Concernant les NCC, trois voies de contamination majeures sont possibles : la voie dermique, gastro-intestinale et respiratoire<sup>140</sup>. La voie respiratoire étant considérée comme la première voie d'entrée des nanoparticules ambiantes, elle a été plus amplement examinée notamment par étude de l'interaction entre les NCC et les cellules de poumons humains. De façon générale, les différentes études *in-vitro* et *in-vivo* concernant les différentes voies de contamination convergent et tendent à conclure que les NCC et les matériaux en contenant sont globalement non toxiques, dans une certaine limite de durée d'exposition et de concentration<sup>141-147</sup> et ce même dans le cas de NCC dont la surface avait préalablement été modifiée<sup>148</sup>. Cependant, une étude de Farcas *et al.*<sup>149</sup> met en garde contre une répercussion négative des NCC sur les spermatoocytes de rats, induisant une certaine reprotoxicité après inhalation de NCC. Il reste cependant nécessaire d'étudier le risque d'une exposition à long-terme afin de se positionner<sup>150</sup>. Pour plus d'informations sur la toxicité des NCC le lecteur est invité à se référer aux revues qui y sont dédiées<sup>146,147,151</sup>.

Ainsi, les NCC sont des particules d'intérêt majeur puisqu'ils répondent à de nombreuses problématiques étant peu chers, disponibles et renouvelables, facilement fonctionnalisables et peu toxique pour l'environnement. Leur toxicité vis-à-vis de l'organisme humain n'est pas encore clairement établie et reste à déterminer.

#### *Propriétés en solution*

Les NCC ont tendance à s'agréger en solution du fait de leur forte hydrophilie et capacité à former des liaisons hydrogènes inter-particules. Une des solutions est l'hydrolyse par l'acide sulfurique qui permet d'introduire des groupements sulfates ( $\text{OSO}_3^-$ ) négativement chargés à la surface des NCC et donc d'induire une répulsion électrostatique entre les particules. De façon similaire, les NCC carboxylés peuvent former des dispersions aqueuses stables par l'introduction de groupements carboxyles ( $\text{COO}^-/\text{H}^+$ ).

Une propriété de grand intérêt est la mouillabilité des NCC. Cette propriété est liée à la structure cristallographique des NCC. En effet un NCC se présente en réalité comme un bâtonnet hélicoïdal avec une section octogonale (Figure 1. 12). Il possède 6 plans majoritaires en terme de surface exposée, dont 4 hydrophiles avec des groupements hydroxyles pendants (1-10) (110) et 2 plans hydrophobes avec des hydrogènes et des groupements méthyle pendants (200). Les deux autres plans minoritaires sont hydrophiles (010)<sup>152-154</sup>. Ainsi, les NCC sont mouillés à la fois par des solvants hydrophiles et hydrophobes en moindre proportion, leur permettant de s'adsorber à des interfaces.

La proportion de groupements hydroxyles de surface pour les NCC de notre étude a été estimée par Brand *et al.*<sup>155</sup> à 3,10 mmol/g de NCC par RMN du phosphore.

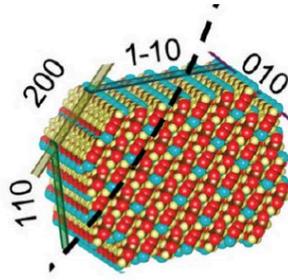


Figure 1. 12 : Structure cristallographique des NCC et mouillabilité. Adapté de <sup>154</sup>.

Par ailleurs, cette structure anisotrope caractéristique des NCC leur permet d’adopter un comportement de cristal liquide, lorsqu’ils sont dispersés dans l’eau ou autre solvant polaire (DMSO, DMF...) <sup>156</sup>. A faible concentration, une suspension de NCC est isotrope et les particules s’agencent de façon aléatoire. A forte concentration, les NCC s’agencent en phase cholestérique. Chaque plan possède sa propre orientation préférentielle, du fait de la structure hélicoïdale des NCC, formant ainsi une phase cholestérique <sup>157</sup>.

Les NCC possèdent des propriétés de biréfringence ou double réfringence qui peuvent être observées à l’aide d’un polariseur et analyseur croisés en raison de leurs 2 indices de réfraction légèrement différents selon que l’on considère leur axe longitudinal ou transversal (respectivement 1,618 et 1,544) <sup>158</sup>.

### 1.3.2 Modifications des nanocristaux de cellulose

La modification des NCC a été largement étudiée, le plus généralement dans l’optique de rendre ces nanoparticules hydrophiles compatibles avec des solvants apolaires ou des matrices de polymère hydrophobes. De plus, de nombreuses modifications de surface des NCC sont rendues possibles par la présence des fonctions alcool et sulfate. Il est ainsi possible de classer les modifications réalisées en différentes catégories : les modifications non covalentes, les modifications covalentes par greffage de petites molécules, les modifications par greffage de chaînes polymères par « greffage sur » (« *grafting onto* » ) ou « greffage à partir de » (« *grafting from* ») (Figure 1. 13). Le nombre de publications traitant de la modification des NCC a donné lieu à différentes revues sur lesquelles nous nous sommes appuyées pour rédiger cette partie. Nous invitons le lecteur à les consulter pour plus d’information <sup>110,122,157,159-161</sup>.

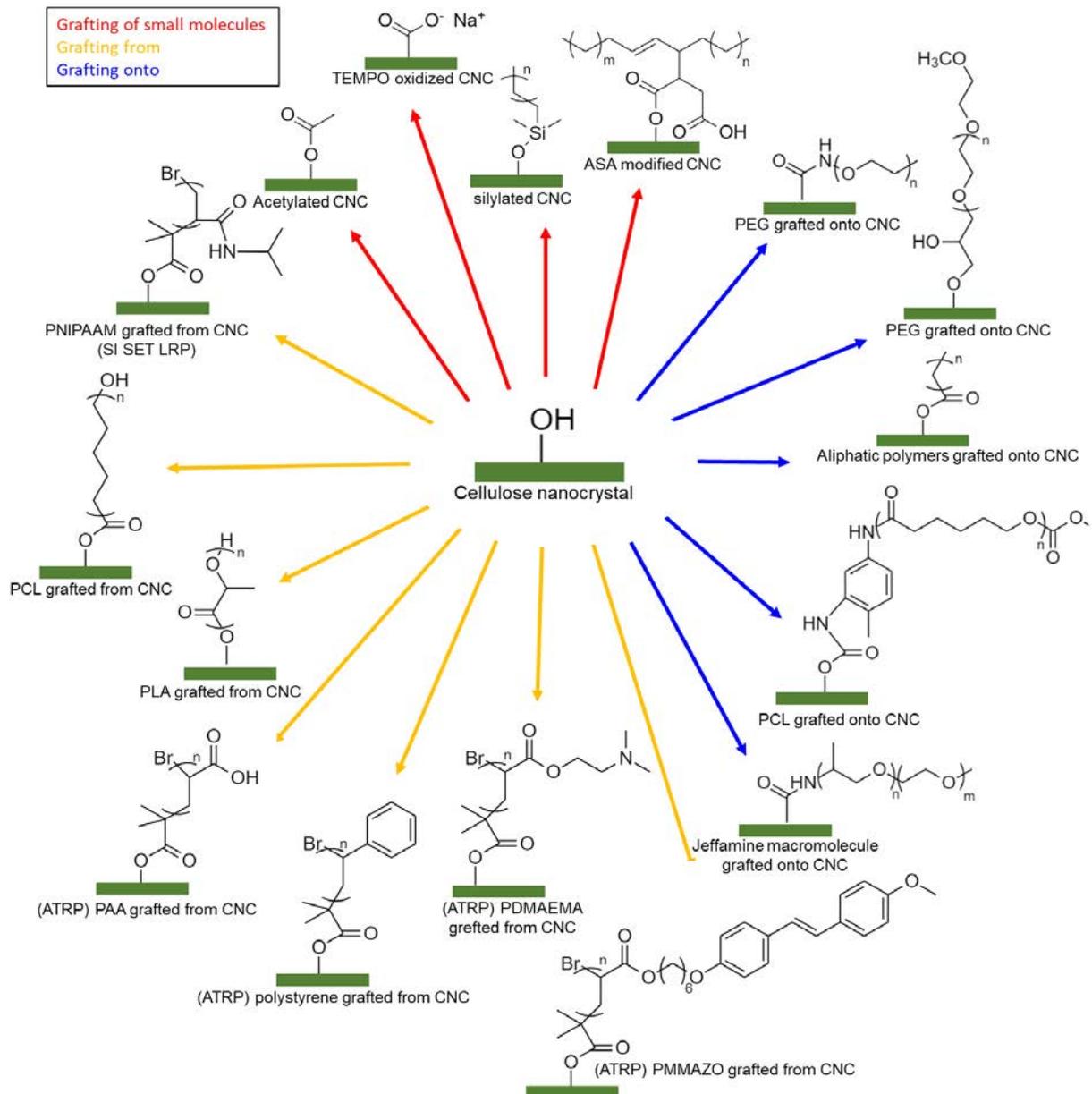


Figure 1. 13 : Stratégies de modification de la surface des NCC (rouge = greffage molécules, bleu = « grafting onto », jaune = « grafting from »). Adapté de <sup>162</sup>.

### i. Modification non covalente

La modification non covalente des NCC réside en l'adsorption de molécules, elle présente l'avantage de ne pas dégrader la nanoparticule et d'être facilement conductible en milieu aqueux. Du fait de la surface globalement chargée négativement des NCC, des études se sont portées sur l'adsorption électrostatique de tensioactifs le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)<sup>163</sup>, un tensioactif cationique. L'adsorption de macromolécules a également été explorée, avec l'adsorption par couche dite « *layer-by-layer* » de polyélectrolytes<sup>164</sup>. Du fait de la présence de nombreux groupements hydroxyles en surface, il est également possible d'adsorber des molécules en tirant parti

des forces de van der Waals et notamment à la capacité des NCC à former les liaisons hydrogène. Rojas *et al.* ont montré qu'il était possible d'adsorber des tensioactifs comme le sorbitane de monostearate<sup>165,166</sup>, un tensioactif non ionique, mais cette stratégie peut être étendue à des macromolécules comme le xyloglucan<sup>167</sup>, qui possède une adsorption spécifique avec la cellulose (liaisons hydrogène multivalentes). Ce type de modification reste cependant limitée puisque seules des faibles densités d'adsorption peuvent être atteintes.

#### ii. *Modification covalente de motifs de faible masse molaire*

Plus robuste que la modification par adsorption, la modification covalente a été largement étudiée. Différentes stratégies peuvent être choisies pour modifier la surface des NCC (Figure 1. 13). Une attention particulière sera portée à la description de l'estérification qui est la réaction employée dans cette thèse.

##### a) *Oxydation*

L'oxydation peut remplacer l'étape d'hydrolyse afin d'isoler les NCC. Les particules ne présentent alors pas de groupements sulfates à leur surface mais des fonctions acide carboxylique et aldéhyde. L'oxydation la plus répandue est conduite en présence d'hypochlorite catalysée par le 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)<sup>168</sup>, elle peut être réalisée en amont d'une amidation pour introduire des fonctions alkyle en surface du cristal<sup>169</sup>.

##### b) *Carbamation*

La carbamation consiste en la réaction entre une fonction alcool et un isocyanate. Cette modification a été utilisée notamment pour modifier la mouillabilité des NCC par greffage de chaînes alkyles<sup>170</sup> ou pour introduire des fonctions photoclivables afin de récupérer des polymères greffés par ATRP<sup>171</sup> (*Atom Transfer Radical Polymerization*) et synthétiser des matériaux auto-cicatrisants<sup>172</sup>. Cette réaction présente l'avantage d'avoir de bons rendements dus à la bonne réactivité des fonctions isocyanate envers les fonctions alcool. La liaison uréthane formée est stable chimiquement et la réaction ne conduit à la formation d'aucun sous-produit tant que le milieu reste sec.

##### c) *Ethérification*

L'éthérification peut être réalisée pour isoler les NCC au même titre que l'oxydation ou l'hydrolyse acide ou *a posteriori* comme réaction de modification de surface. Elle peut être réalisée par réaction avec des halogénoalcanes comme le chlorométhane ou le chloroéthane qui sont néanmoins des réactifs toxiques et corrosifs. Une alternative est

d'employer des époxydes comme le chlorure de glycidyltriméthylammonium<sup>173-175</sup>. Cette stratégie a été largement étudiée, notamment pour le greffage de groupements ammonium chargés<sup>175</sup> ou de fonctions fluorescentes<sup>176</sup>.

#### d) Silylation

La silylation est conduite par réaction avec des alcoxysiloxanes, par hydrolyse/condensation en milieu acide<sup>177,178</sup> ou avec des chlorosilanes en milieu anhydre. Les chlorosilanes sont très réactifs et peuvent être utilisés sans catalyseur mais ils présentent l'inconvénient de libérer de l'acide chlorhydrique qui peut endommager la cristallinité des NCC<sup>179</sup>. En fonction du groupement alkyle associé à l'alkoxysilane, il est possible de fonctionnaliser les NCC avec différentes fonctions comme des chaînes alkyles (de l'isopropyle au *n*-dodécyle)<sup>179,180</sup>, des amines, des fonctions vinyliques ou des méthacrylates<sup>181</sup>. De façon générale, cette réaction est largement utilisée pour modifier la mouillabilité des NCC.

#### e) Estérification

L'estérification est une réaction largement étudiée pour la modification des NCC. Elle peut être conduite par réaction avec des acides carboxyliques, des esters de vinyliques ou plus communément avec des anhydrides et halogénures d'acyles. La réaction est généralement conduite dans des conditions anhydres<sup>182</sup>. Cette réaction présente l'avantage que les cristaux modifiés peuvent être facilement caractérisés par spectroscopie (Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF ou RMN), en identifiant la signature du motif ester. Il est également possible de remonter au taux de greffage par titrage des groupements ester après saponification des NCC.

La réaction des NCC avec des acides carboxyliques s'effectue selon une estérification de Fisher. Cette fonctionnalisation peut être réalisée *in-situ* pendant l'étape d'hydrolyse acide des NCC par utilisation d'un mélange d'acide acétique, butyrique et hydrochlorique, et conduit selon les auteurs à une conversion quasi totale des hydroxyles de surface<sup>122</sup>.

La réaction avec les esters de vinyliques est une transestérification qui permet de transformer un groupement ester en un autre, par échange de son groupement alcoyle. C'est une méthode douce qui peut être conduite dans le DMSO en présence d'une base douce comme le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. L'équilibre étant déplacé spontanément vers la formation des NCC estérifiés, cette méthode permet de facilement greffer un large choix d'esters<sup>183,184</sup>.

Cependant, l'estérification des NCC la plus répandue reste celle issue de la réaction avec des anhydrides<sup>162</sup> et halogénures d'acyles<sup>122</sup>. La réaction est conduite en milieu anhydre,

dans un solvant organique polaire comme la pyridine, le DMF ou le DMSO (ou dans certains cas sans solvant<sup>185</sup>). Elle nécessite l’utilisation d’un catalyseur (pyridine, DMAP, TEA<sup>186-188</sup>) afin de piéger l’acide ou le proton de l’hydrohalogéné formé au cours de la réaction. Cette stratégie a été employée sur les NCC<sup>122,157,189</sup> notamment dans l’optique de modifier leur mouillabilité<sup>190</sup> et de les rendre compatibles avec des matrices polymères hydrophobes<sup>162</sup> ou de limiter leur sensibilité à l’eau.

Par ailleurs, l’estérification des NCC par des bromure d’acyles permet l’introduction d’amorceur de polymérisation radicalaire contrôlée type ATRP, afin de pouvoir ultérieurement fonctionnaliser la surface des NCC par des chaînes polymères selon la stratégie « *grafting from* ».

### iii. *Modification par greffage de chaînes polymère*

De nombreuses études font état de greffage de chaînes polymères à la surface des NCC. Celui-ci peut être réalisé selon deux stratégies : le « *grafting onto* » qui consiste à venir greffer des chaînes polymères pré-existantes à l’aide d’un agent de couplage et le « *grafting from* » qui consiste à faire propager la chaîne *in-situ* à partir de la surface du NCC en présence de monomères et d’amorceurs.

#### a) *Grafting onto*

La première occurrence du recours à la stratégie « *grafting onto* » sur des NCC a été conduite par Araki *et al.*<sup>132</sup> en greffant des chaînes de polyéthylène glycol (PEG) sur le cristal soumis préalablement à une oxydation TEMPO suivie d’une amidation.

De la même façon, des macromolécules biologiques comme des oligomères d’ADN ont pu être greffées sur des NCC<sup>191</sup>. Cette stratégie est intéressante pour obtenir des matériaux parfaitement contrôlés, puisque les greffons peuvent être caractérisés en amont et pour greffer des polymères complexes ou difficilement synthétisables *in-situ*. Cependant, elle reste limitée puisqu’elle ne permet pas un taux de greffage important du fait de la gêne stérique entre les chaînes greffées et les chaînes en solution. De plus, la viscosité du milieu est souvent importante du fait de la présence de macromolécules en solution<sup>160</sup>.

#### b) *Grafting from*

En comparaison avec la stratégie de greffage précédente, la méthode de « *grafting from* » permet d’accéder à des densités de greffage plus importantes ainsi qu’à un meilleur contrôle de la structure du cristal greffé final<sup>160</sup>. Cette stratégie a été pour la première fois utilisée par Habibi *et al.*<sup>192-194</sup> en amorçant la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l’ $\epsilon$ -caprolactone sur des NCC, puis poursuivie par Lin *et al.*<sup>195,196</sup> afin d’intégrer

les NCC-polycaprolactone dans une matrice d'acide polylactique. Hormis la caprolactone, des lactides ont également été polymérisés avec succès à la surface des NCC<sup>197</sup>.

Afin de pallier le défaut de contrôle des chaînes greffées sur le NCC par rapport à la stratégie « *grafting onto* », une solution est de recourir à des polymérisations dites contrôlées. L'ATRP et par extension la SI-ATRP (*Surface Initiated ATRP*) ont été envisagées pour la modification des NCC. Les premiers travaux faisant état d'ATRP sur des NCC ont été réalisés par Yi *et al.*<sup>198</sup> mais se focalisent essentiellement sur l'étude de l'auto-assemblage en phase chirale nématique des NCC-g-polystyrène. Une étude plus approfondie de la réaction de polymérisation a été ultérieurement menée par Morandi *et al.*<sup>199</sup> par amorçage de chaînes à partir de la surface des NCC, en faisant varier la longueur de chaînes de polystyrène et les conditions de réaction. Par la suite d'autres polymères ont été amorcés à partir de la surface des NCC comme du polystyrène photoclivable<sup>171</sup>, des polymères thermo- et pH-sensibles comme le poly(N,N-diméthylamino-éthylméthacrylate) (PDMAEMA)<sup>200</sup>, des brosses d'acide polyacrylique<sup>201</sup> ou des polymères cristaux liquides comme le poly(6-(4-(4-méthoxyphénylazo)phenoxy)hexylméthacrylate) (PMMAZO)<sup>202</sup>. De la même façon, la SI-SET-LRP (*Surface Initiated Single Electron Transfer Living Radical Polymerization*) a également été étudiée, avec par exemple, le greffage de polyNIPAM thermosensible<sup>203</sup>.

### 1.3.3 Matériaux fonctionnels à partir d'émulsions stabilisées par des NCC

Comme il a été établi précédemment, les NCC natifs ont une certaine mouillabilité conférée par leur structure cristallographique partagée entre plans hydrophiles et hydrophobes. Cela leur permet de s'adsorber à des interfaces type eau-huile<sup>204</sup>. Lorsqu'ils s'adsorbent à une interface, les NCC étant anisotropes sont soumis à des forces capillaires importantes<sup>203</sup>. Ces interactions sont le moteur d'une auto-organisation des NCC afin de couvrir densément l'interface<sup>205</sup>. Si les NCC natifs ne sont mouillés préférentiellement que par la phase aqueuse, de nombreuses études ont été menées sur la modification des NCC afin de modifier leur mouillabilité et de les rendre dispersables dans des milieux organiques. Ainsi, les NCC se présentent comme des candidats prometteurs pour la stabilisation d'émulsions, ayant la capacité de s'adsorber à l'interface, de la couvrir densément apportant ainsi robustesse et stabilité au système et finalement de venir stabiliser des émulsions directes ou inverses en fonction de leur mouillabilité.

Grâce à ces propriétés, de nombreuses études se sont portées sur la stabilisation d'émulsions par des NCC, et par extension sur la synthèse de matériaux à partir

d'émulsions stabilisées par des NCC. Dans cette partie un état de l'art sur les systèmes pré-existants a été effectué. Nous nous sommes intéressés aux émulsions de Pickering directes, inverses et doubles faisant usage de NCC et aux matériaux issus de la polymérisation de ces systèmes. Par polymérisation de la phase dispersée, des latex ont été obtenus, notamment dans l'optique d'un usage de ces objets en tant que charges dans des composites. Par polymérisation de la phase continue, des systèmes type mousses solides ou polyHIPE ont été obtenus. Une revue récente sur l'étendue de la littérature sur ce sujet peut être consultée<sup>206</sup>.

#### *i. Emulsions de Pickering*

L'étude de la formulation des émulsions de Pickering a connu un essor au début des années 2000 notamment du fait de leur avantage en terme de stabilité, en comparaison avec leurs homologues stabilisées par des tensioactifs. Le choix des particules pour la stabilisation des émulsions se tourne de plus en plus vers des matériaux respectueux de l'environnement, bio-disponibles, biocompatibles ou biodégradables. C'est donc naturellement que la recherche s'est orientée vers les matériaux à base de cellulose. Des chercheurs ont tenté de démontrer la mouillabilité des matériaux cellulosiques (cellulose microfibrillée MFC, cellulose microcristalline MCC, cellulose nanofibrillée NFC...) et leur capacité à stabiliser des émulsions<sup>207,208</sup>, cependant leur recherche a été peu fructueuse et la stabilisation a souvent nécessité de les associer à des co-stabilisants tensioactifs. La première étude démontrant la capacité des NCC issus de bactéries à stabiliser seuls des émulsions directes hexadécane-dans-eau a été publiée en 2011 par Kalashnikova *et al.*<sup>205</sup>. Cette étude met en avant le phénomène de coalescence limitée, pour des concentrations en NCC entre 0 g/L et 5 g/L par rapport à la phase dispersée, permettant ainsi de quantifier le taux de couverture des gouttes, évalué à une couverture de 60%. Les émulsions ainsi formulées ont présenté une stabilité sur plusieurs mois. Cette stabilité est dépendante de l'état de charge de surface des NCC employés. En effet, Capron *et al.* ont montré que pour une densité de charge supérieure à 0,03 e/nm<sup>2</sup> les NCC ne pouvaient plus stabiliser efficacement l'émulsion, du fait d'une trop forte répulsion électrostatique entre les particules à la surface de la goutte. De même, le rapport d'aspect des NCC utilisés a une influence, notamment au niveau du taux de couverture des gouttes. Des émulsions densément couvertes sont obtenues avec des NCC courts avec de faibles rapports d'aspects, ce qui leur confère une bonne stabilité vis-à-vis du crémage ou de la centrifugation. A l'inverse avec un rapport d'aspect élevé, les émulsions sont moins

densément couvertes, descendant jusqu’à 40% de couverture pour les rapports de forme les plus élevés. Dans cette configuration, les NCC s’organisent en un réseau interconnecté ce qui permet aux émulsions de rester stables en dépit d’un faible taux de couverture, cependant les émulsions résultantes sont plus sujettes à la floculation (Figure 1. 14).

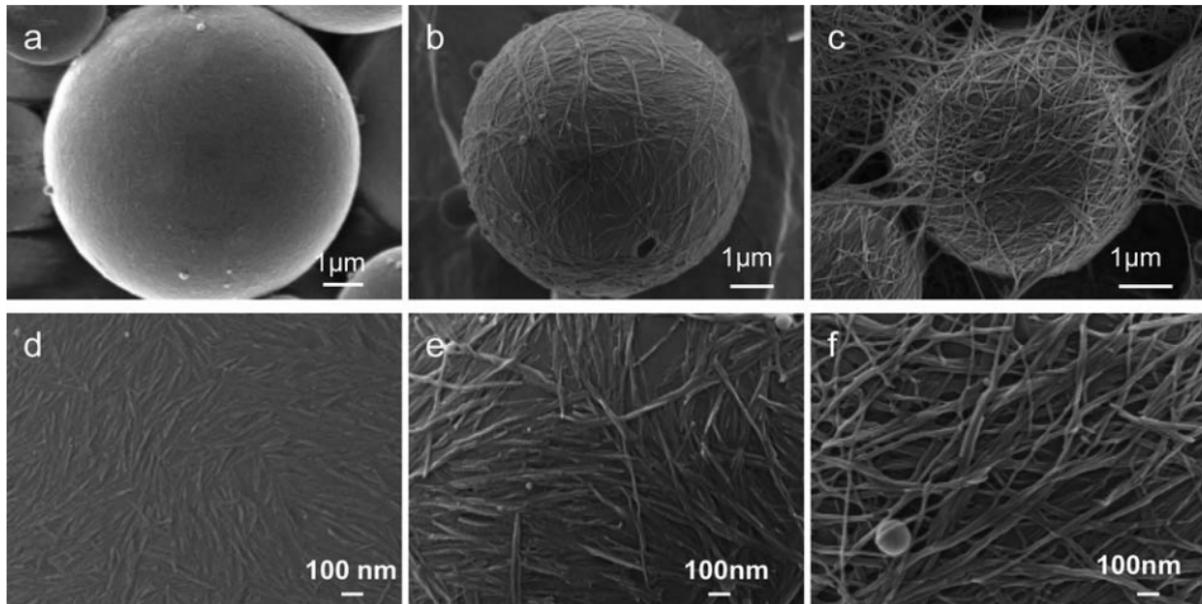


Figure 1. 14 : Couverture de goutte par des NCC de différents rapports d’aspect (RA). a) NCC de coton, RA=13, b) NCC de bactéries, RA=47, c) NCC de *Claudophora*, RA=160, et d), e), f) des agrandissements respectifs de la surface des gouttes de a), b), c) respectivement. Adapté de <sup>209</sup>.

Si l’hexadécane est l’huile qui a été le plus largement utilisée pour la stabilisation des émulsions avec des NCC natifs, d’autres solvants organiques ou huiles ont également été étudiés tant pour des études théoriques qu’appliquées (dodécane<sup>210</sup>, huile de maïs<sup>211</sup>, huile de coco<sup>212</sup>, acide oléique<sup>213</sup> et huile de tournesol<sup>214</sup>). D’autres systèmes ont également pu être stabilisés par des NCC natifs, comme des émulsions eau-dans-eau notées E/E. La formulation de ces émulsions réside dans la non miscibilité des deux phases de même nature. Pour les émulsions E/E, des polymères incompatibles sont solubilisés dans chacune des deux phases, généralement le dextrane et le polyéthylène glycol. Ces systèmes ont la particularité de ne pas pouvoir être stabilisés par des tensioactifs, l’épaisseur de l’interface étant de l’ordre de grandeur de la longueur de corrélation des polymères pouvant aller jusqu’à une dizaine de nanomètres (contre environ 0,3 nm pour une émulsion H/E), soit bien plus grande que la taille des tensioactifs moléculaires<sup>215,216</sup>.

Si les NCC natifs peuvent stabiliser différents types d’émulsions (H/E, E/E), les occurrences de leur utilisation restent faibles, car les émulsions ainsi formulées restent

moins stables qu’avec des NCC modifiés. Comme il a précédemment été décrit, la chimie de surface joue un rôle prépondérant vis-à-vis de l’adsorption des particules à l’interface. Dans un premier temps, l’adsorption de molécules cationiques sur les NCC a permis de neutraliser les charges initialement présentes sur les particules, modifiant ainsi leur état de surface et améliorant la stabilisation des émulsions<sup>217</sup>. Les NCC présentant une surface facilement modifiable, des modifications de surface ont été également effectuées pour améliorer la stabilité d’émulsions directes ou au contraire permettre la stabilisation d’émulsions inverses. Ces modifications permettent de moduler l’angle de contact, et d’orienter le sens de l’émulsion formulée<sup>2</sup>, en accord avec la règle de Bancroft étendue par Schulman et Leja<sup>25</sup>. Ainsi, les modifications covalentes de surface précédemment évoquées comme l’oxydation<sup>218</sup>, l’estérification<sup>77</sup> ou le greffage de polymères<sup>219</sup> ont été mises à profit pour stabiliser des émulsions. La première occurrence de stabilisation d’émulsion par des NCC modifiés est le travail de Zoppe *et al.*, utilisant des NCC greffés avec des chaînes de polyNIPAM, montrant dans le même temps la possibilité de réaliser des émulsions de Pickering stimulables avec des NCC<sup>220</sup>. Cette fonctionnalité a été étendue à des systèmes multi-sensibles au pH et à la température grâce à des fonctionnalisations avec du polyDMAEMA<sup>221</sup> ou une jeffamine<sup>222</sup>. Une double sensibilité au pH et à un champ magnétique a même pu être obtenue par association des NCC avec des particules magnétiques.

Si la majeure partie des études portent sur la stabilisation d’émulsions directes, la modification des NCC a également permis la stabilisation d’émulsions inverses E/H. Ces émulsions restent assez peu explorées<sup>217,218,223</sup>.

La modulation contrôlée de la mouillabilité des NCC a également permis d’accéder à des architectures plus complexes, comme des émulsions multiples, en particuliers des émulsions doubles. Si la plupart des systèmes co-stabilisent les émulsions doubles avec des tensioactifs, certains projets ont montré qu’il était possible d’obtenir des objets stabilisés entièrement par des particules et même entièrement par des NCC ou dérivés de cellulose. Ainsi, Zhu *et al.*<sup>70</sup> ont pu formuler des émulsions doubles E/H/E en utilisant des NCC pour l’écorce externe et des particules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour les gouttelettes internes. De la même façon Spyropoulos *et al.*<sup>78</sup> ont pu stabiliser des émulsions doubles E/H/E, en utilisant des particules de rutine pour les globules et des particules d’éthyle cellulose hydrophobes, pour les gouttelettes. Enfin, Cunha *et al.*<sup>76</sup> et Werner *et al.*<sup>77</sup> ont développé respectivement des émulsions doubles H/E/H et E/H/E pouvant être stabilisées

entièrement par des NCC, en recourant à une modification avec respectivement des chaînes alkyles ou des fonctions bromées, pour la stabilisation de l'interface E/H. Ces systèmes restent assez peu décrits en comparaison avec les systèmes d'émulsions simples, notamment les émulsions directes. Cependant, si leur utilisation est prometteuse pour accéder à des objets complexes, les seules études portant sur ce sujet se limitent à une preuve de concept et ne les valorisent pas par l'étude d'applications potentielles.

*ii. Polymérisation d'émulsions de Pickering stabilisées par des NCC*

Si les émulsions de Pickering trouvent un large domaine d'application, leur polymérisation permet d'étendre leur potentiel. Les spécificités intéressantes des NCC sont leur morphologie allongée ainsi que les propriétés mécaniques qu'elles induisent. En effet, leur forme de bâtonnet leur permet d'atteindre des taux de couverture supérieurs à 0,9 (compacité maximale pour des sphères dures en empilement hexagonal compact). De plus, leur ancrage à l'interface a suscité l'interrogation quant au transfert de leur propriétés mécaniques aux matériaux résultants.

Les premières mentions de polymérisation d'émulsions stabilisées par des NCC relèvent en réalité d'un souci d'imagerie. En effet, l'hexadécane utilisé pour la formulation a été remplacé par du styrène afin de pouvoir observer les émulsions, et l'agencement des NCC à l'interface, en microscopie électronique à balayage (MEB)<sup>154,205,209</sup>. Par la suite, les NCC en tant que stabilisants de particules polymères ont suscité un grand intérêt grâce à leurs propriétés mécaniques et ils ont été utilisés en tant qu'agents de renfort au sein de matrices composites. Ces études font souvent état de polymérisations en suspension de monomères vinyliques, généralement du styrène ou du méthacrylate de méthyle, menant à des latex de taille micrométrique<sup>81,205,224-229</sup>. D'autres études se sont intéressées à la polymérisation en mini-émulsion, permettant de générer des latex de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres<sup>230-232</sup>. En effet, il a été démontré que la dispersion des NCC dans le composite, ainsi que les propriétés mécaniques du composite final, étaient améliorées par la mise en forme de latex de faible taille<sup>84</sup>.

Si pour la formation de films, la morphologie des objets obtenus importe peu et consiste généralement en des billes de polymère pleines décorées par les NCC stabilisants, certains auteurs se sont intéressés à faire varier cette morphologie. Des morphologies capsules creuses ont pu être obtenues en recourant à la polymérisation radicalaire contrôlée, ATRP<sup>77</sup> ou RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*)<sup>233,234</sup> en plaçant respectivement l'amorceur ou l'agent de transfert sur les NCC stabilisants. Zhang *et al.*<sup>92</sup>

ont également pu obtenir des capsules creuses en solubilisant le styrène ou la 4-vinyl pyridine dans un non-solvant des polymères formés, le toluène, forçant ainsi la migration du polymère lors de sa croissance vers l'interface. Nipelö *et al.*<sup>235</sup> ont eux employé la technique du « cœur sacrificiel » afin d'obtenir des billes creuses après solubilisation, *a posteriori*, du cœur polystyrène de leurs latex ne conservant alors que l'écorce de NCC. Des émulsions concentrées stabilisées par des NCC ont aussi été lyophilisées afin d'en extraire une structure d'aérogel très poreuse<sup>236-240</sup>. Cependant ces matériaux qui présentent l'avantage d'avoir une faible densité et une grande surface spécifique sont soumis à une contraction de volume importante lors du séchage, fragilisant le matériau final. C'est pourquoi d'autres études ont porté vers la synthèse de polyHIPE, des émulsions très concentrées dont la phase continue est polymérisée<sup>77,97,241</sup>. Les NCC ont servi de particules modèles pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la formation de ces matériaux<sup>77</sup>, mais leur usage a également permis d'améliorer les propriétés mécaniques de ces édifices qui restent malgré tout fragiles<sup>98,99</sup>. Lee *et al.* ont montré qu'une forte synergie entre la particule et le polymère était nécessaire afin de transférer les propriétés mécaniques des particules au matériau poreux<sup>242</sup>. Cette piste d'étude qui permet de coupler structure du polyHIPE et ses propriétés mécaniques n'a pas encore été complètement exploitée.

#### 1.4 Stratégie choisie dans cette thèse et innovation du système

Cette étude bibliographique permet de mettre en avant l'intérêt croissant de la communauté sur les émulsions de Pickering. De nombreuses équipes ont exploré leur stabilisation avec tous types de particules, dont plus récemment une utilisation accrue de particules organiques d'origine naturelle en raison de leurs avantages en terme de biodisponibilité, biocompatibilité et biodégradabilité. Parmi ces particules, les nanocristaux de cellulose se détachent du fait de leur très grande biodisponibilité, facilité d'extraction et de modification, couplé à des propriétés intrinsèques d'intérêt. Cependant, si ces particules ont été étudiées en tant que particules stabilisantes, la modularité que permettent les émulsions de Pickering résultantes n'a été que peu exploitée.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est d'explorer les possibilités offertes par la polymérisation d'émulsions de Pickering stabilisées par des nanocristaux de cellulose. Une attention particulière sera apportée à l'investigation de systèmes jusqu'ici peu décrits, comme les

émulsions inverses diluées pour l’obtention de particules polymères hydrophiles, les émulsions inverses très concentrées pour l’obtention de polyHIPE hydrophobes et enfin les émulsions doubles H/E/H pour l’obtention de capsules matricielles multi-cœur par polymérisation de la phase intermédiaire. Afin de conserver les avantages apportés par les nanocristaux de cellulose, les systèmes étudiés seront choisis de telle sorte à maintenir un système biocompatible chaque fois que cela sera possible.

**Références :**

- (1) Gibbs, J. W. A. du texte. The Collected Works of J. W. Gibbs. **1928**.
- (2) Bancroft, W. The Theory of Emulsification, V. *J. Phys. Chem.* **1913**, 17 (6), 501–519.
- (3) Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H. The Theory of Emulsification. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 45 (12), 2780–2788.
- (4) Binks, B. P. Particles as Surfactants Similarities and Differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 21–41.
- (5) Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311–326.
- (6) Binks, B. P.; Horozov, T. S. Colloidal Particles at Liquid Interfaces: An Introduction. In *Cambridge: Cambridge University Press*; Cambridge University Press, 2006; pp 1–74. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511536670.002>.
- (7) Pieranski, P. Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45 (7), 569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.569>.
- (8) Thivilliers, F. Gels d'émulsions à Base d'huiles Cristallisables : Mécanismes de Formation et Propriétés Rhéologiques, Université de Bordeaux, 2008.
- (9) Destribats, M. Emulsions Stabilisées Par Des Particules Colloïdales Stimulables : Propriétés Fondamentales et Matériaux, 2010.
- (10) Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. Capillary Interactions between Particles Bound to Interfaces, Liquid Films and Biomembranes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 85, 145.
- (11) Stamou, D.; Duschl, C.; Johannsmann, D. Long-Range Attraction between Colloidal Spheres at the Air-Water Interface: The Consequence of an Irregular Meniscus. *Phys. Rev. E* **2000**, 62 (4), 5263–5272.
- (12) Kralchevsky, P. A.; Denkov, N. D. Capillary Forces and Structuring in Layers of Colloid Particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383–401.
- (13) Ballard, N.; Bon, S. A. F. Equilibrium Orientations of Non-Spherical and Chemically Anisotropic Particles at Liquid-Liquid Interfaces and the Effect on Emulsion Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, 448, 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.069>.
- (14) Park, B. J.; Lee, D. Equilibrium Orientation of Nonspherical Janus Particles at Fluid-Fluid Interfaces. *ACS Nano* **2012**, 6 (1), 782–790. <https://doi.org/10.1021/nn204261w>.
- (15) Peddireddy, K. R.; Nicolai, T.; Benyahia, L.; Capron, I. Stabilization of Water-in-Water Emulsions by Nanorods. *ACS Macro Lett.* **2016**, 5, 283–286. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00953>.
- (16) Capron, I.; Rojas, O. J.; Bordes, R. Behavior of Nanocelluloses at Interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2017**, 29, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.04.001>.
- (17) Loudet, J. C.; Alsayed, A. M.; Zhang, J.; Yodh, A. G. Capillary Interactions between Anisotropic Colloidal Particles. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94 (1), 018301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.018301>.
- (18) Zanini, M.; Isa, L. Particle Contact Angles at Fluid Interfaces: Pushing the Boundary beyond Hard Uniform Spherical Colloids. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, 28 (31), 313002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/31/313002>.
- (19) Botto, L.; Lewandowski, E. P.; Cavallaro, M.; Stebe, K. J. Capillary Interactions between Anisotropic Particles. *Soft Matter* **2012**, 8, 9957–9971. <https://doi.org/10.1039/c2sm25929j>.
- (20) Luu, X.-C.; Striolo, A. Ellipsoidal Janus Nanoparticles Assembled at Spherical Oil/Water Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 13737–13743. <https://doi.org/10.1021/jp5085422>.
- (21) Sun, A.; Lahann, J. Exploiting Particle Shape in Solid Stabilized Emulsions. *Soft Matter* **2008**, 5, 1717–1727. <https://doi.org/10.1039/b816680c>.
- (22) Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Bibette, J. *Emulsion Science. Basic Principles*; 2007.
- (23) Pickering, S. U. CXCVI.—Emulsions. *J. Chem. Soc. Trans.* **1907**, 91, 2001–2021.
- (24) Ramsden, W. Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation).—Preliminary Account. *Proc. R. Soc. London* **1904**, 72 (477-48), 156–164.
- (25) Schulman, J. H.; Leja, J. Control of Contact Angles at the Oil-Water-Solid Interfaces. Emulsions Stabilized by Solid Particles (BaSO<sub>4</sub>). *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 598–605.
- (26) Destribats, M.; Gineste, S.; Laurichesse, E.; Tanner, H.; Leal-Calderon, F.; Héroguez, V.; Schmitt, V. Pickering Emulsions: What Are the Main Parameters Determining the Emulsion Type and Interfacial Properties? *Langmuir* **2014**, 30, 9313–9326. <https://doi.org/10.1021/la501299u>.
- (27) Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica. *Langmuir* **2000**, 16 (6), 2539–2547. <https://doi.org/10.1021/LA991081j>.

- (28) Ostwald, W. Blocking of Ostwald Ripening Allowing Long-Term Stabilization. *Z Phys. Chem* **1901**, 37, 385.
- (29) Lucassen-Reynders, E. H. *Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action*, Dekker.; New York, 1981.
- (30) Wiley, R. M. Limited Coalescence of Oil Droplets in Coarse Oil-in-Water Emulsions. *J. Colloid Sci.* **1954**, 9 (5), 427–437. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(54\)90030-6](https://doi.org/10.1016/0095-8522(54)90030-6).
- (31) Arditty, S.; Whitby, C. P.; Binks, B. P.; Schmitt, V.; Leal-Calderon, F. Some General Features of Limited Coalescence in Solid-Stabilized Emulsions. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 11, 273–281. <https://doi.org/10.1140/epje/i2003-10018-6>.
- (32) Arditty, S.; Schmitt, V.; Giermanska-Kahn, J.; Leal-Calderon, F. Materials Based on Solid-Stabilized Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 659–664. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.001>.
- (33) Arditty, S.; Schmitt, V.; Lequeux, F.; Leal-Calderon, F. Interfacial Properties in Solid-Stabilized Emulsions. *Eur. Phys. J. B* **2005**, 44, 381–393. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2005-00137-0>.
- (34) Gonzalez Ortiz, D.; Pochat-Bohatier, C.; Cambedouzou, J.; Bechelany, M.; Miele, P. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017>.
- (35) Lam, S.; Velikov, K. P.; Velev, O. D. Pickering Stabilization of Foams and Emulsions with Particles of Biological Origin. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, 19, 490–500. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.07.003>.
- (36) Yang, Y.; Fang, Z.; Chen, X.; Zhang, W.; Xie, Y.; Chen, Y.; Liu, Z.; Yuan, W. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Frontiers in Pharmacology*. Frontiers Research Foundation May 23, 2017. <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00287>.
- (37) Dupont, H.; Maingret, V.; Schmitt, V.; Héroguez, V. New Insights into the Formulation and Polymerization of Pickering Emulsions Stabilized by Natural Organic Particles. *Macromolecules* **2021**, 54 (11), 4945–4970. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00225>.
- (38) Maingret, V.; Schmitt, V.; Héroguez, V. Spatio-Temporal Control over Destabilization of Pickering Emulsions Stabilized by Light-Sensitive Dextran-Based Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 269, 118261. <https://doi.org/10.1016/j.CARBPOL.2021.118261>.
- (39) Tzoumaki, M. V.; Moschakis, T.; Scholten, E.; Biliaderis, C. G. In Vitro Lipid Digestion of Chitin Nanocrystal Stabilized o/w Emulsions. *Food Funct.* **2013**, 4 (1), 121–129. <https://doi.org/10.1039/c2fo30129f>.
- (40) Wei, Z.; Wang, C.; Zou, S.; Liu, H.; Tong, Z. Chitosan Nanoparticles as Particular Emulsifier for Preparation of Novel PH-Responsive Pickering Emulsions and PLGA Microcapsules. *Polymer (Guildf)*. **2012**, 53 (6), 1229–1235. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.02.015>.
- (41) Li, C.; Sun, P.; Yang, C. Emulsion Stabilized by Starch Nanocrystals. *Starch* **2012**, 64 (6), 497–502. <https://doi.org/10.1002/star.201100178>.
- (42) Lu, X.; Xiao, J.; Huang, Q. Pickering Emulsions Stabilized by Media-Milled Starch Particles. *Food Res. Int.* **2018**, 105, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.006>.
- (43) Lu, X.; Wang, Y.; Li, Y.; Huang, Q. Assembly of Pickering Emulsions Using Milled Starch Particles with Different Amylose/Amylopectin Ratios. *Food Hydrocoll.* **2018**, 84 (January), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.045>.
- (44) Li, C.; Li, Y.; Sun, P.; Yang, C. Pickering Emulsions Stabilized by Native Starch Granules. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 431, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.025>.
- (45) Timgren, A.; Rayner, M.; Sjö, M.; Dejmeck, P. Starch Particles for Food Based Pickering Emulsions. *Procedia Food Sci.* **2011**, 1, 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.016>.
- (46) Yusoff, A.; Murray, B. S. Modified Starch Granules as Particle-Stabilizers of Oil-in-Water Emulsions. *Food Hydrocoll.* **2011**, 25 (1), 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.05.004>.
- (47) Rayner, M.; Timgren, A.; Sjö, M.; Dejmeck, P. Quinoa Starch Granules: A Candidate for Stabilising Food-Grade Pickering Emulsions. *J. Sci. Food Agric.* **2012**, 92 (9), 1841–1847. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5610>.
- (48) Villamonte, G.; Jury, V.; de Lamballerie, M. Stabilizing Emulsions Using High-Pressure-Treated Corn Starch. *Food Hydrocoll.* **2016**, 52, 581–589. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.031>.
- (49) Ge, S.; Xiong, L.; Li, M.; Liu, J.; Yang, J.; Chang, R.; Liang, C.; Sun, Q. Characterizations of Pickering Emulsions Stabilized by Starch Nanoparticles: Influence of Starch Variety and Particle Size. *Food Chem.* **2017**, 234, 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.150>.
- (50) Abdul Hadi, N.; Marefati, A.; Matos, M.; Wiege, B.; Rayner, M. Characterization and Stability of Short-Chain Fatty Acids Modified Starch Pickering Emulsions. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 240,

116264. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116264>.
- (51) Lee, Y.-K.; Hyuk Chang, Y. Structural and in Vitro Digestibility Properties of Esterified Maca Starch with Citric Acid and Its Application as an Oil-in-Water (O/W) Pickering Emulsion Stabilizer. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *134*, 798–806. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.081>.
- (52) Maingret, V.; Courrégelongue, C.; Schmitt, V.; Héroguez, V. Dextran-Based Nanoparticles to Formulate PH-Responsive Pickering Emulsions: A Fully Degradable Vector at a Day Scale. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (12), 5358–5368. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01489>.
- (53) Maingret, V.; Chartier, Coraline; Six, J.-L.; Schmitt, V.; Héroguez, V. Pickering Emulsions Stabilized by Biodegradable Dextran-Based Nanoparticles Featuring Enzyme Responsiveness and Co-Encapsulation of Actives. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *Soumis*.
- (54) Wei, Z.; Yang, Y.; Yang, R.; Wang, C. Alkaline Lignin Extracted from Furfural Residues for PH-Responsive Pickering Emulsions and Their Recyclable Polymerization. *Green Chem.* **2012**, *14* (11), 3230–3236. <https://doi.org/10.1039/c2gc36278c>.
- (55) Liu, F.; Tang, C.-H. H. Soy Protein Nanoparticle Aggregates as Pickering Stabilizers for Oil-in-Water Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61* (37), 8888–8898. <https://doi.org/10.1021/jf401859y>.
- (56) Sarkar, A.; Zhang, S.; Murray, B.; Russell, J. A.; Boxal, S. Modulating in Vitro Gastric Digestion of Emulsions Using Composite Whey Protein-Cellulose Nanocrystal Interfaces. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2017**, *158*, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.06.037>.
- (57) Peng, B.; Liu, N.; Lin, Y.; Wang, L.; Zhang, W.; Niu, Z.; Wang, Q.; Su, Z. Self-Assembly of Anisotropic Tobacco Mosaic Virus Nanoparticles on Gold Substrate. In *Science China Chemistry*; Springer, 2011; Vol. 54, pp 137–143. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-4177-7>.
- (58) Wongkongkatep, P.; Manopwisedjaroen, K.; Tiposoth, P.; Archakunakorn, S.; Pongtharangkul, T.; Suphantharika, M.; Honda, K.; Hamachi, I.; Wongkongkatep, J. Bacteria Interface Pickering Emulsions Stabilized by Self-Assembled Bacteria-Chitosan Network. *Langmuir* **2012**, *28* (13), 5729–5736. <https://doi.org/10.1021/la300660x>.
- (59) Joseph, C.; Savoie, R.; Harscoat-Schiavo, C.; Pintori, D.; Monteil, J.; Leal-Calderon, F.; Faure, C. O/W Pickering Emulsions Stabilized by Cocoa Powder: Role of the Emulsification Process and of Composition Parameters. *Food Res. Int.* **2019**, *116*, 755–766. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.09.009>.
- (60) Gould, J.; Vieira, J.; Wolf, B. Cocoa Particles for Food Emulsion Stabilisation. *Food Funct.* **2013**, *4*, 1369. <https://doi.org/10.1039/c3fo30181h>.
- (61) Oza, K. P.; Frank, S. G. Multiple Emulsions Stabilized by Colloidal Microcrystalline Cellulose. *J. Disp. Sci. Technol.* **1989**, *10*, 163.
- (62) N. Garti, A. Aserin, I. Tiunova, H. B. Double Emulsions of Water-in-Oil-in-Water Stabilized by  $\alpha$ -Form Fat Microcrystals. Part 1: Selection of Emulsifiers and Fat Microcrystalline Particles. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 383.
- (63) Sekine, T.; Yoshida, K.; Matsuzaki, F.; Yanaki, T.; Yamaguchi, M. A Novel Method for Preparing Oil-in-Water-in-Oil Type Multiple Emulsions Using Organophilic Montmorillonite Clay Mineral. *J. Surf. Det.* **1999**, *2*, 309.
- (64) Binks, B. P.; Dyab, A. K. F.; Fletcher, P. D. I.; Barthel, H. Multiple Emulsions. DE10211313, 2002.
- (65) Zhang, J.; Ge, X.; Wang, M.; Yang, J.; Wu, Q.; Wu, M.; Liu, N.; Jin, Z. Hybrid Hollow Microspheres Templated from Double Pickering Emulsions. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4318–4320. <https://doi.org/10.1039/c002844d>.
- (66) Zou, S.; Liu, H.; Yang, Y.; Wei, Z.; Wang, C. Multihollow Nanocomposite Microspheres with Tunable Pore Structures by Templating Pickering Double Emulsions. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 1231–1241. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.06.006>.
- (67) Maeda, H.; Okada, M.; Fujii, S.; Nakamura, Y.; Furuzono, T. Pickering-Type Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions toward Multihollow Nanocomposite Microspheres. *Langmuir* **2010**, *26* (17), 13727–13731. <https://doi.org/10.1021/la102529d>.
- (68) Pichot, R.; Duffus, L.; Zafeiri, I.; Spyropoulos, F.; Norton, I. T. Particle-Stabilized Food Emulsions. In *Particle-Stabilized Emulsions and Colloids: Formation and Applications*; Ngai, T., Bon, S., Eds.; 2015; pp 247–282. <https://doi.org/10.1039/9781782620143-00247>.
- (69) Garrec, D. A.; Frasc-Melnik, S.; Henry, J. V. L.; Norton, I. T. Designing Colloidal Structures for Micro and Macro Nutrient Content and Release in Foods. *Faraday Discuss.* **2012**, *158*, 37–49. <https://doi.org/10.1039/c2fd20024d>.
- (70) Zhu, W.; Ma, W.; Li, C.; Pan, J.; Dai, X. Well-Designed Multihollow Magnetic Imprinted Microspheres Based on Cellulose Nanocrystals (CNCs) Stabilized Pickering Double Emulsion Polymerization for Selective Adsorption of Bifenthrin. *Chem. Eng. J.* **2015**, *276*, 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.084>.

- (71) Matos, M.; Timgren, A.; Sjöo, M.; Dejmek, P.; Rayner, M. Preparation and Encapsulation Properties of Double Pickering Emulsions Stabilized by Quinoa Starch Granules. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *423*, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.060>.
- (72) Chen, X.; McClements, D. J.; Wang, J.; Zou, L.; Deng, S.; Liu, W.; Yan, C.; Zhu, Y.; Cheng, C.; Liu, C. Coencapsulation of (–)-Epigallocatechin-3-Gallate and Quercetin in Particle-Stabilized W/O/W Emulsion Gels: Controlled Release and Bioaccessibility. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66*, 3691–3699. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05161>.
- (73) Benichou, A.; Aserin, A.; Garti, N. W/O/W Double Emulsions Stabilized with WPI-Polysaccharide Complexes. *Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *294*, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.07.056>.
- (74) Frasch-Melnik, S.; Spyropoulos, F.; Norton, I. T. W1/O/W2 Double Emulsions Stabilised by Fat Crystals - Formulation, Stability and Salt Release. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350* (1), 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.06.039>.
- (75) Nikfarjam, N.; Taheri Qazvini, N.; Deng, Y. Cross-Linked Starch Nanoparticles Stabilized Pickering Emulsion Polymerization of Styrene in w/o/w System. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292* (3), 599–612. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3102-y>.
- (76) Cunha, A. G.; Mougel, J.-B.; Cathala, B.; Berglund, L. A.; Capron, I. *Preparation of Double Pickering Emulsions Stabilized by Chemically Tailored Nanocelluloses*; 2014; Vol. 30. <https://doi.org/10.1021/la5017577>.
- (77) Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V. Convenient Synthesis of Hybrid Polymer Materials by AGET-ATRP Polymerization of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals Grafted with Reactive Moieties. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 490. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01482>.
- (78) Spyropoulos, F.; Duffus, L. J.; Smith, P.; Norton, I. T. Impact of Pickering Intervention on the Stability of W1/O/W2 Double Emulsions of Relevance to Foods. *Langmuir* **2019**, *35*, 15137–15150. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01995>.
- (79) Pan, J.; Yin, Y.; Gan, M.; Meng, M.; Dai, X.; Wu, R.; Shi, W.; Yan, Y. Fabrication and Evaluation of Molecularly Imprinted Multi-Hollow Microspheres Adsorbents with Tunable Inner Pore Structures Derived from Templating Pickering Double Emulsions. *Chem. Eng. J.* **2015**, *266*, 299–308. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.11.126>.
- (80) Bon, S. A. F. Pickering Suspension, Mini-Emulsion and Emulsion Polymerization. In *RSC Soft Matter*; 2015; Vol. 2015-Janua, pp 65–92. <https://doi.org/10.1039/9781782620143-00065>.
- (81) Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V. Synthesis of Surfactant-Free Micro- and Nanolatexes from Pickering Emulsions Stabilized by Acetylated Cellulose Nanocrystals. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (39), 6064–6072. <https://doi.org/10.1039/c7py01203a>.
- (82) Saelices, C. J.; Save, M.; Capron, I. Synthesis of Latex Stabilized by Unmodified Cellulose Nanocrystals: The Effect of Monomers on Particle Size. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 727. <https://doi.org/10.1039/c8py01575a>.
- (83) Glasing, J.; Jessop, P. G.; Champagne, P.; Hamad, W. Y.; Cunningham, M. F. Microsuspension Polymerization of Styrene Using Cellulose Nanocrystals as Pickering Emulsifiers: On the Evolution of Latex Particles. *Langmuir* **2020**, *36*, 796–809. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03583>.
- (84) Werner, A.; Sèbe, G.; Héroguez, V. A New Strategy to Elaborate Polymer Composites: Via Pickering Emulsion Polymerization of a Wide Range of Monomers. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (40), 5043–5050. <https://doi.org/10.1039/c8py01022f>.
- (85) Liu, H.; Zhou, C.; Liu, X.; Xu, Y.; Geng, S.; Chen, Y.; Wei, C.; Yu, C. PMMA@SCNC Composite Microspheres Prepared from Pickering Emulsion Template as Curcumin Delivery Carriers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (15), 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.46127>.
- (86) Kim, D. W.; Shin, J.; Choi, S. Q. Nano-Dispersed Cellulose Nanofibrils-PMMA Composite from Pickering Emulsion with Tunable Interfacial Tensions. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *247* (May), 116762. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116762>.
- (87) Zhao, X.; Cui, Y.; Wang, J.; Wang, J. Preparation of Fluorescent Molecularly Imprinted Polymers via Pickering Emulsion Interfaces and the Application for Visual Sensing Analysis of *Listeria Monocytogenes*. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (6). <https://doi.org/10.3390/polym11060984>.
- (88) Shen, X.; Svensson Bonde, J.; Kamra, T.; Bülow, L.; Leo, J. C.; Linke, D.; Ye, L. Bacterial Imprinting at Pickering Emulsion Interfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (40), 10687–10690. <https://doi.org/10.1002/anie.201406049>.
- (89) Li, X.; Wang, Y.; Wang, B.; Feng, X.; Mao, Z.; Sui, X. Antibacterial Phase Change Microcapsules Obtained with Lignin as the Pickering Stabilizer and the Reducing Agent for Silver. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *144*, 624–631. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.016>.

- (90) Kadam, S. L.; Yadav, P.; Bhutkar, S.; Patil, V. D.; Shukla, P. G.; Shanmuganathan, K. Sustained Release Insect Repellent Microcapsules Using Modified Cellulose Nanofibers (MCNF) as Pickering Emulsifier. *Colloids Surfaces A* **2019**, *582*, 123883. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123883>.
- (91) Zhai, K.; Zhang, F.; Wang, C.; Pei, X.; Tan, Y.; Bai, Y.; Zhang, B.; Wang, Y.; Xu, K.; Wang, P. Synthesis of Millimeter-Sized Hydrogel Beads by Inverse Pickering Polymerization Using Starch-Based Nanoparticles as Emulsifier. *Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31* (6), 1321–1329. <https://doi.org/10.1002/pat.4861>.
- (92) Zhang, Z.; Cheng, M.; San Gabriel, M.; Albuquerque, Â.; Neto, T.; Da, J.; Bernardes, S.; Berry, R.; Tam, K. C.; Gabriel, M. S.; Teixeira Neto, Â. A.; da Silva Bernardes, J.; Berry, R.; Tam, K. C. Polymeric Hollow Microcapsules (PHM) via Cellulose Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.107>.
- (93) Zhang, T.; Sanguramath, R. A.; Israel, S.; Silverstein, M. S. Emulsion Templating: Porous Polymers and Beyond. *Macromolecules* **2019**, *52* (15), 5445–5479. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02576>.
- (94) Luo, J.; Huang, Z.; Liu, L.; Wang, H.; Ruan, G.; Zhao, C.; Du, F. Recent Advances in Separation Applications of Polymerized High Internal Phase Emulsions. *J. Sep. Sci.* **2020**, 1–19. <https://doi.org/10.1002/jssc.202000612>.
- (95) Zhu, Y.; Wang, W.; Yu, H.; Wang, A. Preparation of Porous Adsorbent via Pickering Emulsion Template for Water Treatment: A Review. *J. Environ. Sci. (China)* **2020**, *88*, 217–236. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.001>.
- (96) Blaker, J. J.; Lee, K.-Y.; Li, X.; Menner, A.; Bismarck, A. Renewable Nanocomposite Polymer Foams Synthesized from Pickering Emulsion Templates. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1321–1326. <https://doi.org/10.1039/b913740h>.
- (97) Lu, P.; Guo, M.; Yang, Y.; Wu, M. Nanocellulose Stabilized Pickering Emulsion Templating for Thermosetting AESO Nanocomposite Foams. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 1111. <https://doi.org/10.3390/polym10101111>.
- (98) Sousa, A. F.; Ferreira, S.; Lopez, A.; Borges, I.; Pinto, R. J. B.; Silvestre, A. J. D.; Freire, C. S. R. Thermosetting AESO-Bacterial Cellulose Nanocomposite Foams with Tailored Mechanical Properties Obtained by Pickering Emulsion Templating. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *118*, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.073>.
- (99) Hu, Z.; Xu, R.; Cranston, E. D.; Pelton, R. H. Stable Aqueous Foams from Cellulose Nanocrystals and Methyl Cellulose. *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 4095–4099. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b01641>.
- (100) Tan, H.; Wei, J.; Sun, G.; Mu, C.; Lin, W.; Ngai, T. Interconnected Macroporous 3D Scaffolds Templated from Gelatin Nanoparticle-Stabilized High Internal Phase Emulsions for Biomedical Applications. *Soft Matter* **2017**, *13*, 3871. <https://doi.org/10.1039/c7sm00706j>.
- (101) Lu, T.; Zhu, Y.; Qi, Y. X.; Kang, Y.; Wang, A. Q.; Qi, Y. X.; Wang, A. Q. Tunable Superporous Magnetic Adsorbent Prepared via Eco-Friendly Pickering MIPES for High-Efficiency Adsorption of Rb<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>. *Chem. Eng. J.* **2019**, *368* (December 2018), 988–998. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.040>.
- (102) Lu, T.; Zhu, Y.; Wang, W.; Qi, Y.; Wang, A. Interconnected Superporous Adsorbent Prepared via Yeast-Based Pickering HIPEs for High-Efficiency Adsorption of Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361* (July 2018), 1411–1422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.006>.
- (103) Sun, Y.; Zhong, S. Molecularly Imprinted Polymers Fabricated via Pickering Emulsions Stabilized Solely by Food-Grade Casein Colloidal Nanoparticles for Selective Protein Recognition. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, *410* (13), 3133–3143. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1006-x>.
- (104) Sun, Y.; Zhong, S. Nanoscale Trifunctional Bovine Hemoglobin for Fabricating Molecularly Imprinted Polydopamine via Pickering Emulsions-Hydrogels Polymerization. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2017**, *159*, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.07.069>.
- (105) Yang, Y.; Ning, Y.; Tong, Z.; Wang, C. *Multiple Pickering Emulsions for Functional Materials*; Royal Society of Chemistry, 2015; Vol. 2015-Janua. <https://doi.org/10.1039/9781782620143-00180>.
- (106) Ning, Y.; Wang, C.; Ngai, T.; Tong, Z. Fabrication of Tunable Janus Microspheres with Dual Anisotropy of Porosity and Magnetism. *Langmuir* **2013**, *29*, 5138–5144. <https://doi.org/10.1021/la400053g>.
- (107) Yang, Y.; Wang, C.; Tong, Z. Facile, Controlled, Large Scale Fabrication of Novel Capsule Clusters. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4514. <https://doi.org/10.1039/c3ra22821e>.
- (108) Yang, Y.; Ning, Y.; Wang, C.; Tong, Z. Capsule Clusters Fabricated by Polymerization Based on

- Capsule-in-Water-in-Oil Pickering Emulsions. *Polym. Chem.* **2013**, 4 (21), 5407–5415. <https://doi.org/10.1039/c3py00620d>.
- (109) Małachowska, E.; Dubowik, M.; Lipkiewicz, A.; Przybysz, K.; Przybysz, P. Analysis of Cellulose Pulp Characteristics and Processing Parameters for Efficient Paper Production. *Sustain.* **2020**, 12 (17), 1–12. <https://doi.org/10.3390/su12177219>.
- (110) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3941–3994. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.
- (111) Payen, A. Mémoire Sur La Composition Du Tissu Propre Des Plantes et Du Ligneux. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1838**, 7, 1052–1056.
- (112) Willstätter, R. Zur Kenntnis Der Hydrolyse von Cellulose. *Zur kenntnis der hydrolyse von Cellul.* **1913**, 13.
- (113) Staudinger, H. On Polymerization. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, 53, 1073–1085.
- (114) Howorth, W. N.; Hirst, E. L.; Thomas, H. A. The Existence of the Cellobiose Residue in Cellulose. *Nature* **1930**, 126 (24).
- (115) Chen, C.; Kuang, Y.; Zhu, S.; Burgert, I.; Keplinger, T.; Gong, A.; Li, T.; Berglund, L.; Eichhorn, S. J.; Hu, L. Structure–Property–Function Relationships of Natural and Engineered Wood. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, 5 (9), 642–666. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0195-z>.
- (116) ISO/TS 20477:2017, Nanotechnologies — Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial, 2017.
- (117) Angles, M. N.; Dufresne, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior. *Macromolecules* **2001**, 34, 2921.
- (118) Ruiz, M. M.; Cavaille, J. Y.; Dufresne, A.; Gerard, J. F.; Graillat, C. Processing and Characterization of New Thermoset Nanocomposites Based on Cellulose Whiskers. *Compos. Interfaces* **2000**, 7, 117.
- (119) Rånby, B. G. Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 649.
- (120) Rånby, B. G.; Ribí, E. Über Den Feinbau Der Zellulose. *Experientia* **1950**, 6 (1), 12–14.
- (121) Rånby, B. G. Fibrous Macromolecular Systems. Cellulose and Muscle. The Colloidal Properties of Cellulose Micelles. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 158.
- (122) Eyley, S.; Thielemans, W. Surface Modification of Cellulose Nanocrystals. *Nanoscale* **2014**, 6 (14), 7764–7779. <https://doi.org/10.1039/c4nr01756k>.
- (123) Yu, H.; Qin, Z.; Liang, B.; Liu, N.; Zhou, Z.; Chen, L. Facile Extraction of Thermally Stable Cellulose Nanocrystals with a High Yield of 93% through Hydrochloric Acid Hydrolysis under Hydrothermal Conditions. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 3938–3944. <https://doi.org/10.1039/c3ta01150j>.
- (124) Huntley, C. J.; Crews, K. D.; Abdalla, M. A.; Russell, A. E.; Curry, M. L. Influence of Strong Acid Hydrolysis Processing on the Thermal Stability and Crystallinity of Cellulose Isolated from Wheat Straw. **2015**. <https://doi.org/10.1155/2015/658163>.
- (125) Koshizawa, T. Degradation of Wood Cellulose and Cotton Linters in Phosphoric Acid. *Japan Tappi J.* **1960**, 14 (7), 455–458.
- (126) Okano, T.; Kuga, S.; Wada, M.; Araki, J.; Ikuina, J. Fine Cellulose Particle and Its Production. JP 98/151052, 1999.
- (127) Ono, H.; Matsui, T.; Miyamoto, I. Cellulose Dispersion. WO 9828350, 1999.
- (128) Usuda, M.; Suzuki, O.; Nakano, J.; Migita, N. Hydrolysis of Cellulose in Concentrated Phosphoric Acid: Effect of Functional Groups on the Rate of Hydrolysis. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1967**, 70, 349–352.
- (129) Filipponen, I. The Synthetic Strategies for Unique Properties in Cellulose Nanocrystal Materials, North Carolina State University, 2009.
- (130) Hamad, W. Y.; Hu, T. Q. Structure–Process–Yield Interrelations in Nanocrystalline Cellulose Extraction. *Can. J. Chem. Eng.* **2010**, 88 (3), 392–402. <https://doi.org/10.1002/CJCE.20298>.
- (131) Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, 9 (1), 57–65. <https://doi.org/10.1021/BM700769P>.
- (132) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(Ethylene Glycol) Grafting. *Langmuir* **2001**, 17 (1), 21–27. <https://doi.org/10.1021/la001070m>.
- (133) Roman, M.; Winter, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, 5 (5), 1671–1677. <https://doi.org/10.1021/BM034519+>.
- (134) Turcová, A. S.; Davies, G. R.; Eichhorn, S. J. Elastic Modulus and Stress-Transfer Properties of Tunicate Cellulose Whiskers. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 1055–1061.

- <https://doi.org/10.1021/bm049291k>.
- (135) Jonoobi, M.; Oladi, R.; Davoudpour, Y.; Oksman, K.; Dufresne, A.; Hamzeh, Y.; Davoodi, R. Different Preparation Methods and Properties of Nanostructured Cellulose from Various Natural Resources and Residues: A Review. *Cellul. 2015* **222** **2015**, *22* (2), 935–969. <https://doi.org/10.1007/S10570-015-0551-0>.
- (136) Lakhundi, S.; Siddiqui, R.; Khan, N. A. Cellulose Degradation: A Therapeutic Strategy in the Improved Treatment of Acanthamoeba Infections. *Parasites and Vectors*. BioMed Central Ltd. January 14, 2015, p 23. <https://doi.org/10.1186/s13071-015-0642-7>.
- (137) Kümmerer, K.; Menz, J.; Schubert, T.; Thielemans, W. Biodegradability of Organic Nanoparticles in the Aqueous Environment. *Chemosphere* **2011**, *82*, 1387–1392. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.069>.
- (138) Singh, G.; Chandoha-Lee, C.; Zhang, W.; Renneckar, S.; Vikesland, P. J.; Pruden, A. Biodegradation of Nanocrystalline Cellulose by Two Environmentally-Relevant Consortia. *Water Res.* **2016**, *104*, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.073>.
- (139) Kovacs, T.; Naish, V.; O’Connor, B.; Blaise, C.; Gagné, F.; Hall, L.; Trudeau, V.; Martel, P. An Ecotoxicological Characterization of Nanocrystalline Cellulose (NCC). *Nanotoxicology* **2010**, *4* (3), 255–270. <https://doi.org/10.3109/17435391003628713>.
- (140) Emond, C.; Kouassi, S.; Schuster, F. Risk Assessment of Released Cellulose Nanocrystals-Mimicking Inhalatory Exposure. *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *429*, 012008. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/429/1/012008>.
- (141) Zhang, X.; Huang, J.; Chang, P. R.; Li, J.; Chen, Y.; Wang, D.; Yu, J.; Chen, J. Structure and Properties of Polysaccharide Nanocrystal-Doped Supramolecular Hydrogels Based on Cyclodextrin Inclusion. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 4398–4407. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.025>.
- (142) Clift, M. J. D.; Foster, E. J.; Vanhecke, D.; Studer, D.; Wick, P.; Gehr, P.; Rothen-Rutishauser, B.; Weder, C. Investigating the Interaction of Cellulose Nanofibers Derived from Cotton with a Sophisticated 3D Human Lung Cell Coculture. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3666–3673. <https://doi.org/10.1021/bm200865j>.
- (143) Dong, S.; Hirani, A. A.; Colacino, K. R.; Lee, Y. W.; Roman, M. Cytotoxicity and Cellular Uptake of Cellulose Nanocrystals. *Nano Life* **2012**, *02* (03), 1241006. <https://doi.org/10.1142/s1793984412410061>.
- (144) Male, K. B.; Leung, A. C. W.; Montes, J.; Kamen, A.; Luong, J. H. T. Probing Inhibitory Effects of Nanocrystalline Cellulose: Inhibition versus Surface Charge. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1373–1379. <https://doi.org/10.1039/c2nr11886f>.
- (145) Hanif, Z.; Ahmed, F. R.; Won Shin, S.; Kim, Y.-K.; Ho Um, S. Size-and Dose-Dependent Toxicity of Cellulose Nanocrystals (CNC) on Human Fibroblasts and Colon Adenocarcinoma. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2014**, *119*, 162–165. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.04.018>.
- (146) Seabra, A. B.; Bernardes, J. S.; Fávaro, W. J.; Paula, A. J.; Durán, N. Cellulose Nanocrystals as Carriers in Medicine and Their Toxicities: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *181*, 514–527. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.014>.
- (147) Roman, M. Toxicity of Cellulose Nanocrystals: A Review. *Ind. Biotechnol.* **2015**, *11* (1), 25–33. <https://doi.org/10.1089/ind.2014.0024>.
- (148) Mahmoud, K. A.; Mena, J. A.; Male, K. B.; Hrapovic, S.; Kamen, A.; Luong, J. H. T. Effect of Surface Charge on the Cellular Uptake and Cytotoxicity of Fluorescent Labeled Cellulose Nanocrystals. *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2924–2932. <https://doi.org/10.1021/am1006222>.
- (149) Farcas, M. T.; Kisin, E. R.; Menas, A. L.; Gutkin, D. W.; Star, A.; Reiner, R. S.; Yanamala, N.; Savolainen, K.; Shvedova, A. A. Pulmonary Exposure to Cellulose Nanocrystals Caused Deleterious Effects to Reproductive System in Male Mice. *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A Curr. Issues* **2016**, *79* (21), 984–997. <https://doi.org/10.1080/15287394.2016.1211045>.
- (150) Khan, S.; Siddique, R.; Huanfei, D.; Shereen, M. A.; Nabi, G.; Bai, Q.; Manan, S.; Xue, M.; Ullah, M. W.; Bowen, H. Perspective Applications and Associated Challenges of Using Nanocellulose in Treating Bone-Related Diseases. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2021**, *9*, 616555. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2021.616555>.
- (151) Foster, E. J.; Moon, R. J.; Agarwal, U. P.; Bortner, M. J.; Bras, J.; Camarero-Espinosa, S.; Chan, K. J.; Clift, M. J. D.; Cranston, E. D.; Eichhorn, S. J.; Fox, D. M.; Hamad, W. Y.; Heux, L.; Jean, B.; Korey, M.; Nieh, W.; Ong, K. J.; Reid, M. S.; Renneckar, S.; Roberts, R.; Shatkin, J. A.; Simonsen, J.; Stinson-Bagby, K.; Wanasekara, N.; Youngblood, J. Current Characterization Methods for Cellulose Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev* **2018**, *47*, 2609. <https://doi.org/10.1039/c6cs00895j>.
- (152) Mazeau, K. On the External Morphology of Native Cellulose Microfibrils. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 524–532.

- (153) Lehtiö, J.; Sugiyama, J.; Gustavsson, M.; Fransson, L.; Linder, M.; Teeri, T. T. The Binding Specificity and Affinity Determinants of Family 1 and Family 3 Cellulose Binding Modules. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100* (2), 484–489. <https://doi.org/10.1073/PNAS.212651999>.
- (154) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 267–275.
- (155) Brand, J. Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose., Université de Bordeaux, 2016.
- (156) Viet, D.; Beck-Candanedo, S.; Gray, D. G. Dispersion of Cellulose Nanocrystals in Polar Organic Solvents. *Cellulose* **2007**, *14*, 109–113. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9093-9>.
- (157) Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem Rev* **2010**, *110*, 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- (158) Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A. N.; Nogi, M.; Matsuura, T.; Hikita, M.; Handa, K. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (2), 153–155. <https://doi.org/10.1002/adma.200400597>.
- (159) Mariano, M.; El Kissi, N.; Dufresne, A. Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52* (12), 791–806. <https://doi.org/10.1002/polb.23490>.
- (160) Missoum, K.; Belgacem, M.; Bras, J. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials (Basel)*. **2013**, *6* (5), 1745–1766. <https://doi.org/10.3390/ma6051745>.
- (161) Khalil, H. P. S. A.; Davoudpour, Y.; Islam, N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and Modification of Nanofibrillated Cellulose Using Various Mechanical Processes: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 649–665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>.
- (162) Lin, N.; Huang, J.; Dufresne, A. Preparation, Properties and Applications of Polysaccharide Nanocrystals in Advanced Functional Nanomaterials: A Review. *Nanoscale* **2012**, *4*, 3274–3294. <https://doi.org/10.1039/c2nr30260h>.
- (163) Padalkar, S.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Won, Y. H.; Stanciu, L. A.; Moon, R. J. Natural Biopolymers: Novel Templates for the Synthesis of Nanostructures. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8497–8502. <https://doi.org/10.1021/la904439p>.
- (164) Cranston, E. D.; Gray, D. G. Morphological and Optical Characterization of Polyelectrolyte Multilayers Incorporating Nanocrystalline Cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (9), 2522–2530. <https://doi.org/10.1021/bm0602886>.
- (165) Rojas, O. J.; Montero, G. A.; Habibi, Y. Electrospun Nanocomposites from Polystyrene Loaded with Cellulose Nanowhiskers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113* (2), 927–935. <https://doi.org/10.1002/app.30011>.
- (166) Kim, J.; Montero, G.; Habibi, Y.; Hinestroza, J. P.; Genzer, J.; Argyropoulos, D. S.; Rojas, O. J. Dispersion of Cellulose Crystallites by Nonionic Surfactants in a Hydrophobic Polymer Matrix. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49* (10), 2054–2061. <https://doi.org/10.1002/pen.21417>.
- (167) Zhou, Q.; Brumer, H.; Teeri, T. T. Self-Organization of Cellulose Nanocrystals Adsorbed with Xyloglucan Oligosaccharide-Poly (Ethylene Glycol)-Polystyrene Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2009**, *42* (15), 5430–5432. <https://doi.org/10.1021/ma901175j>.
- (168) de Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; van Bekkum, H. Highly Selective Tempo Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Polysaccharides. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **2010**, *113* (3), 165–166. <https://doi.org/10.1002/recl.19941130307>.
- (169) Bendahou, A.; Hajlane, A.; Dufresne, A.; Boufi, S.; Kaddami, H. Esterification and Amidation for Grafting Long Aliphatic Chains on to Cellulose Nanocrystals: A Comparative Study. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41* (7), 4293–4310. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1530-z>.
- (170) Siqueira, G.; Fraschini, C.; Bras, J.; Dufresne, A.; Prud’Homme, R.; Laborie, M. P. Impact of the Nature and Shape of Cellulosic Nanoparticles on the Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(-Caprolactone). *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (12), 2216–2227. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.09.014>.
- (171) Morandi, G.; Thielemans, W. Synthesis of Cellulose Nanocrystals Bearing Photocleavable Grafts by ATRP. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (6), 1402–1407. <https://doi.org/10.1039/c2py20069d>.
- (172) Biyani, M. V.; Foster, E. J.; Weder, C. Light-Healable Supramolecular Nanocomposites Based on Modified Cellulose Nanocrystals. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (3), 236–240. <https://doi.org/10.1021/mz400059w>.
- (173) Zaman, M.; Xiao, H.; Chibante, F.; Ni, Y. Synthesis and Characterization of Cationically Modified Nanocrystalline Cellulose. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89* (1), 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.066>.

- (174) De La Motte, H.; Hasani, M.; Brelid, H.; Westman, G. Molecular Characterization of Hydrolyzed Cationized Nanocrystalline Cellulose, Cotton Cellulose and Softwood Kraft Pulp Using High Resolution 1D and 2D NMR. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85* (4), 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.03.038>.
- (175) Hasani, M.; Cranston, E. D.; Westman, G.; Gray, D. G. Cationic Surface Functionalization of Cellulose Nanocrystals. *Soft Matter* **2008**, *4* (11), 2238–2244. <https://doi.org/10.1039/B806789A>.
- (176) Hassan, M. L.; Moorefield, C. M.; Elbatal, H. S.; Newkome, G. R.; Modarelli, D. A.; Romano, N. C. Fluorescent Cellulose Nanocrystals via Supramolecular Assembly of Terpyridine-Modified Cellulose Nanocrystals and Terpyridine-Modified Perylene. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2012**, *177* (4), 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.12.043>.
- (177) Yang, J.; Han, C. R.; Duan, J. F.; Ma, M. G.; Zhang, X. M.; Xu, F.; Sun, R. C. Synthesis and Characterization of Mechanically Flexible and Tough Cellulose Nanocrystals-Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels. *Cellulose* **2013**, *20* (1), 227–237. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9841-y>.
- (178) Huang, J. L.; Li, C. J.; Gray, D. G. Functionalization of Cellulose Nanocrystal Films via “Thiol-Ene” Click Reaction. *RSC Adv.* **2014**, *4* (14), 6965–6969. <https://doi.org/10.1039/c3ra47041e>.
- (179) Goussé, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E. Stable Suspensions of Partially Silylated Cellulose Whiskers Dispersed in Organic Solvents. *Polymer (Guildf).* **2002**, *43* (9), 2645–2651. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00051-4).
- (180) Pei, A.; Zhou, Q.; Berglund, L. A. Functionalized Cellulose Nanocrystals as Biobased Nucleation Agents in Poly(L-Lactide) (PLLA) - Crystallization and Mechanical Property Effects. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70* (5), 815–821. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.018>.
- (181) Raquez, J. M.; Murena, Y.; Goffin, A. L.; Habibi, Y.; Ruelle, B.; DeBuyl, F.; Dubois, P. Surface-Modification of Cellulose Nanowhiskers and Their Use as Nanoreinforcers into Poly(lactide): A Sustainably-Integrated Approach. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72* (5), 544–549. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.017>.
- (182) Espino-Pérez, E.; Domenek, S.; Belgacem, N.; Sillard, C.; Bras, J. Green Process for Chemical Functionalization of Nanocellulose with Carboxylic Acids. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (12), 4551–4560. <https://doi.org/10.1021/bm5013458>.
- (183) Braun, B.; Dorgan, J. R.; Hollingsworth, L. O. Supra-Molecular Ecobionanocomposites Based on Poly(lactide) and Cellulosic Nanowhiskers: Synthesis and Properties. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (7), 2013–2019. <https://doi.org/10.1021/bm300149w>.
- (184) Braun, B.; Dorgan, J. R. Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (2), 334–341. <https://doi.org/10.1021/bm8011117>.
- (185) Fumagalli, M.; Ouhab, D.; Boisseau, S. M.; Heux, L. Versatile Gas-Phase Reactions for Surface to Bulk Esterification of Cellulose Microfibrils Aerogels. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (9), 3246–3255. <https://doi.org/10.1021/BM400864Z>.
- (186) Boufi, S.; Belgacem, M. N. Modified Cellulose Fibres for Adsorption of Dissolved Organic Solutes. *Cellul. 2006 131* **2006**, *13* (1), 81–94. <https://doi.org/10.1007/S10570-005-9019-Y>.
- (187) Bras, J.; Vaca-Garcia, C.; Borredon, M.-E.; Glasser, W. Oxygen and Water Vapor Permeability of Fully Substituted Long Chain Cellulose Esters (LCCE). *Cellul. 2007 144* **2007**, *14* (4), 367–374. <https://doi.org/10.1007/S10570-007-9123-2>.
- (188) Junior de Menezes, A.; Siqueira, G.; Curvelo, A. A. S.; Dufresne, A. Extrusion and Characterization of Functionalized Cellulose Whiskers Reinforced Polyethylene Nanocomposites. *Polymer (Guildf).* **2009**, *50* (19), 4552–4563. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2009.07.038>.
- (189) Habibi, Y. Key Advances in the Chemical Modification of Nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (5), 1519–1542. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>.
- (190) Sehaqui, H.; Zimmermann, T.; Tingaut, P. Hydrophobic Cellulose Nanopaper through a Mild Esterification Procedure. *Cellul. 2013 211* **2013**, *21* (1), 367–382. <https://doi.org/10.1007/S10570-013-0110-5>.
- (191) Mangalam, A. P.; Simonsen, J.; Benight, A. S. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (3), 497–504. <https://doi.org/10.1021/bm800925x>.
- (192) Cao, X.; Habibi, Y.; Lucia, L. A. One-Pot Polymerization, Surface Grafting, and Processing of Waterborne Polyurethane-Cellulose Nanocrystal Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (38), 7137–7145. <https://doi.org/10.1039/b910517d>.
- (193) Habibi, Y.; Dufresne, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (7), 1974–1980. <https://doi.org/10.1021/bm8001717>.
- (194) Habibi, Y.; Goffin, A. L.; Schiltz, N.; Duquesne, E.; Dubois, P.; Dufresne, A. Bionanocomposites Based

- on Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)-Grafted Cellulose Nanocrystals by Ring-Opening Polymerization. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (41), 5002–5010. <https://doi.org/10.1039/b809212e>.
- (195) Chen, G.; Dufresne, A.; Huang, J.; Chang, P. R. A Novel Thermoformable Bionanocomposite Based on Cellulose Nanocrystal -Graft- Poly(  $\epsilon$  -Caprolactone). *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294* (1), 59–67. <https://doi.org/10.1002/mame.200800261>.
- (196) Lin, N.; Chen, G.; Huang, J.; Dufresne, A.; Chang, P. R. Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid): A Case of Cellulose Whisker- Graft -Polycaprolactone. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113* (5), 3417–3425. <https://doi.org/10.1002/app.30308>.
- (197) Goffin, A. L.; Raquez, J. M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, P. From Interfacial Ring-Opening Polymerization to Melt Processing of Cellulose Nanowhisker-Filled Polylactide-Based Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (7), 2456–2465. <https://doi.org/10.1021/bm200581h>.
- (198) Yi, J.; Xu, Q.; Zhang, X.; Zhang, H. Chiral-Nematic Self-Ordering of Rodlike Cellulose Nanocrystals Grafted with Poly(Styrene) in Both Thermotropic and Lyotropic States. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49* (20), 4406–4412. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.08.008>.
- (199) Morandi, G.; Heath, L.; Thielemans, W. Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). *Langmuir* **2009**, *25* (14), 5. <https://doi.org/10.1021/la900452a>.
- (200) Yi, J.; Xu, Q.; Zhang, X.; Zhang, H. Temperature-Induced Chiral Nematic Phase Changes of Suspensions of Poly(N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylate)-Grafted Cellulose Nanocrystals. *Cellulose* **2009**, *16* (6), 989–997. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9350-9>.
- (201) Majoinen, J.; Walther, A.; McKee, J. R.; Kontturi, E.; Aseyev, V.; Malho, J. M.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O. Polyelectrolyte Brushes Grafted from Cellulose Nanocrystals Using Cu-Mediated Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2997–3006. <https://doi.org/10.1021/bm200613y>.
- (202) Xu, Q.; Yi, J.; Zhang, X.; Zhang, H. A Novel Amphotropic Polymer Based on Cellulose Nanocrystals Grafted with Azo Polymers. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (9), 2830–2837. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.06.010>.
- (203) Zoppe, J. O.; Habibi, Y.; Rojas, O. J.; Venditti, R. A.; Johansson, L.-S. S.; Efimenko, K.; Österberg, M.; Laine, J. Poly(N -Isopropylacrylamide) Brushes Grafted from Cellulose Nanocrystals via Surface-Initiated Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (10), 2683–2691. <https://doi.org/10.1021/bm100719d>.
- (204) Van Den Berg, M. E. H.; Kuster, S.; Windhab, E. J.; Adamcik, J.; Mezzenga, R.; Geue, T.; Sagis, L. M. C.; Fischer, P. Modifying the Contact Angle of Anisotropic Cellulose Nanocrystals: Effect on Interfacial Rheology and Structure. *Langmuir* **2018**, *34*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00623>.
- (205) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7471–7479. <https://doi.org/10.1021/la200971f>.
- (206) Kedzior, S. A.; Gabriel, V. A.; Dubé, M. A.; Cranston, E. D. Nanocellulose in Emulsions and Heterogeneous Water-Based Polymer Systems: A Review. *Adv. Mater.* **2020**, 2002404. <https://doi.org/10.1002/adma.202002404>.
- (207) Ougiya, H.; Watanabe, K.; Morinaga, Y.; Yoshinaga, F. Emulsion-Stabilizing Effect of Bacterial Cellulose. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1997**, *61* (9), 1541–1545. <https://doi.org/10.1271/bbb.61.1541>.
- (208) Oza, K. P.; Frank, S. G. Microcrystalline Cellulose Stabilized Emulsions. *J. Dispers. Sci. Technol.* **1986**, *7* (5), 543–561. <https://doi.org/10.1080/01932698608943478>.
- (209) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Bertoncini, P.; Cathala, B.; Capron, I. Cellulosic Nanorods of Various Aspect Ratios for Oil in Water Pickering Emulsions. *Soft Matter* **2013**, *9*, 952–959. <https://doi.org/10.1039/c2sm26472b>.
- (210) Gestranus, M.; Stenius, P.; Kontturi, E.; Sjöblom, J.; Tammelin, T. Phase Behaviour and Droplet Size of Oil-in-Water Pickering Emulsions Stabilised with Plant-Derived Nanocellulosic Materials. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *519*, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.04.025>.
- (211) Liu, L.; Hu, Z.; Sui, X.; Guo, J.; Cranston, E. D.; Mao, Z. Effect of Counterion Choice on the Stability of Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (21), 7169–7180. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01001>.
- (212) Hedjazi, S.; Razavi, S. H. A Comparison of Canthaxanthine Pickering Emulsions, Stabilized with Cellulose Nanocrystals of Different Origins. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *106*, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.030>.

- (213) Deng, Z.; Jung, J.; Simonsen, J.; Zhao, Y. Cellulose Nanocrystals Pickering Emulsion Incorporated Chitosan Coatings for Improving Storability of Postharvest Bartlett Pears (*Pyrus Communis*) during Long-Term Cold Storage. *Food Hydrocoll.* **2018**, *84*, 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.FOODHYD.2018.06.012>.
- (214) Mackie, A.; Gourcy, S.; Rigby, N.; Moffat, J.; Capron, I.; Bajka, B. The Fate of Cellulose Nanocrystal Stabilised Emulsions after Simulated Gastrointestinal Digestion and Exposure to Intestinal Mucosa †. *Nanoscale* **2019**, *11*. <https://doi.org/10.1039/c8nr05860a>.
- (215) Vis, M.; Opdam, J.; J van, I. S.; Soligno, G.; Røij, V.; Hans Tromp, R.; Erne, B. H. Water-in-Water Emulsions Stabilized by Nanoplates. *ACS Macro Lett.* **2021**, *08*, 57. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00480>.
- (216) Nicolai, T.; Murray, B. Particle Stabilized Water in Water Emulsions. *Food Hydrocoll.* **2017**, *68*, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.FOODHYD.2016.08.036>.
- (217) Hu, Z.; Ballinger, S.; Pelton, R.; Cranston, E. D. Surfactant-Enhanced Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *439*, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.034>.
- (218) Saidane, D.; Perrin, E.; Cherhal, F.; Guellec, F.; Capron, I. Some Modification of Cellulose Nanocrystals for Functional Pickering Emulsions. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2016**, *374*, : 20150139. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0139>.
- (219) Glasing, J.; Jessop, P. G.; Champagne, P.; Cunningham, M. F. Graft-Modified Cellulose Nanocrystals as CO<sub>2</sub>-Switchable Pickering Emulsifiers. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (28), 3864–3872. <https://doi.org/10.1039/c8py00417j>.
- (220) Zoppe, J. O.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J. Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals Grafted with Thermo-Responsive Polymer Brushes. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369* (1), 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.011>.
- (221) Tang, J.; Lee, M. F. X.; Zhang, W.; Zhao, B.; Berry, R. M.; Tam, K. C. Dual Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Poly[2-(Dimethylamino)Ethyl Methacrylate] Grafted Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (8), 3052–3060. <https://doi.org/10.1021/bm500663w>.
- (222) Ren, G.; Zheng, X.; Gu, H.; Di, W.; Wang, Z.; Guo, Y.; Xu, Z.; Sun, D. Temperature and CO<sub>2</sub> Dual-Responsive Pickering Emulsions Using Jeffamine M2005-Modified Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2019**, *35* (42), 13663–13670. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02497>.
- (223) Lee, K.-Y.; Blaker, J. J.; Murakami, R.; Heng, J. Y. Y.; Bismarck, A. Phase Behavior of Medium and High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions Stabilized Solely by Hydrophobized Bacterial Cellulose Nanofibrils. **2013**. <https://doi.org/10.1021/la4032514>.
- (224) Kedzior, S. A.; Marway, H. S.; Cranston, E. D. Tailoring Cellulose Nanocrystal and Surfactant Behavior in Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 46. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00516>.
- (225) Buffiere, J.; Balogh-Michels, Z.; Borrega, M.; Geiger, T.; Zimmermann, T.; Sixta, H. The Chemical-Free Production of Nanocelluloses from Microcrystalline Cellulose and Their Use as Pickering Emulsion Stabilizer. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *178* (September), 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.028>.
- (226) Fujisawa, S.; Togawa, E.; Kuroda, K. Nanocellulose-Stabilized Pickering Emulsions and Their Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18* (1), 959–971. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1401423>.
- (227) Kedzior, S. A.; Dubé, M. A.; Cranston, E. D. Cellulose Nanocrystals and Methyl Cellulose as Costabilizers for Nanocomposite Latexes with Double Morphology. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (11), 10509–10517. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02510>.
- (228) Werner, A.; Sèbe, G.; Héroguez, V. A New Strategy to Elaborate Polymer Composites via Pickering Emulsion Polymerization of a Wide Range of Monomers. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 5043. <https://doi.org/10.1039/c8py01022f>.
- (229) Liu, L.; Hu, Z.; Sui, X.; Guo, J.; Cranston, E. D.; Mao, Z.; Food, D. Effect of Counterion Choice on the Stability of Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (21), 7169–7180. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01001>.
- (230) Zhang, Y.; Karimkhani, V.; Makowski, B. T.; Samaranayake, G.; Rowan, S. J. Nanoemulsions and Nanolatexes Stabilized by Hydrophobically Functionalized Cellulose Nanocrystals. *Macromolecules* **2017**, *50* (16), 6032–6042. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00982>.
- (231) Limousin, E.; Ballard, N.; Asua, J. M. Synthesis of Cellulose Nanocrystal Armored Latex Particles for Mechanically Strong Nanocomposite Films. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1823–1831. <https://doi.org/10.1039/C8PY01785A>.
- (232) Mabrouk, A. Ben; Rei Vilar, M.; Magnin, A.; Belgacem, M. N.; Boufi, S. Synthesis and Characterization

- of Cellulose Whiskers/Polymer Nanocomposite Dispersion by Mini-Emulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363* (1), 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.050>.
- (233) Zhou, J.; Li, Y.; Li, H.; Yao, H. Cellulose Nanocrystals/Fluorinated Polyacrylate Soap-Free Emulsion Prepared via RAFT-Assisted Pickering Emulsion Polymerization. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2019**, *177* (November 2018), 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.005>.
- (234) Li, H.; Zhou, J.; Zhao, J.; Li, Y.; Lu, K. Synthesis of Cellulose Nanocrystals-Armored Fluorinated Polyacrylate Latexes via Pickering Emulsion Polymerization and Their Film Properties. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2020**, *192*, 111071. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111071>.
- (235) Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Kolen'ko, Y. V.; Rivas, J.; Rojas, O. J.; Kolen'ko, Y. V.; Rivas, J.; Rojas, O. J.; Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Kolen'ko, Y. V.; José Rivas, J.; Rojas, O. J. Microbeads and Hollow Microcapsules Obtained by Self-Assembly of Pickering Magneto-Responsive Cellulose Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (19), 16851–16858. <https://doi.org/10.1021/am504260u>.
- (236) Capron, I.; Cathala, B. Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (2), 291–296. <https://doi.org/10.1021/bm301871k>.
- (237) Tang, J.; Sisler, J.; Grishkewich, N.; Chiu Tam, K. Functionalization of Cellulose Nanocrystals for Advanced Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *494*, 397–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.077>.
- (238) Tasset, S.; Cathala, B.; Bizot, H.; Capron, I. Versatile Cellular Foams Derived from CNC-Stabilized Pickering Emulsions. *RSC Advance* **2014**, *4*, 893–898. <https://doi.org/10.1039/c3ra45883k>.
- (239) Li, Y.; Liu, X.; Zhang, Z.; Zhao, S.; Tian, G.; Zheng, J.; Wang, D.; Shi, S.; Russell, T. P. Adaptive Structured Pickering Emulsions and Porous Materials Based on Cellulose Nanocrystal Surfactants. *Angew. Chemie* **2018**, *130* (41), 13748–13752. <https://doi.org/10.1002/ange.201808888>.
- (240) Liu, F.; Zheng, J.; Huang, C.-H. H.; Tang, C.-H. H.; Ou, S.-Y. Y. Pickering High Internal Phase Emulsions Stabilized by Protein-Covered Cellulose Nanocrystals. *Food Hydrocoll.* **2018**, *82*, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.047>.
- (241) Liu, S.; Jin, M.; Chen, Y.; Gao, H.; Shi, X.; Cheng, W.; Ren, L.; Wang, Y. High Internal Phase Emulsions Stabilised by Supramolecular Cellulose Nanocrystals and Their Application as Cell-Adhesive Macroporous Hydrogel Monoliths. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 2671. <https://doi.org/10.1039/c7tb00145b>.
- (242) Lee, K. Y.; Wong, L. L. C.; Blaker, J. J.; Hodgkinson, J. M.; Bismarck, A. Bio-Based Macroporous Polymer Nanocomposites Made by Mechanical Frothing of Acrylated Epoxidised Soybean Oil. *Green Chem.* **2011**, *13* (11), 3117–3123. <https://doi.org/10.1039/c1gc15655a>.



## **Chapitre 2**

### **Matériels et Méthodes**



<b>Chapitre 2 : Matériels et Méthodes .....</b>	<b>65</b>
<b>2.1 Matériels .....</b>	<b>65</b>
2.1.1 Nanocristaux de cellulose, NCC.....	65
2.1.2 Phase aqueuse .....	65
i. Monomères et amorceurs .....	65
ii. Système catalytique.....	66
a) Polymérisation radicalaire .....	66
b) Polymérisation radicalaire contrôlée – ATRP .....	67
2.1.3 Phase organique .....	68
i. Monomères.....	68
ii. Huiles .....	68
<b>2.2 Modification et caractérisation des nanocristaux de cellulose .....</b>	<b>69</b>
2.2.1 Protocole de modification .....	69
2.2.2 Lavage des NCCBr .....	69
2.2.3 Caractérisation des NCCBr .....	70
i. RMN du solide .....	70
ii. Infra-rouge à transformée de Fourier.....	71
iii. Analyse élémentaire .....	71
iv. Microscopie .....	71
a) Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	71
b) Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	72
v. Angle de contact.....	72
<b>2.3 Formulation et caractérisation des émulsions .....</b>	<b>73</b>
2.3.1 Caractérisation des interfaces .....	73
2.3.2 Formulation des émulsions directes H/E .....	73
2.3.3 Formulation des émulsions inverses E/H .....	74
i. Emulsions inverses pour une polymérisation radicalaire .....	74
ii. Emulsions inverses pour une polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP .....	74
2.3.4 Formulation des émulsions doubles H/E/H.....	75
i. Emulsions doubles classiques H/E/H.....	75
ii. Emulsions doubles pour l'encapsulation d'actifs.....	75
a) Fluorochromes modèles : FY131SC et bleu de toluidine .....	75
b) Taux d'encapsulation – UV-visible .....	76
c) Microscopie confocale.....	76
2.3.5 Emulsions très concentrées HIPE E/H.....	77
2.3.6 Caractérisations .....	77
i. Nature et stabilité de l'émulsion .....	77
ii. Microscopie optique .....	78
iii. Distribution de taille des émulsions.....	78
<b>2.4 Polymérisation des émulsions .....</b>	<b>79</b>
2.4.1 Emulsions inverses.....	79
i. Emulsions inverses polymérisées par voie radicalaire.....	79
ii. Emulsions inverses polymérisées par voie radicalaire contrôlée.....	79
2.4.2 Emulsions doubles.....	80
2.4.3 Caractérisations communes aux émulsions inverses et doubles .....	80
i. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	80
ii. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	80
iii. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	81
iv. Compression .....	81
2.4.4 Polymérisation d'émulsions très concentrées (polyHIPE) .....	82
i. Polymérisation.....	82
ii. Observation .....	82
iii. Porosimétrie à intrusion de mercure.....	83
iv. Compression .....	83



## Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Ce chapitre rassemble les descriptions des différentes méthodes utilisées dans cette thèse. Les protocoles de synthèse ainsi que les techniques de caractérisation utilisées y sont décrits.

### 2.1 Matériels

#### 2.1.1 Nanocristaux de cellulose, NCC

Les NCC sont achetés sous forme lyophilisée à l'Université du Maine. Ils ont préalablement été isolés de la pulpe de bois de résineux, par hydrolyse acide à l'acide sulfurique. Par conséquent, les NCC possèdent des fonctions sulfate en surface. Cette quantité de sulfate est évaluée par le fournisseur à 1,05%<sub>m</sub>, soit 0,33 mmol/g de NCC. La quantité d'hydroxyles de surface a, elle, été évaluée par Brand *et al.* à 3,1 mmol/g de NCC<sup>1</sup>.

#### 2.1.2 Phase aqueuse

##### i. Monomères et amorceurs

Pour la polymérisation de la phase aqueuse, le choix a été fait de se diriger vers des monomères biocompatibles, avec des propriétés d'intérêt. Suite aux travaux de Stasse *et al.*<sup>2</sup>, sur des capsules à libération contrôlée à partir d'émulsions doubles stabilisées par des tensioactifs, le choix s'est porté sur des monomères méthacrylates (Tableau 2. 1). Ces monomères sont très hydrophiles, biocompatibles, non cancérogènes, non mutagènes, ni reprotoxiques (non CMR) et les polymères respectifs possèdent des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes.

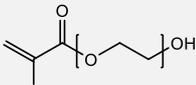
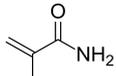
monomère	$T_{eb}$ (°C)	$T_g$ du polymère(°C)	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)
Hydroxyle oligoéthylène glycol méthacrylate (OEGMA <sub>360</sub> , OEGMA <sub>500</sub> )	-	- 50		360/500
Méthacrylamide (MAM)	215	210		71

Tableau 2. 1 : Monomères hydrophiles et leurs caractéristiques

De nombreuses études se sont focalisées sur la polymérisation de méthacrylates de polyéthylène glycol (PEGméthacrylates), qui sont des polymères à LCST (*Lower Critical Solution Temperature*, température au-delà de laquelle le polymère devient insoluble) du fait de leur amphiphilie (Figure 2. 1). Il est important de noter que les OEGMA étudiés ici ne possèdent pas de caractère thermosensible, comme il a été observé par Koda *et al.*<sup>3</sup>

après polymérisation de motifs OEGMA similaires d'environ 300 g/mol, terminés par une fonction alcool. Cette différence pourrait être expliquée par la présence du groupement hydroxyle. En effet, les PEGméthacrylates classiques sont solubles dans l'eau à froid grâce à l'hydratation de leur chaîne PEG pendante. Cependant, lorsque la solution est chauffée, la chaîne PEG se déshydrate, et le polymère précipite sur lui-même. Cette déshydratation pourrait être rendue plus difficile par la présence du groupement hydroxyle terminal permettant de générer des liaisons hydrogène supplémentaires avec l'eau.

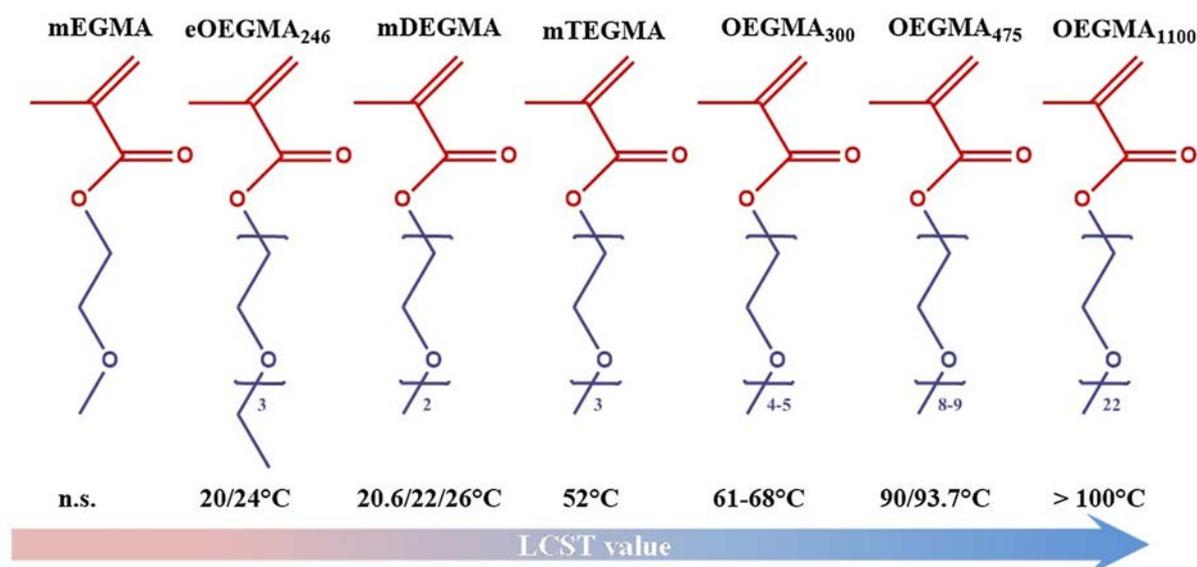


Figure 2. 1 : Monomères PEGméthacrylate possédant une LCST. Abréviations : m, méthyle ; e, éthyle ; OEGMA, oligoéthylène glycol méthacrylate. Adapté de <sup>4</sup>.

Des réticulants de même nature chimique que les monomères ont été choisis (Tableau 2. 2). Cela permet d'avoir des réticulants de réactivité proche de celle des monomères.

Réticulant	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)
Diacrylate de tétraéthylène glycol (TEGDA)	<chem>C=CC(=O)OCCOCCOCCOCCOCC(=O)C=C</chem>	302
<i>N,N</i> -Méthylène-bis-acrylamide (MbA)	<chem>C=CC(=O)NCCNC(=O)C=C</chem>	154

Tableau 2. 2 : Réticulants hydrophiles et leurs caractéristiques

## ii. Système catalytique

### a) Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne qui utilise des espèces radicalaires comme centres actifs. Les radicaux libres générés par l'amorceur peuvent s'ajouter sur le monomère. L'espèce radicalaire peut ensuite réagir sur un autre monomère, par propagation. La polymérisation s'achève par l'étape de terminaison

(recombinaison ou dismutation). Des réactions secondaires peuvent perturber la croissance des chaînes, comme les réactions de transfert.

Le système d'amorçage choisi pour réaliser la polymérisation en phase aqueuse des monomères est un amorçage thermique, car facilement réalisable à l'aide d'un stimulus extérieur. L'amorceur choisi est le persulfate de potassium (KPS), pour son hydrophilie permettant de le solubiliser dans le même milieu que le monomère et de s'affranchir ainsi d'éventuels problèmes de diffusion. Lorsqu'il est chauffé au-delà de sa température de dissociation d'environ 60°C, le KPS se dissocie, générant deux radicaux.

### b) Polymérisation radicalaire contrôlée – ATRP

La polymérisation radicalaire à transfert d'atomes (*Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP) utilise un métal de transition comme catalyseur (généralement à base de cuivre) et un halogénure d'alkyle comme amorceur. Le contrôle de la polymérisation est permis grâce à un équilibre entre une forme dormante du polymère ( $P_n-X$ ) et une forme vivante (propageante,  $P_n\cdot$ ) (Figure 2. 2). Cet équilibre étant légèrement déplacé vers la forme dormante du polymère, les réactions secondaires de terminaison ou recombinaison sont supprimées. Cela permet finalement d'avoir un bon contrôle et une croissance homogène des chaînes.

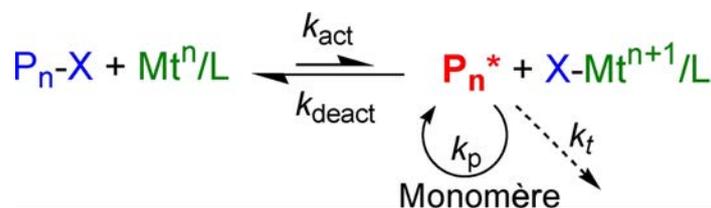


Figure 2. 2 : Schéma réactionnel de l'ATRP

L'inconvénient de l'ATRP est qu'il est nécessaire de travailler dans des conditions inertes pour maintenir le métal de transition dans son état d'oxydation. Dans le cadre d'une polymérisation en présence d'eau, comme c'est le cas en milieu dispersé, ou en phase aqueuse, on lui préférera l'AGET ATRP (*Activator Generated by Electron Transfer*). Avec l'AGET ATRP, des catalyseurs métalliques à haut degré d'oxydation sont utilisés car ceux-ci présentent l'avantage d'être dans un état d'oxydation (II), inactif, et de pouvoir passer dans un état d'oxydation (I) actif, à l'aide d'un agent réducteur ne formant pas de radicaux (Figure 2. 3).

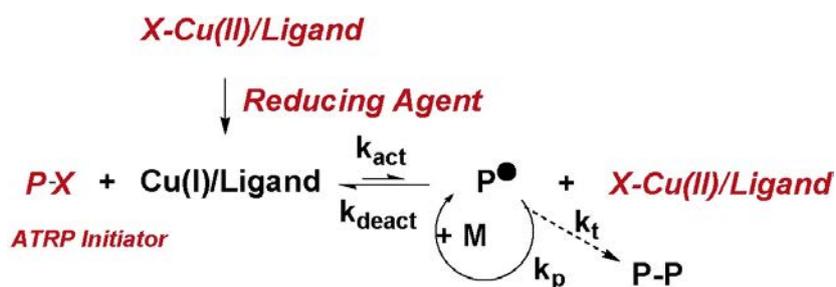


Figure 2.3 : Schéma réactionnel de l'AGET ATRP

Dans le cadre de cette thèse, le système catalytique est constitué d'un métal de transition  $\text{CuBr}_2$ , d'un ligand hydrophile, le tris[(4-diméthylaminopyridyl)méthyl]amine (TPMA), d'un amorceur, le 2-hydroxyéthyl 2-bromoisobutyrate (HOEbib) et d'acide ascorbique comme agent réducteur (Figure 2. 4). Tout le système catalytique est hydrosoluble, permettant de le solubiliser dans le même milieu que le monomère.

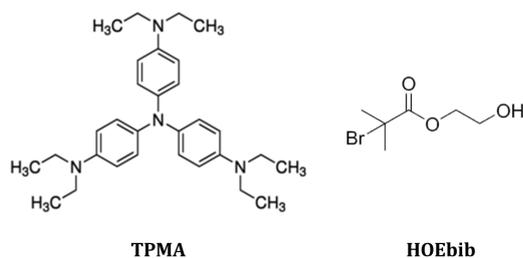


Figure 2.4 : Structure chimique du ligand (TPMA) et de l'amorceur (HOEbib).

### 2.1.3 Phase organique

#### i. Monomères

Les monomères organiques utilisés dans le cadre de cette thèse pour la réalisation des polyHIPE sont le styrène (St) et le divinylbenzène (DVB), des monomères vinyliques hydrophobes aromatiques. Malgré leur toxicité ces monomères et réticulants ont sélectionnés non pas pour des applications directes éventuelles mais dans le but d'établir une preuve de concept avec des NCC et de comparer ces systèmes avec des polyHIPE stabilisées par des tensioactifs.

#### ii. Huiles

Lorsque la phase organique est inerte, le choix de l'huile a été orienté pour compléter un système totalement biocompatible, en présence des NCC comme particules stabilisantes, et de monomères hydrophiles biocompatibles. Le choix s'est porté sur le myristate d'isopropyle (MIP), de formule brute  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . C'est une huile polaire utilisée en cosmétique et dans le domaine biomédical, avec une fonction ester et une longue chaîne carbonée (13 carbones). Elle constituera à la fois la phase dispersée dans le cas

d'émulsions directes, le milieu continu dans le cas d'émulsions inverses et la phase interne et continue dans le cas d'émulsions doubles huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H).

Son indice de réfraction est de 1,434 et sa densité de 0,85.

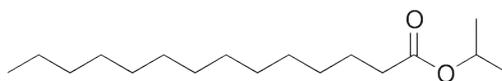


Figure 2. 5 Structure chimique du myristate d'isopropyle (MIP)

## 2.2 Modification et caractérisation des nanocristaux de cellulose

### 2.2.1 Protocole de modification

2 g de NCC et 2 g de diméthylamino pyridine (DMAP) sont introduits avec une olive dans un réacteur à double paroi, dans lequel circule un mélange eau/éthanol. Après un dégazage à l'azote, 100 mL de diméthylformamide (DMF) sec sont lentement ajoutés aux poudres sous agitation à 150 rpm. Le réacteur est thermostaté à 0°C et l'agitation est maintenue pendant 1h. Une fois la température stabilisée, 4,8 g de triéthylamine (TEA) puis 8,5 g de bromure de 2-bromoisobutyryle (Bibb) sont ajoutés aux réactifs, sous forte agitation 500 rpm, en une seule fois. L'agitation et la température sont maintenues durant toute la durée de la réaction entre 1 h et 72 h.

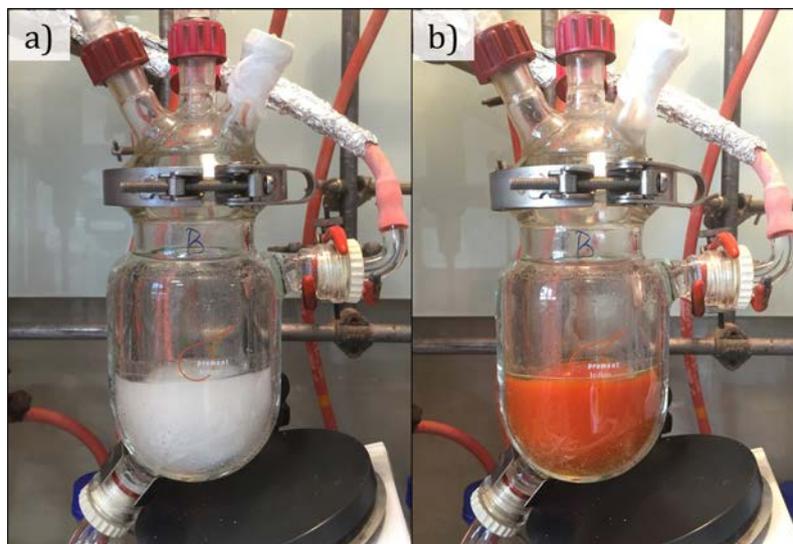


Figure 2. 6 : Réacteur double paroi pour la fonctionnalisation des NCCBr, a) avant, b) après ajout de la TEA et du Bibb.

### 2.2.2 Lavage des NCCBr

La réaction est arrêtée par ouverture du réacteur et mise à l'air. Les NCC bromés (NCCBr) sont précipités dans 200 mL d'un mélange THF/éthanol (50/50<sub>v/v</sub>). Les NCCBr sont récupérés par centrifugation (6000 rpm, 10 min, 15°C).

Lorsque les NCCBr sont peu modifiés (taux de modification < 50%), les NCCBr sont redispersés dans l'eau et dialysés grâce à une membrane de 1 kDa, contre de l'eau pure pendant 1 semaine.

Lorsque les NCCBr sont fortement modifiés (taux de modification > 50%), ils sont redispersés dans un mélange eau/THF en rapport 40/60<sub>v/v</sub>. L'impact de la primo-redispersion dans l'eau ou dans le THF est discuté dans le Chapitre 4. Les NCCBr sont récupérés par centrifugation (5000 rpm, 10 min, 15°C), puis dispersés à nouveau dans le mélange eau/THF. Cette opération est répétée 3 fois.

Dans le cas spécifique des NCCBr modifiés à 100% utilisés dans le Chapitre 6 pour la stabilisation des polyHIPE, les NCCBr<sub>100%</sub> sont récupérés et dispersés dans un mélange eau/THF, suivi d'un ajout de diéthyléther (DEE) en rapport eau/THF/DEE de 20/40/40<sub>v/v/v</sub>. Les NCCBr<sub>100%</sub> étant suffisamment hydrophobes, ils peuvent être récupérés sous forme de palet à l'interface entre une phase riche en eau et une phase riche en DEE par centrifugation (5000 rpm, 10 min, 15°C). Ils sont ensuite redispersés dans de l'eau. Cette opération est répétée 3 fois.

Quel que soit le type de NCCBr, une dispersion finale des NCCBr dans l'eau est récupérée puis lyophilisée pour obtenir une poudre.

### 2.2.3 Caractérisation des NCCBr

#### *i. RMN du solide*

Comme les NCC ne sont pas solubles du fait de leur cristallinité, l'usage de la RMN en solution n'est pas possible. En effet, les réorientations moléculaires rapides en milieu liquide du fait du mouvement Brownien ne le sont plus assez à l'état solide en comparaison avec le temps de mesure RMN. C'est pourquoi il est nécessaire de recourir à la RMN du solide (*Cross-polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance*, CP MAS NMR). Cette technique réside en la rotation de l'échantillon au cours de l'analyse afin d'obtenir des spectres reflétant la moyenne isotrope des interactions. L'échantillon tourne sur son axe à une fréquence comprise entre 1 et 130 kHz, avec une inclinaison d'un « angle magique » par rapport à la direction du champ magnétique ( $\theta=54.74^\circ$ ,  $\cos^2(\theta)=1/3$ ). Cette disposition permet d'affiner les signaux, généralement larges en RMN du solide. Dans le cas des NCC cette technique est utilisée pour confirmer la modification de surface des hydroxyles pour des fonctions bromées.

ii. *Infra-rouge à transformée de Fourier*

L'analyse par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) permet de suivre qualitativement la modification des NCC par l'apparition des pics caractéristiques des vibrations d'élongation des fonctions ester de surface générées par le greffage de Bibb à 1760  $\text{cm}^{-1}$  et 1060  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est un spectromètre Brüker FT-IR Vertex 70 avec un module de réflectance totale atténuée (ATR). Chaque spectre est enregistré entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide de 32 scans.

iii. *Analyse élémentaire*

De façon quantitative, le taux de modification est mesuré par analyse élémentaire du brome. Cette caractérisation est sous-traitée à SGS Multilab qui effectue un dosage potentiométrique. Un pourcentage massique de brome par échantillon est obtenu et le taux de substitution des groupements hydroxyles de surface, TSS, est mesuré comme suit :

$$TSS (\%) = \frac{\text{mmol de Br par gramme de NCC}}{\text{mmol de OH de surface par gramme de NCC}} \times 100 = \frac{n_{Br}}{n_{OH}} \times 100 \quad \text{Eq. 2.1}$$

avec  $n_{Br}(\text{mmol}) = \frac{\%m_{Br} \times 0.01}{M_{Br}} \times 1000$ , et  $n_{OH} = 3,10 \text{ mmol/g}$ , mesuré par RMN par J. Brand<sup>1</sup>.

iv. *Microscopie*

La morphologie des NCC, avant et après modification, est observée par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Microscopie à Force Atomique (AFM).

a) *Microscopie Electronique à Transmission (MET)*

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) permet d'observer la morphologie des NCC grâce à l'interaction électron/matière. Un canon à électrons permet de générer un faisceau d'électrons à haute tension (75 kV), qui est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. Les électrons ainsi générés traversent l'échantillon et les électrons transmis sont analysés et traduits en une image contrastée. Afin d'obtenir de bons contrastes, les échantillons doivent être suffisamment fins et posséder une bonne conduction. Dans le cas des NCC, qui sont des particules organiques, le contraste est assez faible étant donné leur faible densité d'électrons. Les échantillons sont préparés par un dépôt d'une goutte de 10  $\mu\text{L}$  d'une dispersion de NCC dans l'eau à  $2 \times 10^{-3} \text{ g/L}$  sur une grille de cuivre recouverte d'un film de Formvar-carbone. La grille est préalablement traitée par plasma avant dépôt de l'échantillon afin d'améliorer l'adhésion des particules. La goutte est laissée pendant 2 min, puis l'excédent est retiré avec un papier absorbant. Une goutte de 10  $\mu\text{L}$  d'Uranyles est ensuite déposée sur la grille, pendant 1 min. L'excédent

est également retiré grâce à un papier absorbant, puis la grille est laissée à sécher pendant minimum 1 h. L'Uranylest est un agent de contraste de substitution aux agents de contraste classiques, comme l'acétate d'uranyle, dont l'usage est de plus en plus limité du fait de leur radioactivité. Le microscope électronique à transmission utilisé dans cette thèse est un Hitachi H600.

#### b) Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une microscopie à champ proche qui permet d'avoir accès à la topographie de surface par interaction locale avec la surface. L'appareil est constitué d'une sonde sous forme de pointe reliée à un « *cantilever* ». Un laser focalisé sur le cantilever, des miroirs et un détecteur permettent de suivre la distance pointe/échantillon. Cette distance est amenée à varier par interaction entre les atomes de la pointe et de l'échantillon. Ces interactions peuvent être attractives ou répulsives et varient en fonction de la nature de l'échantillon et de la pointe (van der Waals, électrostatiques, capillaires, coulombiennes, magnétiques...). Cette technique possède l'avantage d'avoir une très haute résolution (de l'ordre de l'Angström) et de ne pas dépendre de la densité d'électrons de l'échantillon, permettant d'imager facilement des objets organiques, comme les NCC. Dans le cadre de notre étude, une dispersion de NCC à  $10^{-5}$  g/L dans l'eau est déposée sur un disque de micas et est laissée à sécher pendant une nuit à température ambiante. Les analyses ont été réalisées sur un microscope AFM Dimension FastScan (Brüker) avec une sonde en silicium, en mode *tapping*.

#### v. Angle de contact

Les NCCBr modifiés ont également été caractérisés par la mesure de l'angle de mouillage d'une goutte d'eau sur une pastille de NCC. La substitution des groupements hydroxyles de surface par des fonctions bromées induisant un gain d'hydrophobie des particules, cet angle est modifié. Des pastilles de NCC ont été préparées à partir de 200 mg de particules sèches, grâce à une pastilleuse de 13 mm de diamètre et à une presse hydraulique (5 tonnes, 1 min). Les pastilles ont été stockées dans une étuve à 50°C pour prévenir toute absorption d'eau. La mesure de l'angle de mouillage, appelée aussi angle de contact par la suite, a été réalisée sur un appareil Teclis à l'aide de la technique de dépôt de goutte. Des gouttes de solution (eau salée ou eau contenant un macromonomère) ont été déposées sur les pastilles et l'angle de contact a été mesuré dans l'air. L'opération a été répétée au moins 2 fois pour chaque échantillon testé.

## 2.3 Formulation et caractérisation des émulsions

### 2.3.1 Caractérisation des interfaces

Selon les compositions de la phase aqueuse et de la phase huileuse, la tension interfaciale  $\gamma$  a été mesurée. La tension interfaciale peut être mesurée par différentes méthodes, des mesures de forme (goutte montante, goutte pendante, goutte tournante), mesures de masse (goutte pesée), mesures de forces (arrachement, étirement) ou encore des mesures de pression. Dans le cadre de cette thèse, la technique de la goutte pendante a été utilisée. Le principe de cette technique consiste à former une goutte d'un volume connu d'un liquide à l'extrémité d'une aiguille, plongée dans l'air ou dans un liquide immiscible à la goutte. La forme de la goutte est déterminée par l'équilibre entre les forces capillaires et les forces de pesanteur. La tension interfaciale peut être exprimée grâce à la Loi de Laplace selon :

$$\frac{2\gamma}{R_0} - \gamma \left( \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b} \right) = \Delta\rho g y \quad \text{Eq. 2.2}$$

avec  $R_a$  et  $R_b$  les deux rayons de courbures à un point  $M$  de coordonnées  $(x,y)$ ,  $R_0$  le rayon de la goutte à l'origine du repère, l'apex (Figure 2. 7).

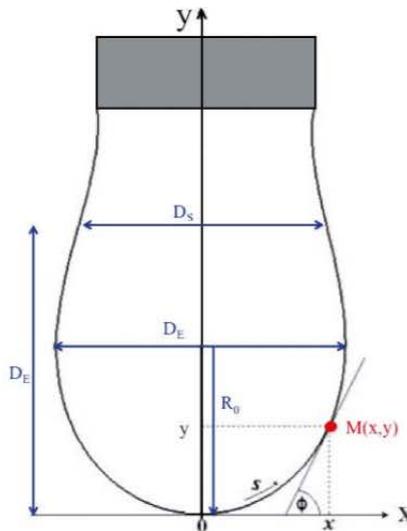


Figure 2. 7 : Profil d'une goutte ; système de coordonnées utilisés pour décrire la goutte pendante.  $D_e$  est le diamètre maximum de la goutte,  $D_s$  le diamètre mesuré à une distance  $D_e$  de l'apex. Adapté de <sup>5</sup>

La résolution de cette équation se fait par ajustement de profils théoriques au profil expérimental de la goutte, permettant d'accéder à  $R_a$  et  $R_b$  et finalement à  $\gamma$ .

Le tensiomètre utilisé est un Tracker™ Automatic Drop Tensiometer de Teclis Scientific.

### 2.3.2 Formulation des émulsions directes H/E

Les émulsions directes sont obtenues en mélangeant une phase aqueuse et une phase organique en présence des particules stabilisantes. La description du protocole de

formulation sera faite pour une émulsion typique H/E en rapport 25/75<sub>v/v</sub>, cependant la composition des échantillons (proportions de phase aqueuse et de phase huileuse et la quantité de NCC) pourra varier. Les NCC hydrophiles sont dispersés dans 3 ml de phase aqueuse à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 2 min, puis grâce à un Bioblock vibra-cell équipé d'une sonde à ultrasons pendant 15 s (cycles de 3 s « on » à une puissance de 20% puis 3 s « off »). 1 ml de phase organique est dispersé dans la suspension à l'aide de la sonde à ultrasons pendant 15 s (cycles de 3 s « on » à une puissance de 30% puis 3 s « off ») pour obtenir l'émulsion directe.

### 2.3.3 Formulation des émulsions inverses E/H

#### *i. Emulsions inverses pour une polymérisation radicalaire*

Les émulsions inverses sont obtenues en mélangeant une phase aqueuse et une phase organique en présence des particules stabilisantes. La description du protocole de formulation sera faite pour une émulsion typique E/H en rapport 25/75<sub>v/v</sub>. La phase organique est composée de 3 mL de MIP et des NCC hydrophobes. Les nanoparticules sont dispersées dans la phase organique grâce à un bain à ultrasons pendant 2 min. 1 mL de phase aqueuse, composée d'eau salée (40 mM, NaCl), d'un ou plusieurs monomères (OEGMA, TEGDA) et d'un amorceur (KPS, 1 g/ 100 g monomères), est ajouté à la phase organique sous agitation à l'aide d'un rotor-stator, Ultraturrax S18N-10G, à 15000 rpm, pendant 30 s pour obtenir une émulsion inverse de volume total 4 ml.

#### *ii. Emulsions inverses pour une polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP*

L'ATRP est une polymérisation radicalaire vivante, permettant d'avoir un bon contrôle de la croissance des chaînes. Dans le cadre de cette thèse, son utilisation a été choisie car elle possède l'avantage de s'amorcer *via* un atome de Br, présent sur les NCC modifiés. Cela nous a donc permis d'initier la polymérisation à la surface des particules.

Pour la formulation du système radicalaire contrôlée par ATRP, une atmosphère inerte est nécessaire afin d'éliminer au maximum l'oxygène du milieu. Les différentes solutions ont donc été dégazées avant d'être mélangées. La phase organique, composée de MIP et de NCC est la même que décrite précédemment pour le système radicalaire classique. La phase aqueuse est composée de deux solutions distinctes : la première solution contient le macromonomère OEGMA, le système catalytique composé d'un métal, le CuBr<sub>2</sub>, d'un ligand, le TPMA, et d'un amorceur sacrificiel, l'HOEbib ([OEGMA]/[CuBr<sub>2</sub>]/[TPMA]/[HOEbib]=200/0.5/0.5/1). La seconde solution aqueuse contient l'acide ascorbique (AA), l'agent réducteur (1000%mol en comparaison avec la

quantité de  $\text{CuBr}_2$ ). La phase organique et les deux phases aqueuses sont ensuite dégazées par bullage d' $\text{N}_2$  pendant 30 min, puis les deux phases aqueuses sont mélangées avant d'être ajoutées à la phase organique. Le mélange est effectué juste après, à l'aide d'un rotor-stator, Ultraturrax S18N-10G, à 15000 rpm, pendant 30 s pour obtenir une émulsion inverse E/H. Le flacon contenant l'émulsion est scellé et approximativement 6 mL de MIP préalablement purgés au  $\text{N}_2$  sont ajoutés afin de remplacer l'intégralité du gaz présent avant polymérisation.

### 2.3.4 Formulation des émulsions doubles H/E/H

#### i. *Emulsions doubles classiques H/E/H*

Les émulsions doubles sont obtenues en deux étapes. D'abord, une émulsion directe est formulée comme décrit en 2.3.2, avec pour phase organique du MIP et pour phase aqueuse un mélange d'eau salée (40 mM, NaCl) et de monomères (OEGMA, TEGDA ou MAM, MbA) et d'amorceur (KPS, 1 g/100 g monomère). Puis celle-ci est utilisée en tant que phase dispersée pour une deuxième émulsification. La phase continue est préparée en mélangeant 3 mL de MIP avec des NCC hydrophobes à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 2 min. 1 mL de l'émulsion directe préalablement formulée est ajouté à la phase organique et mélangé à l'aide d'un vortex à 1500 rpm pendant 30 s (Figure 2. 8 c).

Les émulsions doubles formulées dans cette thèse se composent d'une émulsion directe en rapport H/E 25/75<sub>v/v</sub> ou 50/50<sub>v/v</sub>, et l'émulsion double est formulée selon le rapport (H/E)/H=(25)/75<sub>v/v</sub>.

Les différents modes d'émulsification évoqués pour la formulation d'émulsions doubles sont représentés en Figure 2. 8.

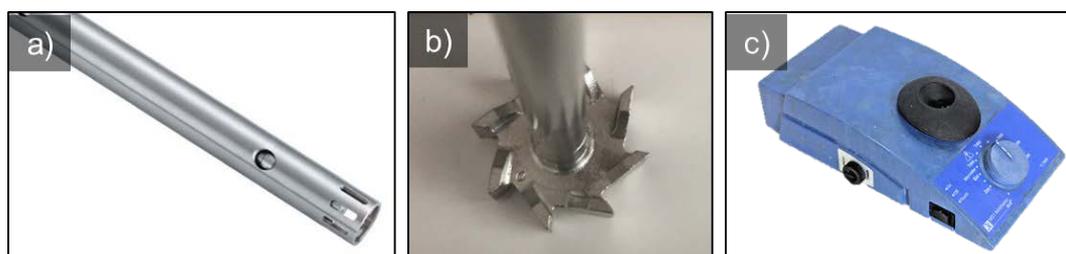


Figure 2. 8 : Différents modes d'émulsification, a) Ultraturrax S18N-10G, b) pale d'agitation pour mélange mécanique, c) vortex.

#### ii. *Emulsions doubles pour l'encapsulation d'actifs*

##### a) Fluorochromes modèles : FY131SC et bleu de toluidine

Les émulsions doubles ont été utilisées en tant que capsules, pour l'encapsulation et la libération contrôlée d'actifs. Deux fluorochromes, le *fluorescent yellow* (FY131SC) et le

bleu de toluidine, ont été respectivement encapsulés dans les gouttelettes d'huile et dans la phase aqueuse intermédiaire (Figure 2. 9). Le FY131SC utilisé, commercialisé par DOW Chemicals, se présente sous forme d'une solution concentrée contenant le fluorochrome *Solvent Red 175* dans un solvant naphthalénique hydrotraité.

Le fluorochrome hydrophobe, FY131SC, a été dilué dans le MIP à une concentration de 0,02%*m*. Le bleu de toluidine a été dilué dans l'eau salée (40 mM, NaCl) à une concentration de 0,02%*m*. Cette solution aqueuse a été utilisée pour la dilution des monomères pour obtenir une phase aqueuse colorée. Une émulsion directe a été formulée avec les 2 précédentes solutions selon le protocole décrit en 2.3.2. 1 mL de cette émulsion directe a été incorporée à 3ml de MIP non coloré, pour formuler une émulsion double selon le protocole décrit ci-dessus.

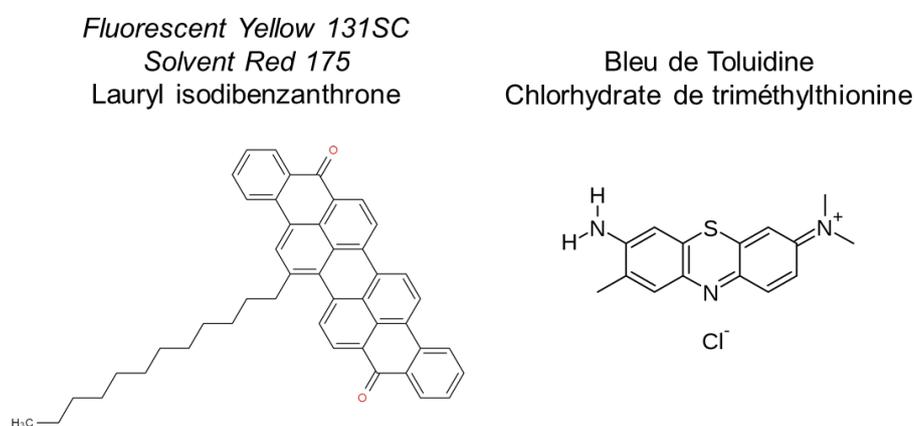


Figure 2. 9 : Structure chimique des fluorochromes encapsulés.

### b) Taux d'encapsulation – UV-visible

Le taux d'encapsulation a été mesuré sur des émulsions doubles H/E/H contenant du FY131SC dans la phase huile interne. 500 µL du MIP constituant la phase continue est prélevé et dilué avec 500 µL de MIP pur, non coloré. Ce mélange est ensuite filtré, puis analysé en spectrophotométrie UV-visible. Le taux d'encapsulation est calculé comme suit :

$$\text{taux d'encapsulation (\%)} = \left(1 - \frac{\text{quantité de FY131SC dans la phase continue}}{\text{quantité totale de FY131SC dans l'émulsion double}}\right) * 100 \quad \text{Eq. 2.3}$$

La quantité de FY131SC dans la phase continue est obtenue par des analyses UV-visible effectuées sur un appareil Agilent Cary 100, entre 200 et 800 nm.

### c) Microscopie confocale

La microscopie confocale est une technique de microscopie optique avec une très faible profondeur de champ (env. 400 nm). Cette technique permet de réaliser des « coupes optiques », soit des sections de l'échantillon. De façon similaire à la microscopie à

fluorescence, les fluorochromes présents dans l'échantillon sont excités par un laser qui peut balayer l'échantillon grâce à des miroirs. Les fluorochromes excités émettent un rayonnement qui est capté par un photomultiplicateur, permettant de retranscrire le signal en une image point par point. Seules les émissions du plan focal sont captées, grâce à des diaphragmes qui filtrent les émissions des autres plans.

Les émulsions doubles contenant les fluorochromes ont été observées en microscopie confocale. Les images ont été acquises à l'aide d'un microscope inversé Leica TCS SP5 (Leica Microsystems CMS GmbH, Mannheim, Germany). Les émulsions ont été introduites dans des cuves en quartz creuses d'environ 1 mL de contenance et pouvant être scellées.

### 2.3.5 Émulsions très concentrées HIPE E/H

Les émulsions inverses très concentrées possèdent la particularité d'avoir une fraction de phase dispersée supérieure à celle de la phase continue. Dans le cadre de cette thèse, les émulsions très concentrées ont été formulées avec des rapports de phase dispersée variant de 75 à 85%<sub>m</sub>. La description du protocole sera faite sur une émulsion très concentrée modèle, à 80 %<sub>m</sub> de phase dispersée. 1 g de phase organique a été formulée en mélangeant une solution de St/DVB (50/50<sub>v/v</sub>) avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur et des NCC hydrophobes (0,478 g St, 0,478 g DVB, 4,7 mg AIBN). Cette solution est homogénéisée grâce à un Bioblock vibra-cell équipé d'une sonde à ultrasons pendant 1 min (cycles de 1 s « on » à une puissance de 20% puis 1 s « off »). 1,5 g de phase aqueuse, composée d'eau salée (20 mM, NaCl), est ajoutée à la phase organique pour obtenir une pré-émulsion à une fraction E/H de 60/40<sub>m/m</sub>, grâce à un rotor-stator Ultraturrax S18N-10G à 15000 rpm pendant 30 s. Sous agitation, les 1,5 g restants de la phase aqueuse sont ajoutés goutte-à-goutte pour atteindre un rapport final E/H de 80/20<sub>m/m</sub>.

### 2.3.6 Caractérisations

#### *i. Nature et stabilité de l'émulsion*

La nature de l'émulsion est déterminée par dilution d'une goutte d'émulsion dans une solution d'eau ou une solution d'huile. La goutte d'émulsion se dilue dans la solution qui constitue sa phase continue. Cette technique permet de déterminer facilement si une émulsion est directe ou inverse.

La stabilité des émulsions est étudiée à partir de la fin de la formulation et pendant plusieurs jours. La stabilité d'une émulsion est attestée par la constance de la taille des gouttes dans le temps et par le fait qu'aucune démixtion macroscopique n'est visible

(séparation de phase entre la phase organique et aqueuse). Le crémage et la sédimentation de l'émulsion ne sont pas considérés ici comme des déstabilisations, puisque ce sont des phénomènes réversibles qui n'affectent pas les distributions des tailles de gouttes.

*ii. Microscopie optique*

Les émulsions sont observées après formulation au microscope optique. Le microscope optique utilisé est un microscope droit en champ clair Zeiss Axioscope 40, à l'aide des objectifs x5, x10, x40. Afin d'observer les émulsions dont les gouttes sont de grande taille sans les casser, les lamelles sont espacées de la lame par des bandes de Parafilm®. Le système peut éventuellement être scellé sur les côtés après introduction de l'échantillon. De cette façon, une épaisseur modulable d'une dizaine à plusieurs centaines de micromètres peut être générée, permettant de visualiser les émulsions en milieu liquide, en s'affranchissant d'une éventuelle évaporation du solvant.

*iii. Distribution de taille des émulsions*

Les clichés des émulsions obtenus par microscopie optique sont utilisés afin de déterminer la distribution de taille des gouttes de l'émulsion. La distribution est obtenue par mesure statistique du diamètre d'une centaine de gouttes, grâce au logiciel de traitement d'image ImageJ. Le diamètre moyen en surface, ou diamètre de Sauter est calculé grâce à l'équation suivante :

$$D_{3,2} = \frac{\sum_i N_i D_i^3}{\sum_i N_i D_i^2} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Avec  $N_i$  le nombre de gouttes de diamètre  $D_i$ .

L'écart-type de la distribution est calculé selon l'équation :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^n (D_i - D_{3,2})^2}{n}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Il est également possible de caractériser la dispersité de la distribution, en calculant un indicateur de polydispersité, ou uniformité en surface, souvent noté  $U$  :

$$U = \frac{1}{\bar{D}} \frac{\sum_i D_i^2 |\bar{D} - D_i|}{\sum_i D_i^2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Avec  $\bar{D}$  le diamètre médian de la distribution. Une émulsion est considérée monodisperse si  $U$  est inférieur à 0,3.

La granulométrie laser peut également être utilisée pour mesurer des distributions de taille de gouttes. Cette technique repose sur la diffusion statique de la lumière et permet

de mesurer des tailles de gouttes entre 100 nm et 1 mm. Elle nécessite que les particules soient non coagulées, résistantes à un écoulement, et que les indices de réfraction du milieu et de la particule soient connus. Dans le cadre de cette étude la granulométrie laser n'a pas été utilisée du fait de la faible quantité d'échantillon disponible.

## 2.4 Polymérisation des émulsions

### 2.4.1 Emulsions inverses

#### *i. Emulsions inverses polymérisées par voie radicalaire*

Les émulsions inverses sont polymérisées par immersion dans un bain d'huile à 75°C. La température est maintenue pendant 24 h. Afin de suivre la cinétique de réaction, quatre flacons d'une même formulation sont mis à polymériser simultanément. Chaque flacon est arrêté à un temps donné (1 h, 6 h, 18 h, 24 h). Les particules polymères obtenues sont lavées à l'éthanol et le surnageant est retiré. Cette opération est répétée au moins 3 fois pour s'assurer de retirer l'huile et les résidus de monomères n'ayant pas réagi. Les échantillons sont mis à sécher à l'étuve et la conversion est calculée par gravimétrie.

$$\text{conversion} = \frac{\text{masse polymère après lavage}}{\text{masse polymère formulation}} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Les émulsions polymérisées sont observées en microscopie optique et leur taille est calculée suivant l'Eq. 2.2. Leur morphologie est vérifiée par microscopie électronique à balayage. Les propriétés des polymères sont caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

#### *ii. Emulsions inverses polymérisées par voie radicalaire contrôlée*

Les émulsions sont placées sur une roue tournante à 6 rpm à l'intérieur d'une étuve à 50°C pendant 2 h. Afin de suivre la cinétique de réaction, des aliquots de l'échantillon sont retirés périodiquement et remplacés par du MIP dégazé au N<sub>2</sub> pour s'assurer un volume constant. Les aliquots sont dispersés dans du THF deutéré (THF-d<sub>8</sub>) à l'aide d'un vortex et d'un bain à ultrasons. La conversion est obtenue par RMN du proton grâce à l'intégration des protons vinyliques du macromonomère ( $\delta = 5.5\text{--}6$  ppm) et des protons de la chaîne pendante du polyéthylène glycol ( $\delta = 3.5$  ppm). Les spectres RMN sont acquis sur un spectromètre RMN Brüker Avance 400 (1H à 400,2 MHz) avec un temps de relaxation  $t_{\text{relax}}=1$  s et un nombre de scan  $n_{\text{scan}}=16$ .

### 2.4.2 Emulsions doubles

Les émulsions doubles sont placées dans un bain d'huile à 75°C pendant 24 h. Après polymérisation, les émulsions sont observées au microscope optique et leur distribution en taille est évaluée grâce à l'Eq. 2.2. Après lavage à l'éthanol et séchage la morphologie des objets est déterminée par MEB. La conversion finale est calculée par gravimétrie, après correction et retrait du taux d'huile ou d'eau encore présent après séchage. Ce taux est déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG) de l'échantillon.

$$\text{conversion} = \frac{\text{masse polymère après lavage (1-taux de non polym.ATG)}}{\text{masse polymère formulation}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Les propriétés des polymères sont caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

### 2.4.3 Caractérisations communes aux émulsions inverses et doubles

#### *i. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique qui permet de visualiser les échantillons en relief, avec une résolution pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètres. Un fin faisceau d'électron est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. L'interaction de ces électrons avec l'échantillon produit une expulsion d'électrons secondaires de faible énergie qui sont accélérés pour être captés par un détecteur qui les transforme en un signal électrique. Finalement, ces différents signaux sont assemblés pour reconstituer une image de l'échantillon. De même que pour la MET, les échantillons doivent conduire les électrons afin de pouvoir évacuer le flux incident. Pour des échantillons organiques, des étapes de séchage et de métallisation sont nécessaires afin de retirer toute trace d'eau et de ne pas surcharger l'échantillon en électrons.

Dans le cadre de cette thèse, une partie de l'émulsion est lavée à l'éthanol puis déposée sur un plot recouvert d'une pastille de carbone. Le plot est laissé à sécher pendant une nuit à température ambiante. L'échantillon est métallisé avec un plasma à 10 mA pendant 30 s pour déposer une fine couche d'alliage Au-Pd. L'observation est réalisée sur un MEB Hitachi TM-1000.

#### *ii. Analyse thermogravimétrique (ATG)*

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon au fur et à mesure d'une augmentation en température. Les analyses ATG sont réalisées sur les billes polymères (obtenues à partir d'émulsions inverses ou doubles par voie

radicalaire classique) entre 25°C et 600°C, à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère N<sub>2</sub>. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'une TGA Q500 de TA Instruments.

*iii. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage repose sur une mesure de la différence d'échanges de chaleur entre un échantillon et une référence. L'échantillon et la référence sont tous deux placés dans un four et reliés par un thermocouple. Appliquée aux polymères, c'est une technique qui permet d'analyser les transitions thermiques (température de transition vitreuse, fusion, cristallisation...). Lorsque l'échantillon subit un changement d'état physique, cela se caractérise par un échange de chaleur nécessaire à le maintenir à la même température que la référence. Le sens de l'échange de chaleur est caractéristique de la nature de la transition (endothermique, ou exothermique).

Dans le cadre de cette thèse, la DSC est utilisée afin de caractériser les polymères synthétisés. Deux cycles de chauffages sont effectués. Le premier cycle correspond à une chauffe de -80°C à 120°C à une vitesse de 10°C/min, suivi d'un refroidissement jusqu'à -80°C à 10°C/min. Le second cycle est composé d'une chauffe de -80°C à 230 °C à une vitesse de 10°C/min, suivi d'un refroidissement jusqu'à -50°C à 10°C/min. Les analyses sont effectuées sur une DSC Q100 RCS de TA Instruments.

*iv. Compression*

Les tests de compression sont effectués sur les billes polymères issues de la polymérisation des émulsions inverses et des émulsions doubles. Ces essais permettent d'évaluer les propriétés mécaniques des objets synthétisés.

Les tests de compressions sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre AR2000 de TA Instruments équipé d'une géométrie plan-plan de 40 mm de diamètre et d'un capteur de force de 50 N. Les dispersions de particules polymères en solution dans le MIP sont placées dans un dispositif conçu à façon pour cette expérience, adapté des travaux de Stasse *et al.*<sup>2,6</sup>. Ce dispositif est constitué d'un récipient en plastique de 40 mm de diamètre dans lequel l'échantillon est introduit. On vient appliquer par-dessus l'échantillon un piston muni à sa base d'un filtre en acier (porosité de 5 µm). Ce piston permet d'écraser l'échantillon solide, tout en laissant remonter la fraction liquide au travers du filtre (Figure 2. 10).

La géométrie plan du rhéomètre est abaissée à une vitesse de 1 µm/s, poussant le piston sur l'échantillon, comprimant les particules polymères jusqu'à un certain taux de déformation. La contrainte normale est enregistrée au cours de la compression. L'étape

de compression est suivie d'une étape de conservation de 60 s, pour laquelle la contrainte est maintenue mais la déformation ne varie plus. Ensuite, une étape de relaxation est réalisée, pour laquelle la géométrie plan du rhéomètre est remontée à une vitesse de 1  $\mu\text{m/s}$  et la contrainte est enregistrée. Le module de compression est extrait de la pente du domaine élastique linéaire de la courbe de contrainte-déformation. Les tests de compression sont effectués un minimum de 3 fois par formulation, sur des échantillons avec un minimum de 2 mL de phase dispersée, pour assurer une répétabilité de la mesure, et une valeur moyennée du module de compression.

Des tests de compression comparatifs ont également été effectués à l'aide d'une machine de force Zwick/Roell Amsler Z2.5, équipée d'un capteur de force de 100 N.

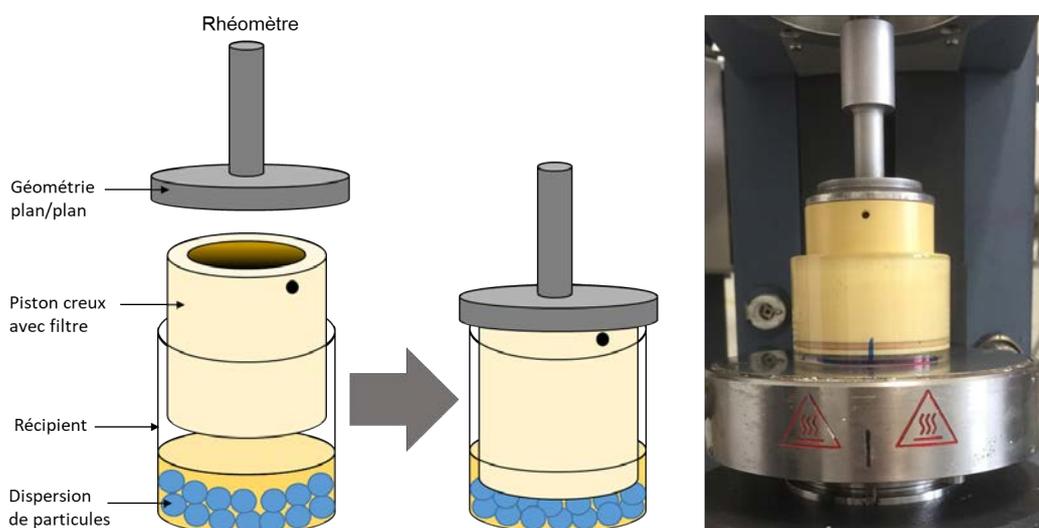


Figure 2.10 : Dispositif de compression couplé au rhéomètre en force normale

#### 2.4.4 Polymérisation d'émulsions très concentrées (polyHIPE)

##### *i. Polymérisation*

Les HIPE sont placés dans des flacons à raison de 4 mL par échantillon, puis immergés dans un bain d'huile à 70°C pendant 24 h pour polymérisation. A la fin de la polymérisation, les matériaux obtenus sont lavés grâce à un Soxhlet. Un premier lavage est effectué avec 175 mL d'éthanol pendant 24 h, puis avec 175 mL d'acétone pendant 6 h. Les matériaux sont ensuite séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à ce que leur masse soit stabilisée.

##### *ii. Observation*

La morphologie des polyHIPE peut être observée par MEB. Pour cela il est nécessaire de préparer l'échantillon. Une fine épaisseur du monolithe est découpée au scalpel, puis collée avec de la laque d'argent sur un plot muni d'une pastille de carbone. Le plot est

ensuite métallisé pendant 60 s au plasma pour déposer une couche d'alliage Au-Pd. Ces préparatifs permettent d'évacuer correctement les électrons. La microscopie électronique à balayage permet de visualiser si la porosité du polyHIPE est ouverte ou fermée en fonction de l'interconnectivité des pores.

Pour caractériser plus en détail la constitution des polyHIPE et notamment la nature de la phase polymérisée, des observations en MET ont également été faites. Pour cela, des coupes fines de monolithe (70 nm) ont été réalisées grâce à une technique de cryo-ultramicrotomie, à l'aide d'un Leica UC7 à -90°C. Les échantillons ont été observés à température ambiante au MET Hitachi H7650.

### *iii. Porosimétrie à intrusion de mercure*

La porosimétrie à intrusion de mercure est une technique qui permet de déterminer la porosité d'échantillons. Elle consiste à placer l'échantillon dans du mercure et d'appliquer une pression croissante (de 0,0034 MPa à 124 MPa). Plus la pression est augmentée, plus des pores de faible taille peuvent être atteints (de 150  $\mu\text{m}$  à 10 nm). La relation entre pression et taille de pore est donnée par l'équation de Washburn :

$$D = -4\gamma \cos \varphi \frac{1}{P} \quad \text{Eq. 2.9}$$

avec D la taille du pore, P la pression de mercure,  $\gamma$  la tension de surface du mercure et  $\varphi$  l'angle de contact du mercure.

La porosité des échantillons a été déterminée grâce à un porosimètre Micrometrics Autopore IV 9500, avec les paramètres suivants : angle de contact = 130°, tension de surface du mercure = 485 mN/m, pression d'intrusion maximale = 124 MPa. Les analyses ont été répétées 3 fois pour chaque formulation afin d'assurer une bonne répétabilité de l'expérience.

### *iv. Compression*

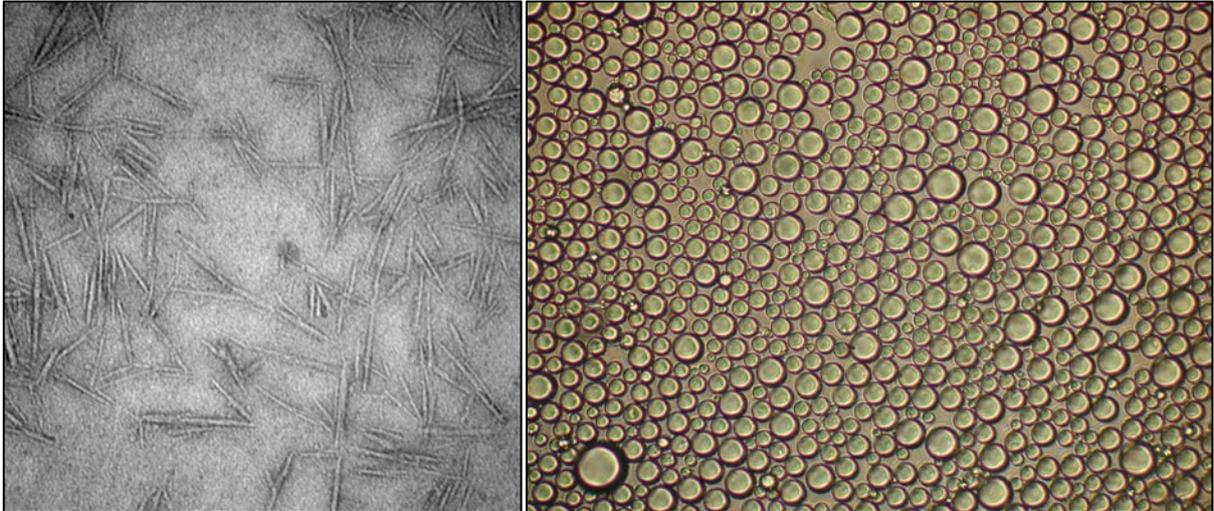
Les propriétés mécaniques des polyHIPE ont été contrôlées par des tests de compression sur les monolithes. Cette étude a été réalisée grâce à une analyse mécanique dynamique (DMA) sur une DMA RSA 3 de TA Instruments. Les échantillons ont été découpés puis polis de sorte à obtenir une forme cylindrique de 20 mm de diamètre et  $7,5 \pm 1,5$  mm d'épaisseur. La compression a été réalisée entre deux géométries planes de 25 mm de diamètre, en mode statique à température ambiante, pendant 10 s à une vitesse de 1 mm/s, jusqu'à atteindre une force de 35 N. La contrainte a été tracée en fonction de la déformation pour extraire le module de compression de la pente. La mesure a été répétée 5 fois par formulation pour assurer une bonne répétabilité de l'expérience.

## Références

- (1) Brand, J. Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose., Université de Bordeaux, 2016.
- (2) Stasse, M.; Laurichesse, E.; Vandroux, M.; Ribaut, T.; Héroguez, V.; Schmitt, V. Cross-Linking of Double Oil-in-Water-in-Oil Emulsions: A New Way for Fragrance Encapsulation with Tunable Sustained Release. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *607*, 125448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125448>.
- (3) Koda, Y.; Takahashi, D.; Sasaki, Y.; Akiyoshi, K. Amphiphilic Poly[Poly(Ethylene Glycol) Methacrylate]s with OH Groups in the PEG Side Chains for Controlling Solution/Rheological Properties and toward Bioapplication. *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2* (5), 1920–1930. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00836>.
- (4) Badi, N. Non-Linear PEG-Based Thermoresponsive Polymer Systems. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *66*, 54–79. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.006>.
- (5) Gassin, P.-M. Mesure de La Tension Superficielle Par La Technique de La Goutte Pendante. *Union des professeurs Phys. Chim.* **2014**, *108*.
- (6) Stasse, M. Encapsulation d'espèces Lipophiles Actives Par Émulsion Double, University of Bordeaux, 2018.

## Chapitre 3

### Formulation d'émulsions stabilisées par des nanocristaux de cellulose (NCC)





<b>Chapitre 3 : Formulation d'émulsions stabilisées par des NCC</b> .....	<b>89</b>
<b>3.1 Modification des NCC</b> .....	<b>90</b>
3.1.1 Procédé de modification .....	90
3.1.2 Caractérisation de la modification.....	90
i. Caractérisation qualitative .....	90
ii. Caractérisation quantitative .....	92
iii. Optimisation du protocole de la réaction.....	93
3.1.3 Morphologie des NCC .....	94
3.1.4 Mouillabilité des NCCBr.....	95
<b>3.2 Stabilisation des émulsions simples</b> .....	<b>96</b>
3.2.1 Formulation d'émulsions directes, système simple.....	96
i. Choix de la phase huileuse.....	96
ii. Concentration en sel.....	97
iii. Concentration en particules.....	98
3.2.2 Formulation d'émulsions inverses, système simple.....	101
3.2.3 Formulation d'émulsions doubles, système simple.....	104
<b>3.3 Choix du système de polymérisation</b> .....	<b>106</b>
<b>3.4 Conclusion du chapitre</b> .....	<b>108</b>



## Chapitre 3 : Formulation d'émulsions stabilisées par des NCC

Les émulsions sont des systèmes métastables, auxquels il est nécessaire d'ajouter des agents de stabilisation pour améliorer leur stabilité cinétique. Si les stabilisants (macro)moléculaires comme les tensioactifs ou les polymères sont des candidats à la stabilisation, leur énergie d'adsorption reste relativement faible, conduisant à un équilibre constant en espèces adsorbées à l'interface et espèces en solution. Cela constitue le majeur inconvénient à leur utilisation puisqu'il est dès lors nécessaire d'introduire ces espèces stabilisantes en grande quantité pour assurer la stabilité de la dispersion. D'autre part, en raison de cet équilibre d'adsorption la quantité de stabilisants adsorbée s'adapte à la quantité d'interface sans s'opposer à la diminution de l'aire interfaciale. Une alternative proposée est le recours aux particules solides qui, du fait de leur taille importante (100 nm-1  $\mu$ m), possèdent une énergie d'adsorption grande devant l'énergie thermique. Ces émulsions dites de Pickering sont généralement stabilisées par des particules synthétiques, ou inorganiques dont la structure et la chimie sont bien connues. Les nanocristaux de cellulose, une ressource organique biodisponible en importante quantité, ont été choisis pour assurer la stabilisation d'émulsions de Pickering dans ce travail. Leur morphologie anisotrope et leur constitution entièrement cristalline les rendent particulièrement intéressants. Leur surface couverte de groupements hydroxyles permet de nombreuses modifications chimiques comme décrit en Chapitre 1, permettant d'améliorer la stabilisation des émulsions. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à une modification par greffage de petite molécule réactive, un halogénure d'acyle, et à l'étude de l'influence de cette modification sur la capacité des particules à stabiliser un certain type d'émulsion. Ce chapitre permettra également de décrire les fondements de la formulation et de la caractérisation des émulsions de Pickering, avant de complexifier le système.

### 3.1 Modification des NCC

La modification des nanocristaux de cellulose est rendue aisée par la présence de nombreuses fonctions alcool à leur surface. Parmi les réactions possibles, notre choix s'est orienté vers l'estérification par des halogénures d'acyle. Cette modification par des petites molécules possède de nombreux avantages. Elle permet d'introduire facilement et de façon contrôlée des fonctions hydrophobes et réactives à la surface des NCC. Le choix a été fait de n'étudier que cette réaction, afin d'avoir les mêmes états de surface pour toutes les émulsions formulées et donc pouvoir effectuer des études comparatives, et ce, bien que la réactivité de la fonction introduite ne soit pas toujours exploitée.

#### 3.1.1 Procédé de modification

L'halogénure d'acyle choisi pour l'estérification des NCC est le bromure de 2-bromoisobutyryle (Bibb). La réaction a précédemment été décrite par Zhang et al.<sup>1</sup>, et adaptée par Werner *et al.*<sup>2</sup> (Figure 3. 1). Elle s'effectue sous atmosphère inerte, en milieu basique dans du DMF à 0°C.

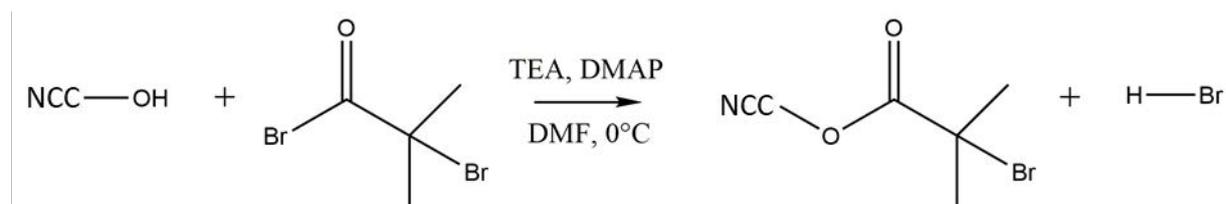


Figure 3. 1 : Réaction d'estérification des NCC par le bromure de 2-bromoisobutyryle.

La présence du Bibb en excès permet de contrôler le taux de modification *via* le temps de réaction. Ainsi, plus les NCC sont au contact du Bibb pendant un temps long, plus leur surface présente de fonctions bromées. Il est attendu que l'augmentation en fonctions bromées au profit des fonctions alcool rende les cristaux davantage hydrophobes.

#### 3.1.2 Caractérisation de la modification

##### i. Caractérisation qualitative

Plusieurs lots de NCC, avec des taux de modification différents, ont été obtenus en modulant la durée de la réaction. Afin de caractériser l'efficacité de la réaction, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Tout d'abord, l'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) permet d'obtenir des indications sur les nouvelles fonctions présentes dans les poudres de NCC (Figure 3. 2). Il est possible de suivre ainsi l'évolution du signal correspondant aux groupements hydroxyyles ( $\nu_{\text{OH}} \sim 3100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques des NCC, ainsi que le signal correspondant aux fonctions carbonyles apportées par le Bibb

( $\nu_{C=O}=1750\text{ cm}^{-1}$ ). On remarque que plus le taux de modification est élevé, plus l'intensité de la bande relative aux groupes hydroxyles diminue, jusqu'à une intensité non nulle, puisque les groupes hydroxyles du cœur des NCC ne sont pas affectés par la modification (Figure 3. 2 b). De la même façon, l'intensité des bandes relatives aux fonctions carbonyles augmente avec le taux de modification.

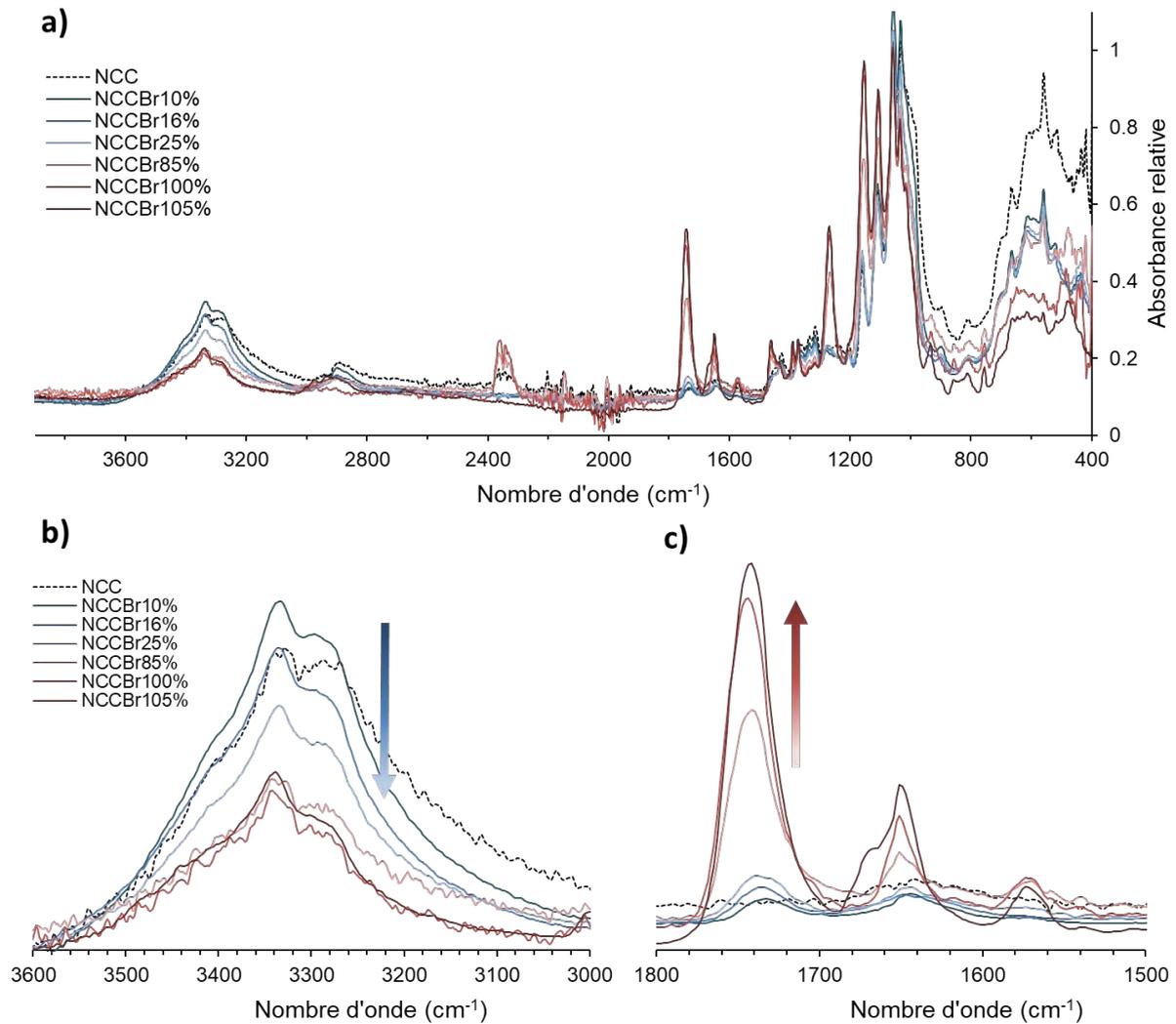


Figure 3. 2 : Spectres IR-TF des NCC pour différents taux de modification. a) spectre sur toute la gamme, b) agrandissement de la zone correspondant aux groupements hydroxyles, c) agrandissement de la zone correspondant aux fonctions carbonyles. Les NCC hydrophiles sont présentés en bleu (modification < 50%), les hydrophobes en rouge (modification > 50%). Les NCC natifs sont présentés en traits pointillés.

Afin de s'assurer du lien covalent créé entre les NCC et les nouvelles fonctions carbonyles, des analyses en RMN du solide ont été réalisées (Figure 3. 3). L'attribution des carbones montre qu'en plus des carbones méthyles du Bibb, on peut distinguer des fonctions ester qui ont été nouvellement créées après modification (carbone C7).

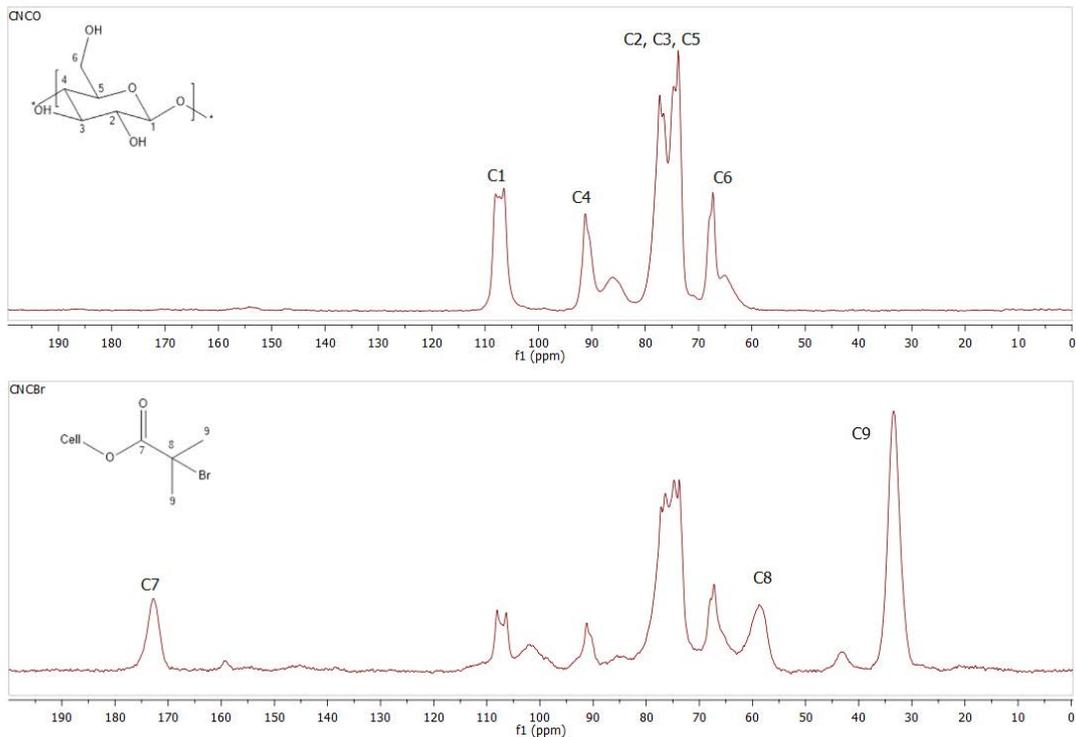


Figure 3.3 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  a) de NCC non modifiés, b) de NCC après modification avec le Bibb.

### ii. Caractérisation quantitative

Si ces analyses permettent de savoir que la réaction a bien eu lieu et d'évaluer qualitativement son rendement entre les différents échantillons, elles ne permettent pas d'établir le taux de substitution des groupes hydroxyles de surface par le Bibb. Pour cela des analyses élémentaires de l'élément brome ont été réalisées sur chaque échantillon de NCC modifié. Cette analyse nous fournit le pourcentage massique de brome dans l'échantillon. Connaissant la quantité d'hydroxyles de surface par gramme de NCC, estimée à 3,1 mmol/g de NCC par Brand *et al.*<sup>3</sup>, il est possible d'établir le taux de substitution des hydroxyles de surface, noté TSS grâce à l'Eq. 2.1, qui est rappelée ci-dessous :

$$TSS (\%) = \frac{\text{mmol de Br par gramme de NCC}}{\text{mmol de OH de surface par gramme de NCC}} \times 100 = \frac{n_{\text{Br}}}{n_{\text{OH}}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Il est donc possible de tracer un graphe établissant la correspondance entre le temps de réaction et le taux de modification (ou taux de substitution des hydroxyles de surface, TSS) (Figure 3.4). On observe grâce à ce graphique que le TSS varie linéairement avec le temps de réaction pour des temps courts, et qu'au-delà de 10 h de réaction, les TSS deviennent supérieurs à 50% et atteignent peu à peu 100%. On peut toutefois noter que certains TSS sont supérieurs à 100%, ce qui peut être expliqué par le fait que les NCC sont d'origine naturelle. En effet, leur dispersité en taille induit donc une quantité variable de

fonctions alcool exposées à la surface des objets. La quantité de groupements hydroxyles de surface par NCC peut donc parfois être sous-estimée par rapport à sa valeur réelle pour certains cristaux, entraînant ainsi une surestimation du TSS. Malgré cela, l'analyse nous apporte une information quantitative et permet les comparaisons entre les différents TSS

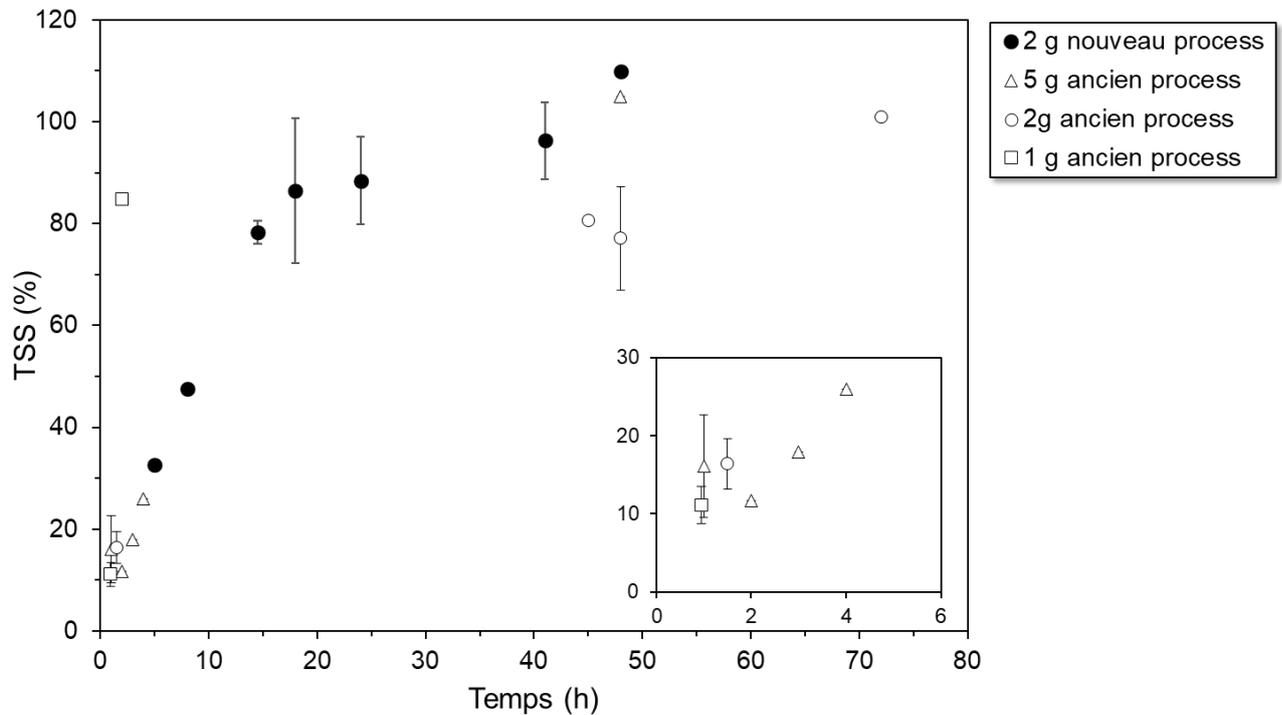


Figure 3. 4 : Graphique de correspondance entre temps de réaction et taux de modification des NCC. Les barres d'erreur représentent la reproductibilité de l'expérience pour un temps de réaction donné. Les différents symboles montrent l'impact du procédé sur la modification des NCC.

### iii. Optimisation du protocole de la réaction

A des temps de réaction importants ( $t > 15$  h), le volume du batch semble avoir une importance non négligeable sur de taux de modification. Les différents symboles (Figure 3. 4) mettent en évidence la variabilité du TSS en fonction du volume de volume de NCC modifiés, pour un temps fixé. C'est pourquoi il a été fait le choix d'optimiser le protocole établi par Zhang *et al.*<sup>1</sup> et Werner *et al.*<sup>2</sup>. La réaction est conduite dans des conditions les plus reproductibles possibles, à savoir travailler sur des quantités de 2 g de NCC dans un milieu thermostaté. Cela permet de concilier un grammage significatif, pour avoir une quantité de matériel suffisante et une bonne dispersion des NCC dans le volume.

### 3.1.3 Morphologie des NCC

L’influence de la réaction d’estérification sur la morphologie des NCC a été vérifiée par Microscopie Electronique à Transmission (MET) (Figure 3. 5). On remarque que quel que soit le taux de modification, la morphologie de type bâtonnet est préservée.

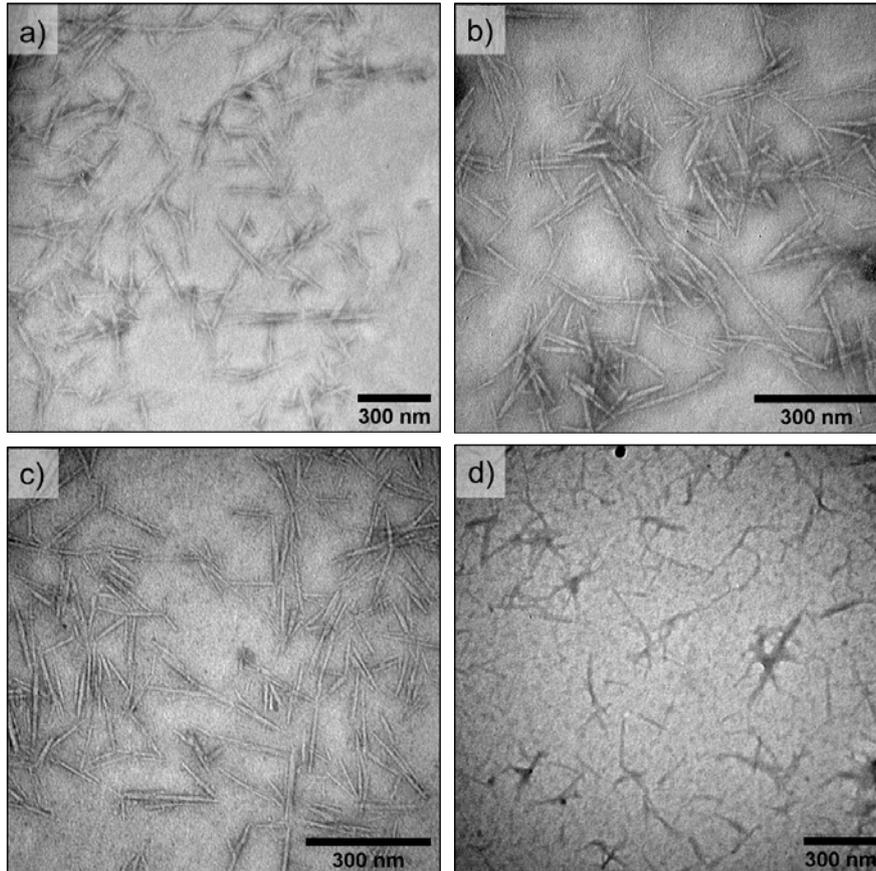


Figure 3. 5 : Images par MET des NCC à différents taux de modification : a) NCC natifs, b) NCCBr<sub>16%</sub>, c) NCCBr<sub>25%</sub>, d) NCCBr<sub>90%</sub>.

A partir des clichés MET obtenus, les dimensions des NCC ont été mesurées et montrent qu’au-delà de leur morphologie, leur longueur et largeur n’ont pas ou peu varié (Tableau 3. 1). Les procédés de modification et de lavage ne détériorent donc pas les cristaux.

	NCC natif	NCCBr <sub>16%</sub>	NCCBr <sub>25%</sub>	NCCBr <sub>90%</sub>
Longueur_MET (nm)	141 ± 41	117 ± 28	112 ± 25	136 ± 35
Longueur_AFM (nm)	138 ± 47			
Largeur_MET (nm)	16 ± 3	11 ± 2	13 ± 3	17 ± 4
Largeur_AFM (nm)	26 ± 4	-	-	-

Tableau 3. 1 : Dimensions caractéristiques des NCC selon le taux de modification, calculées à partir des images de MET et d’AFM.

Les NCC peuvent également être observés par microscopie à force atomique (AFM), comme montré en Figure 3. 6. Les mesures de tailles extraites de ces clichés, notamment de la largeur des NCC, sont généralement plus importantes que celles extraites des clichés

de MET étant donnés les effets de bords liés à la pointe. Un exemple de mesure par AFM est donné pour les NCC natifs en Tableau 3. 1.

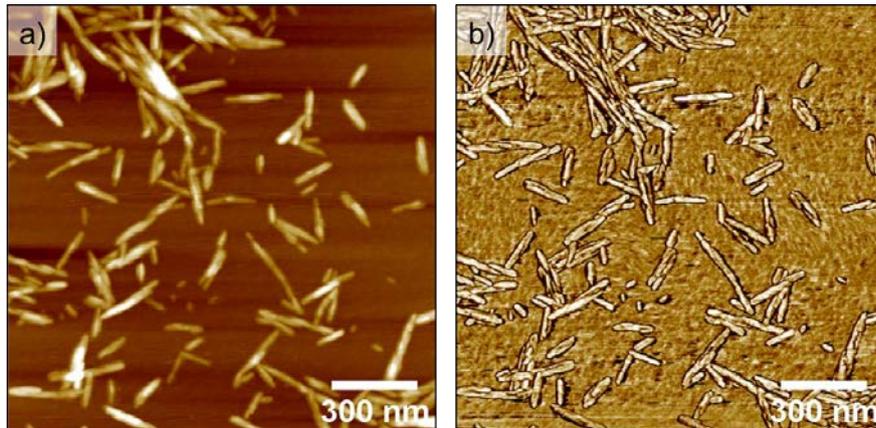


Figure 3. 6 : Images AFM des NCC natifs a) en mode hauteur, b) en mode phase.

Dans la suite de cette thèse, seuls certains lots de NCC modifiés seront utilisés. Différents lots de NCC hydrophobes ont été utilisés. Ceux retenus sont décrits dans le Tableau 3. 2.

nom	Temps de modification (h)	Taux de brome (%m)	TSS (%)	Chapitre
NCC natifs	0	0	0	3
NCCBr <sub>20%</sub>	3	4,4	18	3, 5
NCCBr <sub>80%</sub>	14,5	19,7	80	4, 5
NCCBr <sub>80%_B</sub>	14,5	18,6	75	4
NCCBr <sub>90%</sub>	41	22,0	89	3, 4, 5
NCCBr <sub>100%</sub>	72	26,1	105	6

Tableau 3. 2 : Liste des NCC modifiés utilisés dans le cadre de cette thèse pour la stabilisation d'émulsions.

### 3.1.4 Mouillabilité des NCCBr

Pour caractériser plus précisément la nature des lots sélectionnés, des mesures d'angle de contact par dépôt de gouttes d'eau sur des pastilles de NCC ont été réalisées sur des NCC natifs, les NCCBr<sub>20%</sub> et les NCCBr<sub>90%</sub> (Figure 3. 7). Ces mesures ont montré une augmentation de l'angle de contact avec l'augmentation de la quantité de motifs bromés portés par les NCC. Les NCC natifs ont été caractérisés par un angle de contact faible de  $26 \pm 6^\circ$ , en accord avec leur nature intrinsèquement hydrophile. Pour des taux de modification faibles (NCCBr<sub>20%</sub>), un angle de contact de  $35 \pm 3^\circ$ , légèrement supérieur à celui des NCC natifs, a été mesuré. Cette donnée montre que les NCCBr<sub>20%</sub> sont plus hydrophobes que les NCC natifs, mais encore relativement hydrophiles, puisqu'ils peuvent être dispersés dans l'eau. Enfin pour les NCCBr<sub>90%</sub>, qui sont fortement modifiés, un angle de contact de  $76 \pm 2^\circ$  a été mesuré. Cette expérience met en évidence la modification des NCC qui apporte de l'hydrophobie aux particules. Il est intéressant de remarquer que malgré un caractère hydrophobe, les NCCBr<sub>90%</sub> ne conduisent pas à un

angle de contact supérieur à 90°. Cela est dû au fait que l'angle de contact mesuré ici est un angle de contact mesuré entre les NCC, l'eau et l'air. Cette mesure permet une comparaison entre les différents lots de NCC mais ne permet pas d'extraire l'angle triphasique, représentatif du système complet envisagé pour les émulsions, puisque l'huile et les monomères en sont absents.



Figure 3. 7 : Angles de contact entre l'eau, les NCC et l'air pour différents taux de modification.

### 3.2 Stabilisation des émulsions simples

La préparation des émulsions stabilisées par des NCC s'est effectuée en plusieurs étapes afin de déterminer les conditions de formulation optimales. Différents paramètres ont été étudiés, dont la nature de la phase huileuse, la nature de la phase aqueuse, le type de particules stabilisantes et leur gamme de concentrations. Dans un premier temps, un système dit « simplex » sera étudié où la phase aqueuse n'est composée que d'eau et éventuellement de chlorure de sodium.

#### 3.2.1 Formulation d'émulsions directes, système simplex

##### i. Choix de la phase huileuse

Dans un premier temps des NCC non modifiés ont été utilisés pour étudier la stabilisation d'émulsions directes H/E. Les NCC ont été dispersés dans de l'eau pure à une concentration arbitraire de 8 g/L (par rapport à la phase dispersée), puis différentes huiles ont été ajoutées, pour obtenir une émulsion au rapport H/E de 50/50<sub>v/v</sub> (Tableau 3. 3).

Huile	Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	Viscosité à 20°C (mPa.s)	Densité	Tension interfaciale avec l'eau (mN/m)
Hexadécane	2,44 x 10 <sup>-5</sup>	3,47	0,77	35,5
Acide oléique	1,15 x 10 <sup>-2</sup>	25,6	0,89	16,8
Huile de ricin	< 5 x 10 <sup>-1</sup>	700	0,96	17,4
MIP	2,44 x 10 <sup>-2</sup>	5-6	0,85	21,3

Tableau 3. 3 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles utilisées. MIP : myristate d'isopropyle.

De façon surprenante, seul l'hexadécane a conduit à des émulsions stabilisées par les NCC natifs. Les émulsions ainsi obtenues sont bien définies, monodisperses et ne présentent pas de couche d'huile surnageante (Figure 3. 8 a). Les émulsions formulées avec les huiles

d'origine naturelle (acide oléique, huile de ricin), ainsi qu'avec le myristate d'isopropyle (MIP) sont peu stables (démixtion partielle à totale) et sont polydisperses (Figure 3. 8 b-d). Cette différence peut s'expliquer par la polarité des huiles, les huiles polaires étant généralement plus difficilement émulsionnables du fait de leur affinité partielle avec la phase aqueuse. La même formulation réalisée avec du MIP mais en utilisant cette fois des NCCBr<sub>20%</sub>, légèrement modifiés, donne une émulsion stable (Figure 3. 8 e).

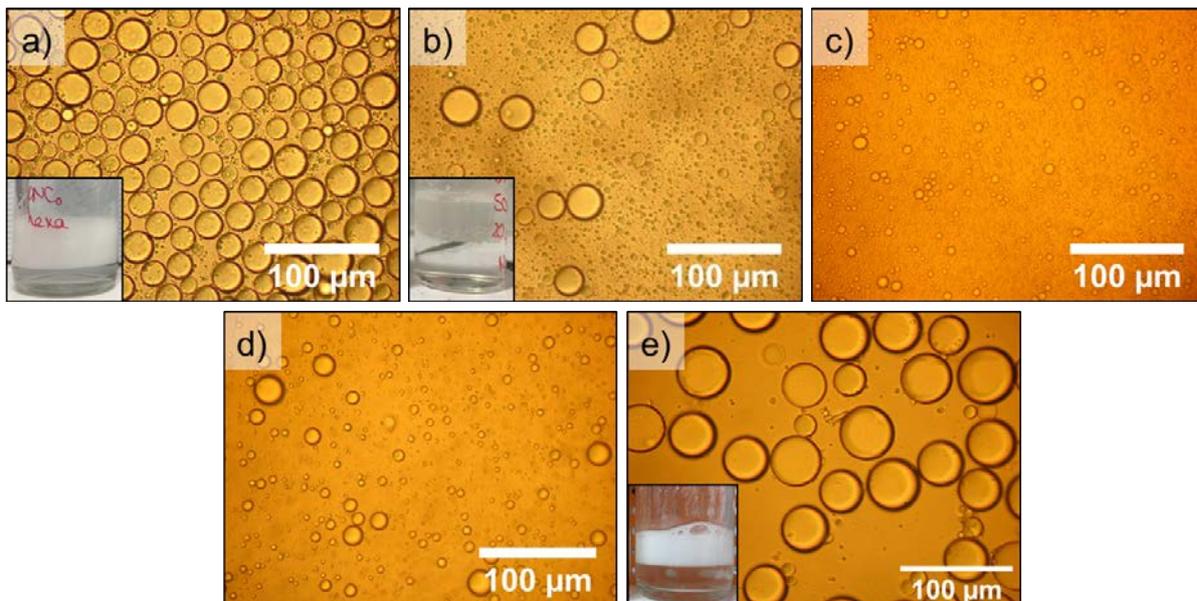


Figure 3. 8 : Emulsions directes au microscope optique formulées avec des NCC natifs et a) l'hexadécane, b) le MIP, c) l'acide oléique, d) l'huile de ricin. e) Emulsion de MIP stabilisée par des NCCBr<sub>20%</sub>.

La phase huileuse choisie pour la suite de cette étude est le MIP. En effet, à condition d'utiliser des NCC modifiés, cette huile présente l'avantage d'être biocompatible et de permettre la formulation d'émulsions monodisperses.

#### ii. Concentration en sel

Les NCC étant issus d'une hydrolyse acide, ils possèdent des charges négatives issues des groupements sulfates. L'ajout de sel dans la phase aqueuse a donc été choisi comme un moyen d'écranter les charges et supprimer les répulsions électrostatiques entre les NCC et de permettre ainsi une meilleure couverture des gouttes d'émulsion<sup>4</sup>. Du chlorure de sodium a donc été ajouté à la phase aqueuse et des émulsions directes ont été formulées avec des concentrations en sel croissantes. La distribution de taille des émulsions (Eq. 2.4), ainsi que l'écart type (Eq. 2.5) et l'uniformité (Eq. 2.6) ont été déterminés pour chaque formulation (Figure 3. 9).

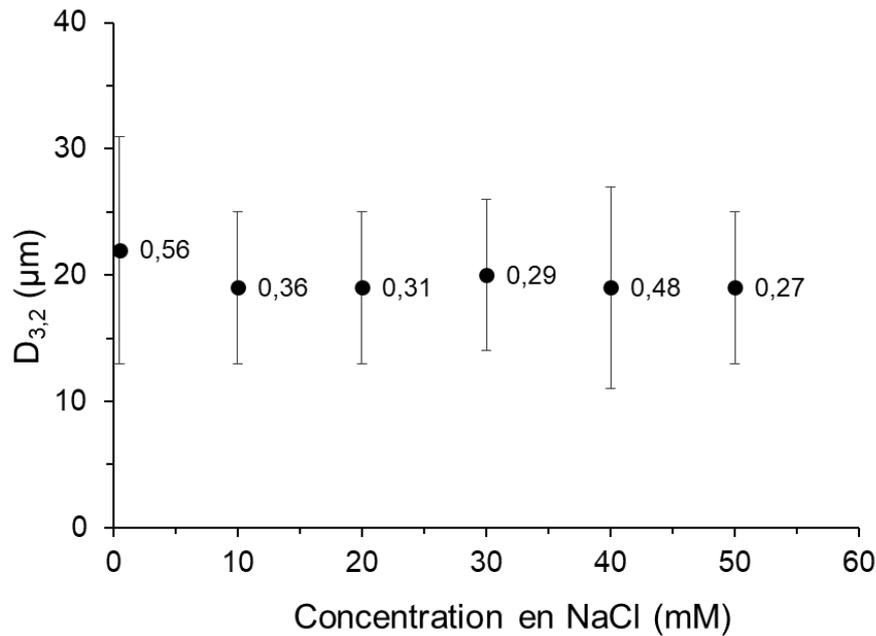


Figure 3. 9 : Distribution en taille des émulsions directes de MIP dans de l'eau en fonction de la concentration en NaCl dans la phase aqueuse. Les valeurs inscrites correspondent à l'uniformité ( $U < 0.3$  pour une distribution monodisperse). Cette étude a été réalisée avec une concentration en NCCBr<sub>20%</sub> constante de 5 g/L de MIP.

La concentration de 20 mM a été retenue pour la suite de l'étude, comme concentration minimale permettant de préserver un diamètre moyen minimal, ainsi qu'une faible dispersité (Diamètre moyen de 19 µm, un écart-type de 9 µm et une uniformité de 0.31).

### iii. Concentration en particules

Le système étant défini, il a ensuite été possible d'étudier l'influence de la variation de la concentration en NCCBr<sub>20%</sub> sur les émulsions. Des émulsions H/E en rapport 50/50<sub>v/v</sub> ont été formulées avec du MIP en phase dispersée, de l'eau à 20 mM en NaCl pour la phase aqueuse et une concentration de NCCBr<sub>20%</sub> entre 1 et 30 g/L par rapport au MIP (Figure 3. 10).

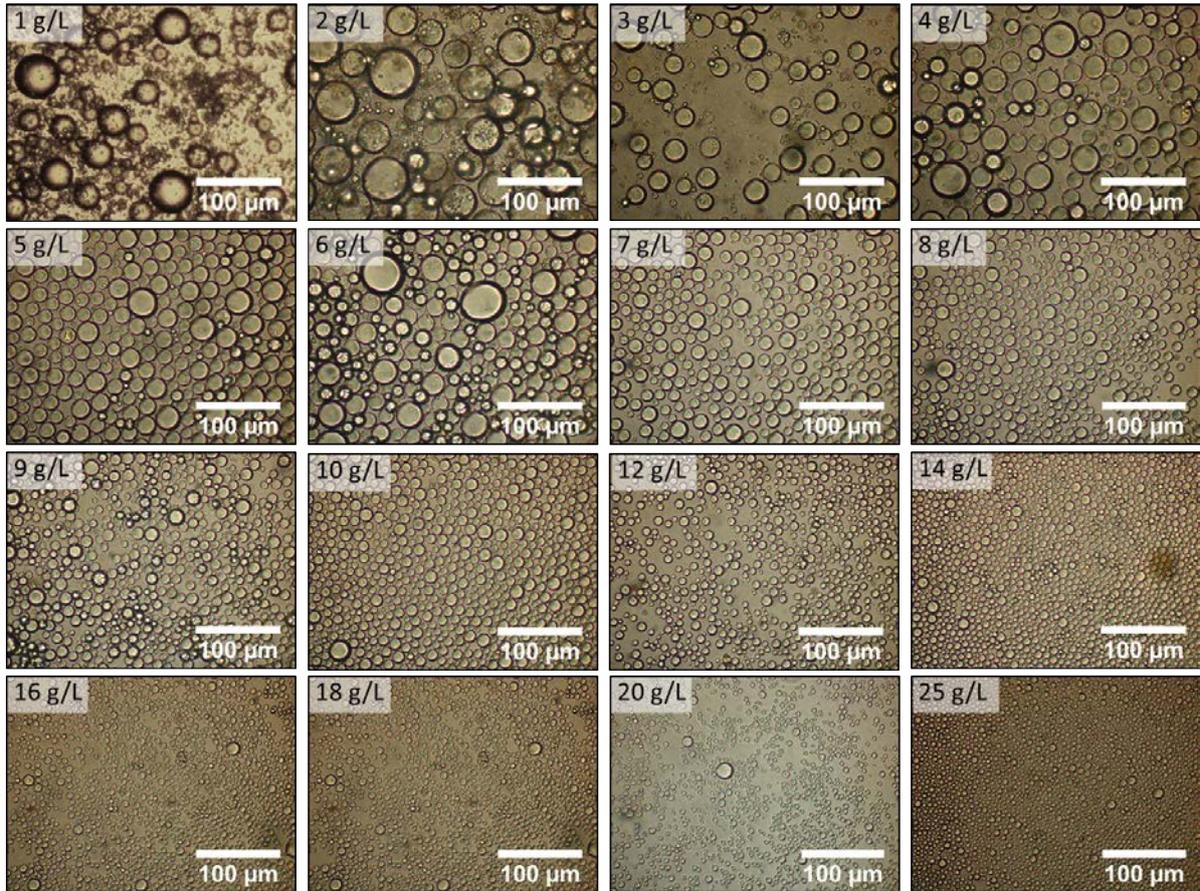


Figure 3. 10 : Emulsions directes de MIP dans de l'eau salée (20 mM NaCl) stabilisées par différentes concentrations de NCCBr<sub>20%</sub>. La concentration en NCCBr<sub>20%</sub> est calculée par rapport à la quantité de MIP.

Par observation au microscope optique, on observe que l'augmentation de la concentration en NCCBr<sub>20%</sub> induit une diminution de la taille des gouttes. Il est alors possible de tracer l'évolution de l'inverse du diamètre moyen en surface, ou diamètre de Sauter, noté  $D_{3,2}$ , en fonction de la concentration en NCCBr<sub>20%</sub> (Figure 3. 11).

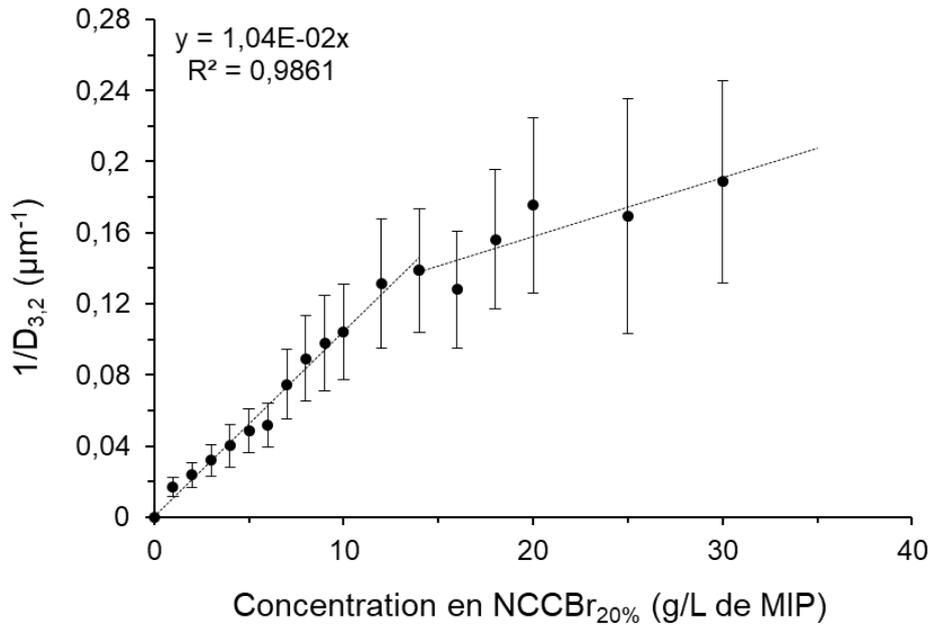


Figure 3. 11 : Evolution du diamètre des gouttes en fonction de la concentration en NCCBr<sub>20%</sub>. La variation linéaire traduit le phénomène de coalescence limitée ayant lieu dans cette gamme de concentrations. Les barres d'erreur reflètent la largeur de la distribution en taille (écart-type).

Cette évolution est typique des émulsions de Pickering, et du phénomène de coalescence limitée. Dans le régime pauvre en particules, entre 0 et 13 g/L de NCCBr<sub>20%</sub>, la quantité de particules est insuffisante pour recouvrir toute l'interface créée par le procédé d'homogénéisation. De fait, le système cherche à diminuer la quantité d'interface et donc les gouttes coalescent jusqu'à atteindre un diamètre de goutte D<sub>3,2</sub> pour lequel le taux de couverture de l'interface en particules est minimal. La puissance d'homogénéisation étant constante, la distribution en taille de l'émulsion est entièrement contrôlée par la quantité de particules, d'où une évolution linéaire. De cette pente, il est possible d'extraire le taux de couverture, C, des gouttes d'émulsions par les NCCBr<sub>20%</sub>, grâce à l'équation suivante :

$$\frac{1}{D_{3,2}} = \frac{m_p}{6\rho_p V_d C} \times \frac{a_p}{v_p} \quad \text{Eq. 3.2}$$

avec  $m_p$  la masse de particules,  $\rho_p$  leur masse volumique (prise égale à 1,6 g/cm<sup>3</sup>),  $a_p$  et  $v_p$  la surface projetée et le volume des particules en contact avec l'interface (respectivement 140x25 nm<sup>2</sup> et 140x25x25 nm<sup>3</sup>, approximant les NCCBr à des parallélépipèdes rectangles),  $V_d$  le volume de phase dispersée, et C le taux de couverture. Pour des particules parallélépipédiques comme les NCC, un taux de couverture de 1 correspond à une monocouche dense. Si C est supérieur à 1 les gouttes sont recouvertes en moyenne de multicouches de NCC, suivant  $C = n \times 100\%$ , avec n le nombre moyen de couches.

Dans les conditions présentées, le taux de couverture est estimé à 39%, ce qui signifie que seul 39% de l'interface est couverte de particules. Au-delà de ce régime de coalescence

limitée, la concentration en particules devient suffisamment importante pour être en excès par rapport à la quantité d'interface générée par l'homogénéisation. Il y a donc un excès de particules non adsorbées présent dans la phase continue. Cependant, contrairement à ce qui est observé pour des particules sphériques, ce régime ne présente pas de plateau à valeur constante. En effet, la géométrie allongée des NCC leur permettrait de se réarranger à l'interface et d'ainsi densifier la couverture<sup>4</sup>.

Ces émulsions sont stables, avec une absence de démixtion 2,5 ans après formulation (Figure 3. 12).

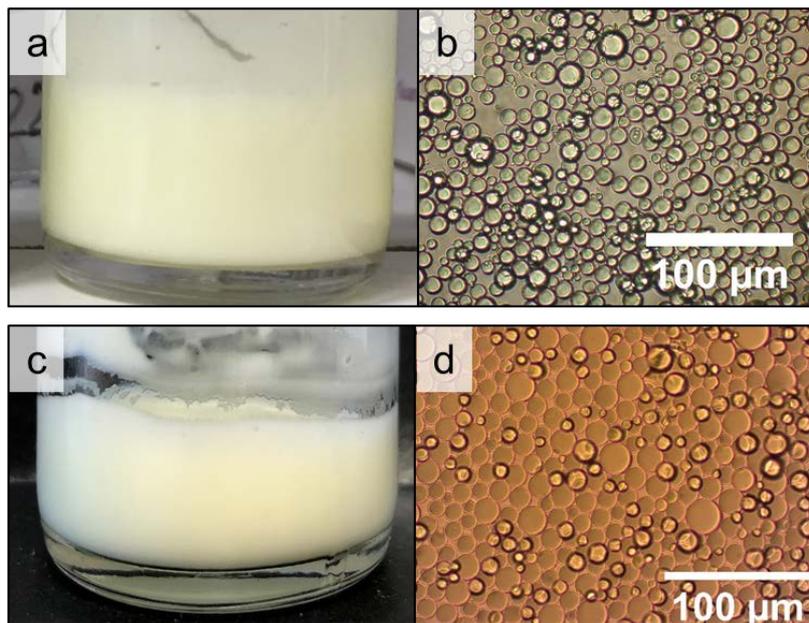


Figure 3. 12 : Emulsion directe H/E stabilisée par 9 g/L de NCCBr<sub>20%</sub>. a) Observation macroscopique, b) observation au microscope optique après formulation. c, d) Observations de la même émulsion après 2,5 ans de stockage.

### 3.2.2 Formulation d'émulsions inverses, système simple

Si nous avons pu montrer que les NCCBr<sub>20%</sub> permettaient la stabilisation d'émulsions directes, l'élaboration d'émulsions inverses E/H a, elle aussi, été étudiée. Des émulsions E/H 50/50<sub>v/v</sub> ont été formulées avec des NCCBr<sub>90%</sub>, potentiels candidats selon la loi de Finkle, étant donné leur important taux de modification et leur propension à n'être dispersés qu'en milieu organique. Les émulsions inverses ont pu être formulées mais présentent des diamètres bien supérieurs aux émulsions directes. L'inverse du diamètre a pu être tracé en fonction de la quantité de particules introduites dans la phase huileuse (Figure 3. 13), montrant un comportement attendu d'émulsion de Pickering. On observe successivement pour une concentration en particules croissante, une première évolution linéaire significative de la coalescence limitée, puis une rupture de pente possiblement liée à une densification de la couverture des gouttes<sup>4</sup>. A partir de ce graphique il est

possible d'extraire un taux de couverture de 95, soit l'équivalent d'une centaine de couches de NCCBr<sub>90%</sub> par goutte. Ce fort état d'agrégation des NCCBr est visible sur les clichés de microscopie optique avec une interface épaisse, rugueuse et hétérogène. Le taux de couverture sera par la suite amélioré en insistant sur les étapes de dispersion des NCCBr dans la phase continue à l'aide d'un passage dans un bain à ultrasons. De plus, la fraction élevée en phase dispersée implique également une concentration élevée en particules dans la phase continue : en effet, pour une émulsion 50/50<sub>v/v</sub>, une concentration de 10 g/L de NCCBr par rapport à la phase dispersée équivaut à une concentration de 10 g/L de NCCBr dans le MIP ; lorsque la fraction d'eau diminue à 20/80<sub>v/v</sub>, une concentration de 10 g/L par rapport à la phase dispersée équivaut à 2,5 g/L dans le MIP. Une forte fraction volumique en eau représente donc un frein supplémentaire à la bonne dispersion des NCCBr.

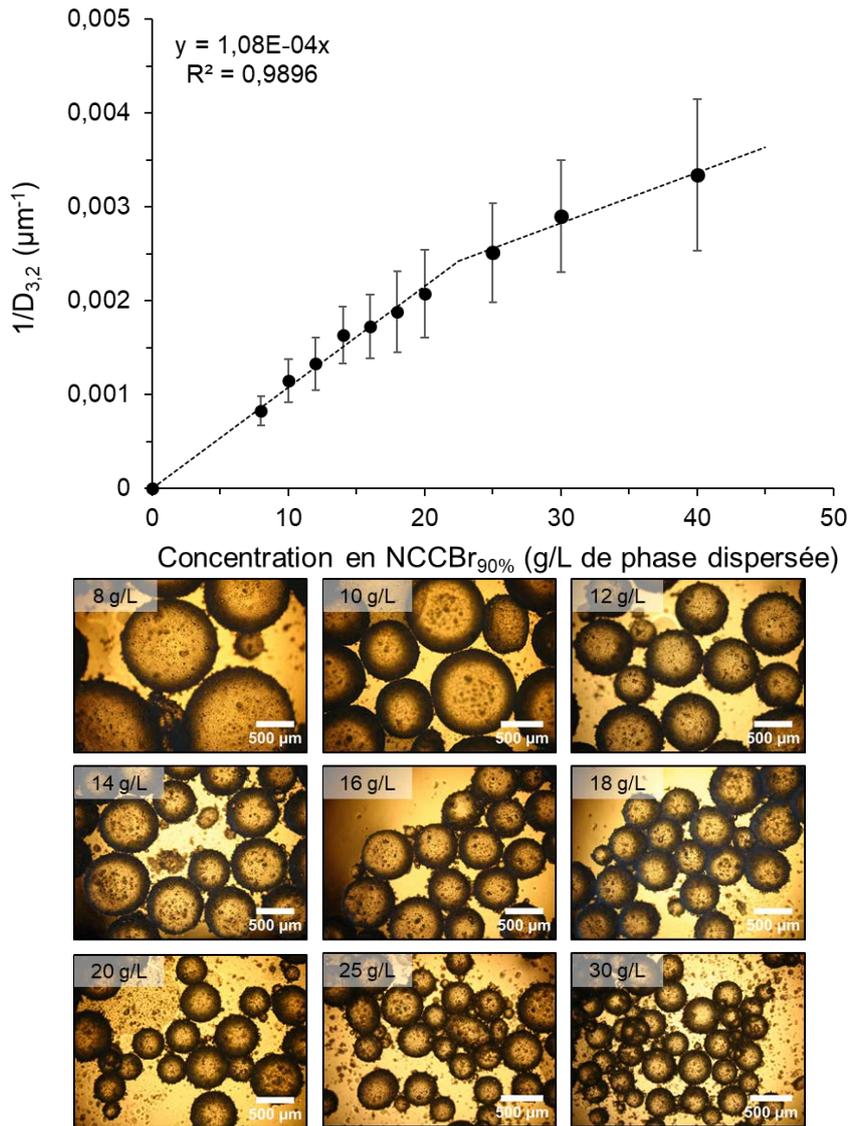


Figure 3. 13 : Haut, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> pour le système simplex. Tous les paramètres sont constants : fraction H/E 50/50<sub>v/v</sub>, NaCl 20 mM. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Bas, émulsions inverses correspondantes observées par microscopie optique.

Les émulsions inverses sont stables dans le temps, sans signe de déstabilisation après plus de 2,5 ans de stockage à température ambiante (Figure 3. 14).

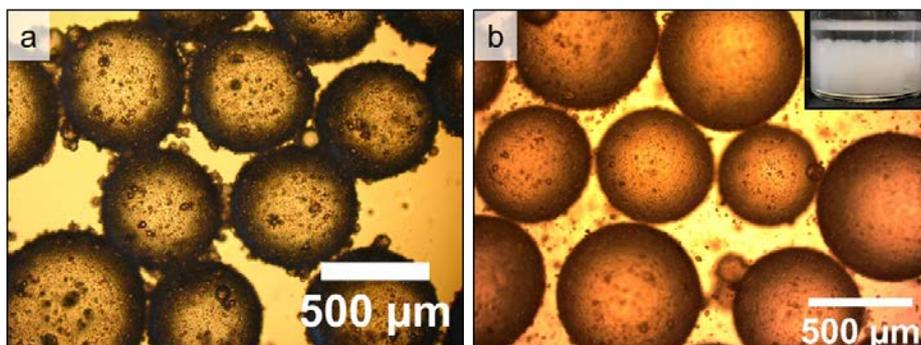


Figure 3. 14 : Emulsion directe E/H stabilisée par 16 g/L de NCCBr<sub>90%</sub> a) après formulation, b) après 2,5 ans de stockage. La photo montre l'aspect macroscopique de l'émulsion après 2,5 ans avec absence de demixtion.

### 3.2.3 Formulation d'émulsions doubles, système simple

Etant donné ces résultats préliminaires et la mise en évidence de la capacité des NCCBr à stabiliser des émulsions directes ou inverses selon leur taux de modification, l'élaboration d'émulsions doubles a été envisagée. Le choix du sens de formulation de l'émulsion double a été déterminé en fonction des diamètres de gouttes accessibles dans le domaine de coalescence limitée pour l'émulsion directe et l'émulsion inverse. En effet, comme décrit précédemment, les émulsions directes et inverses peuvent atteindre respectivement des diamètres minimums de 5  $\mu\text{m}$  et 350  $\mu\text{m}$ . La formulation a donc été orientée vers une émulsion double H/E/H afin de pouvoir imbriquer l'émulsion directe dans l'émulsion inverse, par un procédé en deux étapes. Une première émulsion directe, de rapport H/E 50/50<sub>v/v</sub> a été formulée avec 14 g/L de NCCBr<sub>20%</sub> par rapport au MIP (Figure 3. 15 a), par sonication pendant 30 s à une puissance de 30% (3 s « on », 3 s « off »). Cette émulsion a été ensuite utilisée comme phase dispersée pour la formulation de l'émulsion double. La deuxième émulsification a été réalisée similairement à la formulation des émulsions inverses, avec un rapport E/H de 25/75<sub>v/v</sub>, en utilisant un rotor-stator Ultraturrax S18N-10G, à 15 000 rpm pendant 30s. A l'issue de la deuxième homogénéisation, une émulsion double a été obtenue. Par observation au microscope optique on visualise la morphologie de l'émulsion double avec des globules contenant des gouttelettes. On remarque également que l'intégralité des gouttelettes a été internalisée par les globules attestant de l'efficacité de l'émulsification (Figure 3. 15 b, c). De plus, la taille des gouttelettes a été maintenue avant et après la deuxième émulsification (Figure 3. 15 a, b). A l'échelle macroscopique, l'émulsion double sédimente, puisque les globules sont majoritairement constitués d'eau qui est plus dense que le MIP surnageant (Figure 3. 15 d). Les globules sont déformés, ceci peut s'expliquer par la difficulté de relaxation de forme pendant la coalescence causée par la rigidité de leur interface et leur taux de couverture important (Figure 3. 15 c).

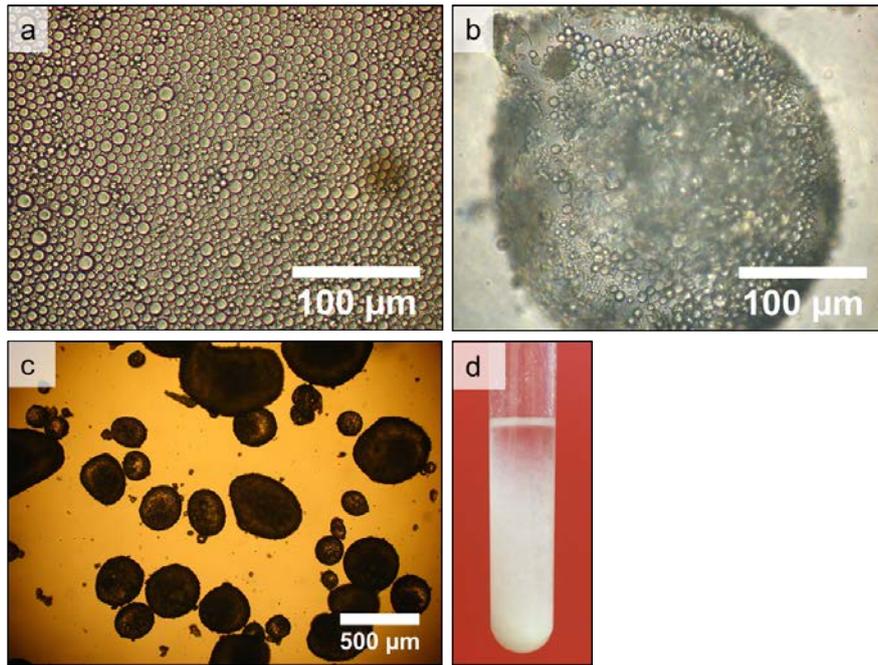


Figure 3. 15 : Formulation d'une émulsion double H/E/H, a) émulsion directe H/E avec du MIP et de l'eau à 20 mM en NaCl, 14 g/L NCCBr<sub>20%</sub>, b, c) émulsion double résultante avec 10 g/L NCCBr<sub>90%</sub> observées au microscope optique à différentes magnifications, d) aspect macroscopique de l'émulsion double.

Nous avons donc montré, qu'il était possible de formuler des émulsions doubles H/E/H en utilisant uniquement des nanocristaux de cellulose, modifiés avec des fonctions bromées. Cette émulsion double a pu être stockée mais montre des signes de déstabilisation à l'échelle microscopique après 1,5 de stockage (Figure 3. 16 a, b). On remarque que les globules ne contiennent plus autant de gouttelettes, qui ont certainement coalescé avec le globule pour se mélanger avec la phase de MIP externe. Après plus de 2,5 ans de stockage ces émulsions sont déstabilisées également à l'échelle macroscopique, avec une démixtion caractérisée par la présence d'un sous-nageant d'eau (Figure 3. 16 c, d).

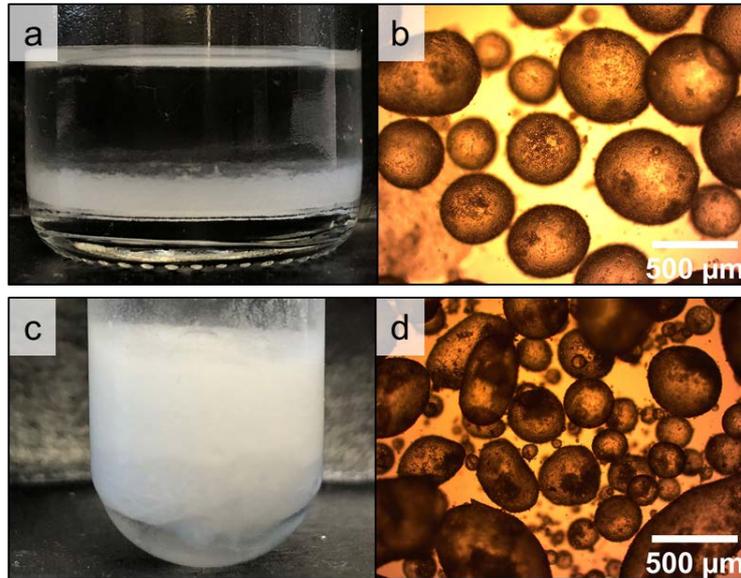


Figure 3. 16 : Emulsion double H/E/H a, b) 1,5 ans après formulation et 2,5 ans après formulation.

### 3.3 Choix du système de polymérisation

La possibilité de formuler des émulsions directes, inverses et doubles avec des NCC n'est pas inconnue de la littérature. En effet, de nombreuses études se sont intéressées à ces systèmes, avec un intérêt par ordre croissant pour les doubles, les inverses et les directes. La capacité des NCCBr, en particulier, à stabiliser ces types d'émulsions a déjà été démontré par Werner *et al.* pour des émulsions constituées de styrène et d'eau<sup>2</sup>.

Cette étude préliminaire nous a donc permis de valider notre démarche et d'établir des paramètres de formulation pour la suite de notre étude. En effet, notre intérêt se situe en l'exploitation du potentiel de ces émulsions et leur utilisation en tant que gabarits pour synthétiser différents objets. Pour cela, nous avons choisi de remplacer l'eau par une solution de monomère, afin de pouvoir par la suite polymériser la phase aqueuse et obtenir des objets solides. Deux macromonomères hydrophiles ont été envisagés, l'OEGMA<sub>360</sub> et l'OEGMA<sub>500</sub>. Ces monomères ont été introduits à 40% dans la phase aqueuse et des émulsions directes ont été formulées par ajout de NCCBr<sub>20%</sub> et de MIP, suivant le même procédé que pour les émulsions simplex précédemment décrites. On remarque que le diamètre des gouttes est fortement influencé par la nature du monomère introduit en phase aqueuse (Figure 3. 17). Pour une concentration donnée en NCCBr<sub>20%</sub>, le diamètre moyen des gouttelettes est plus élevé en présence d'OEGMA<sub>500</sub> qu'en présence d'OEGMA<sub>360</sub>, et qu'en présence d'eau pure. Cette augmentation du diamètre peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse avec l'ajout des macromonomères. En effet, plus la masse molaire du macromonomère est importante,

plus la viscosité du milieu augmente, menant donc pour un même procédé à des diamètres moyens de gouttes supérieurs. Concernant la stabilité des émulsions, celles-ci sont stables aux échelles de temps pour leur utilisation et polymérisation. Cependant, pour des temps plus longs, la polymérisation de la phase continue est amorcée et les émulsions ne peuvent plus être utilisées sous leur forme liquide.

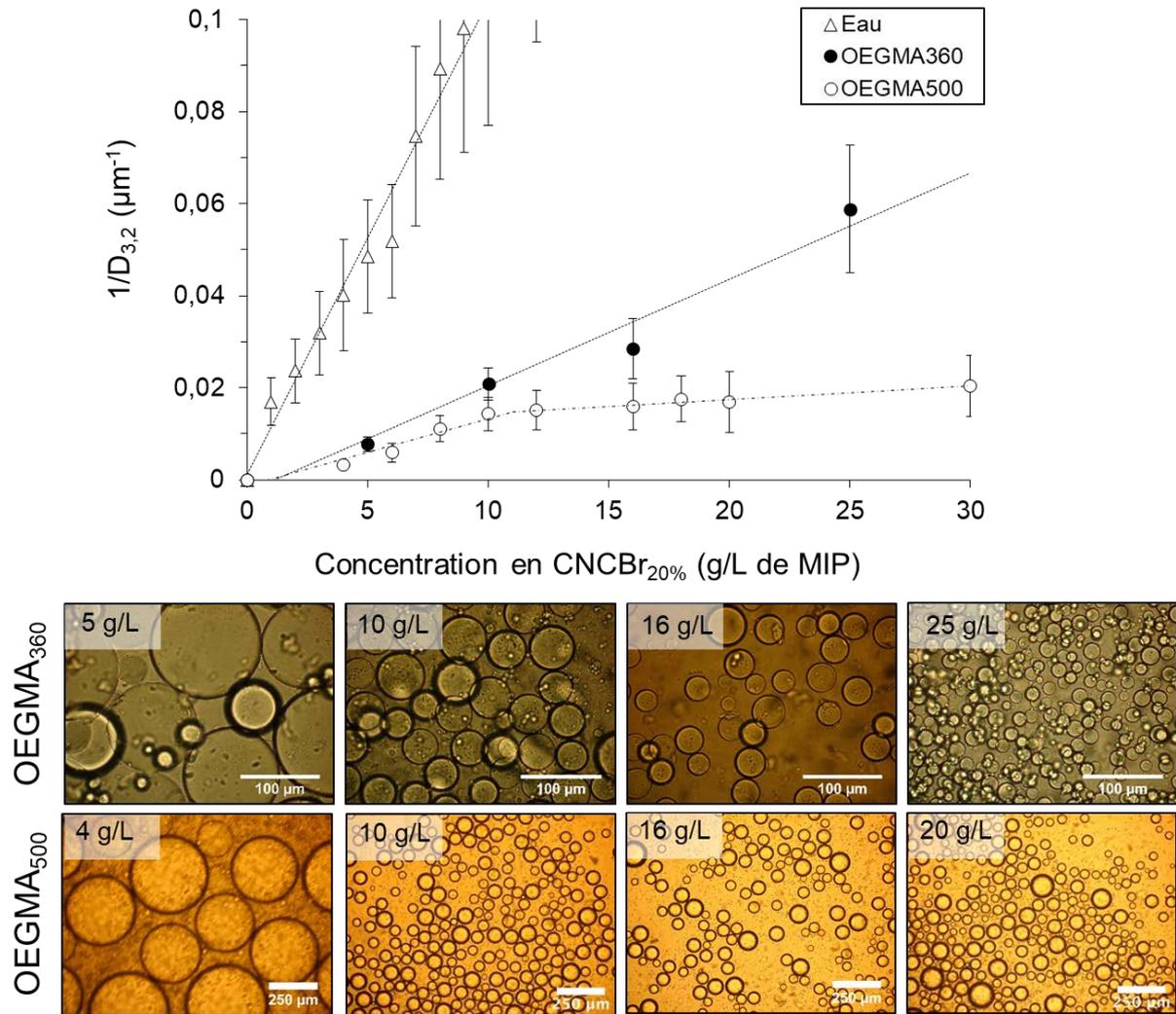


Figure 3. 17 : Graphique de coalescence limitée pour des émulsions directes de MIP dans une solution aqueuse d'OEGMA<sub>360/500</sub> stabilisée par des NCCBr<sub>20%</sub>. L'observation des émulsions par microscopie optique est donnée pour chaque macromonomère et pour différentes concentrations en NCCBr<sub>20%</sub>.

Par ailleurs, la décroissance du diamètre avec l'augmentation de la quantité de particules est préservée pour les deux macromonomères. Cependant, sur la gamme 0-25 g/L la formulation avec l'OEGMA<sub>360</sub> ne semble pas atteindre de plateau (ou rupture de pente). L'OEGMA<sub>360</sub> permet donc de rester dans le domaine de coalescence limitée sur une large gamme de concentrations, pour lesquelles tous les NCCBr<sub>20%</sub> du système sont adsorbés à l'interface. Pour des raisons de tailles de gouttelettes accessibles et étendue du domaine

de coalescence limitée, l'OEGMA<sub>360</sub> sera désormais utilisé comme macromonomère pour la formulation des émulsions polymérisables, et sera noté OEGMA.

### 3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons pu voir que la modification des nanocristaux de cellulose par le Bibb était possible, sans dégradation des nanoparticules au niveau de leur morphologie. Il a été montré que les taux de substitution pouvaient être contrôlés *via* le temps de réaction. Les NCCBr ont pu être classés en deux catégories selon leur taux de modification : d'une part les NCCBr hydrophiles, avec des taux de modification inférieurs à 50%, qui restent dispersables en solution aqueuse et permettent de stabiliser des émulsions directes H/E ; d'autre part, les NCCBr hydrophobes pour des taux de modification supérieurs à 50%, qui ne peuvent être dispersés qu'en milieu organique et permettent la stabilisation d'émulsions inverses E/H. A partir de ces différentes catégories de NCCBr, des émulsions doubles H/E/H ont également pu être stabilisées. Les paramètres de formulation optimaux, nature de la phase huileuse, concentration en sel dans la phase aqueuse, quantité de particules stabilisantes, ont pu être établis et la phase aqueuse constituée d'eau et de sel a été par la suite substituée par une solution aqueuse de macromonomère OEGMA<sub>360</sub>, ayant montré une influence minimale sur la formulation des émulsions directes en comparaison avec l'OEGMA<sub>500</sub>. Cette substitution permettra la polymérisation de la phase dispersée des émulsions inverses (Chapitre 4) et de la phase intermédiaire des émulsions doubles H/E/H (Chapitre 5), pour ainsi obtenir différents matériaux.

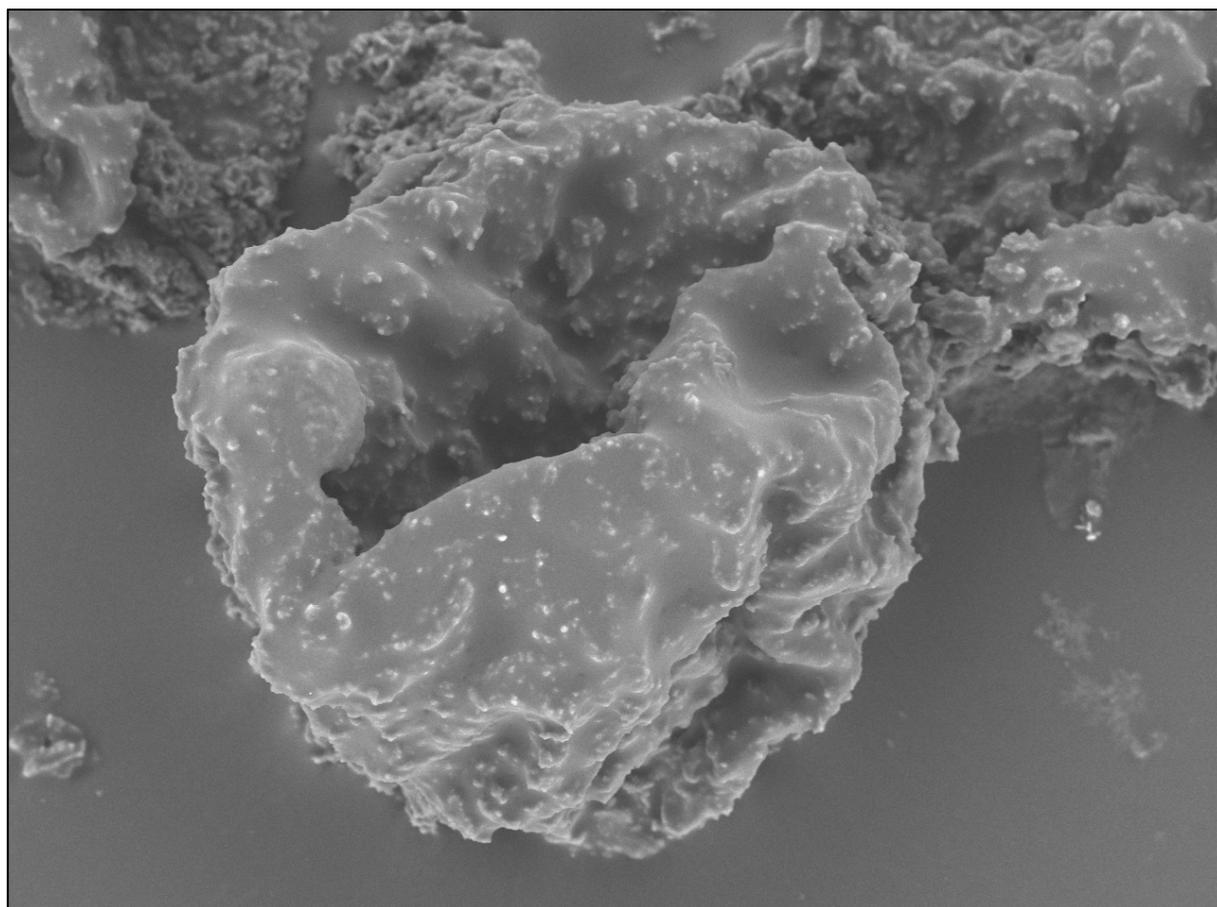
## Références

- (1) Zhang, Z.; Tam, K. C.; Sèbe, G.; Wang, X. Convenient Characterization of Polymers Grafted on Cellulose Nanocrystals via SI-ATRP without Chain Cleavage. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *199*, 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.060>.
- (2) Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V. Convenient Synthesis of Hybrid Polymer Materials by AGET-ATRP Polymerization of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals Grafted with Reactive Moieties. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 490. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01482>.
- (3) Brand, J. Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose., Université de Bordeaux, 2016.
- (4) Cherhal, F.; Cousin, F.; Capron, I. Structural Description of the Interface of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. *Biomacromolecules* **2015**, *17* (2), 496–502. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01413>.



## Chapitre 4

### Elaboration de capsules par polymérisation d'émulsions inverses



---

H. Dupont, E. Laurichesse, V. Héroguez, V. Schmitt, Green Hydrophilic Capsules from Cellulose Nanocrystal-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization: Morphology Control and Spongelike Behavior, *Biomacromolecules*, 2021, 22, 8, 3497–3509.



<b>Chapitre 4 : Elaboration de capsules par polymérisation d'émulsions inverses .</b>	<b>115</b>
<b>4.1 Modification des NCC .....</b>	<b>115</b>
4.1.1 Influence du taux de modification sur la stabilité des émulsions de Pickering .....	115
4.1.2 Influence de l'étape de lavage sur l'état d'agrégation des NCCBr .....	116
<b>4.2 Formulation et polymérisation radicalaire des émulsions inverses .....</b>	<b>118</b>
4.2.1 Formulation des émulsions de Pickering .....	118
4.2.2 Polymérisation radicalaire des émulsions de Pickering .....	123
<b>4.3 Formulation et polymérisation radicalaire contrôlée des émulsions inverses</b>	<b>128</b>
4.3.1 Formulation des émulsions de Pickering .....	128
4.3.2 Polymérisation SI-ATRP des émulsions de Pickering .....	130
i. Polymérisation en solution.....	130
ii. Polymérisation de l'émulsion .....	130
<b>4.4 Etude de la morphologie des émulsions polymérisées .....</b>	<b>135</b>
<b>4.5 Propriétés mécaniques des émulsions polymérisées .....</b>	<b>137</b>
4.5.1 Etude préliminaire de la compression.....	139
4.5.2 Influence de la réticulation .....	142
4.5.3 Influence du nombre de couches de NCCBr.....	144
<b>4.6 Conclusion du chapitre .....</b>	<b>146</b>



## Chapitre 4 : Elaboration de capsules par polymérisation d'émulsions inverses

De nombreuses recherches ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions directes avec des NCC natifs, ou modifiés, comme nous avons pu le montrer dans le chapitre précédent. Cette stabilisation est d'autant plus aisée que les NCC sont originellement hydrophiles ce qui leur permet de stabiliser des interfaces huile-dans-eau. Sur la base de ces nombreux travaux, des équipes se sont intéressées à substituer les huiles par des monomères hydrophobes afin de polymériser ces émulsions et obtenir des latex<sup>1-3</sup>. De cette façon, la production de latex à partir de monomères vinyliques, type styrène ou méthacrylate de méthyle, est relativement bien documentée<sup>4-11</sup>. Cependant, peu d'études se sont intéressées à la stabilisation d'émulsions inverses par des NCC<sup>12-14</sup> et encore moins à leur polymérisation<sup>15</sup>. En effet, cela peut être imputé à l'étape supplémentaire de modification des NCC, nécessaire pour permettre la stabilisation des émulsions E/H, ou à la gamme de monomères hydrophiles disponibles, moins largement documentée. Cependant, la synthèse de particules polymère à partir de monomères hydrophiles présente un vif intérêt, notamment pour produire des matériaux relatifs au vivant. Cela a pu être démontré pour la synthèse de matériaux biocompatibles à partir d'émulsions inverses stabilisées par des particules organiques d'origine naturelle<sup>16</sup>. Par ailleurs, pour aller plus loin dans la production d'objets d'intérêt, le design des matériaux synthétisés doit également être considéré. En effet, la polymérisation d'émulsions de Pickering permet d'élaborer des objets de morphologies diverses, comme des billes pleines, creuses ou poreuses<sup>15,17</sup>, selon la procédure choisie. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la formulation, la polymérisation et le design d'émulsions inverses de Pickering stabilisées par des NCCBr, en considérant tout particulièrement le contrôle de la morphologie pour générer des objets originaux.

### 4.1 Modification des NCC

#### 4.1.1 Influence du taux de modification sur la stabilité des émulsions de Pickering

Les NCC natifs obtenus par hydrolyse acide de fibres de bois présentent à leur surface de nombreux groupements hydroxyles les rendant par conséquent fortement hydrophiles. La modification de surface des NCC est un sujet largement étudié et il a été montré dans

des études précédentes que l'estérification des NCCBr par des bromures d'acyles permettait de générer des particules capables de stabiliser des émulsions directes H/E et inverses E/H de Pickering. Le choix de l'huile MIP, une huile polaire, complique la dispersion des NCCBr, par manque d'affinité entre les particules et le solvant. C'est pourquoi l'effet du taux de modification des NCCBr hydrophobes sur la stabilité des émulsions a été étudié. Le taux de modification a été choisi tout d'abord supérieur à 50% afin d'assurer une balance hydrophobe suffisante pour stabiliser des émulsions inverses puis par observation des émulsions au microscope optique ce taux a été ciblé autour de 80%. Les taux de modification supérieurs menaient à une mauvaise adsorption des NCCBr à l'interface et donc à des émulsions instables (Figure 4. 1). En effet, si les NCCBr sont trop hydrophobes, comme c'est le cas pour les NCCBr<sub>100%</sub>, une grande proportion des particules reste dispersée dans la phase huileuse et ne participe pas à la stabilisation des émulsions, menant à une déstabilisation rapide de la dispersion.

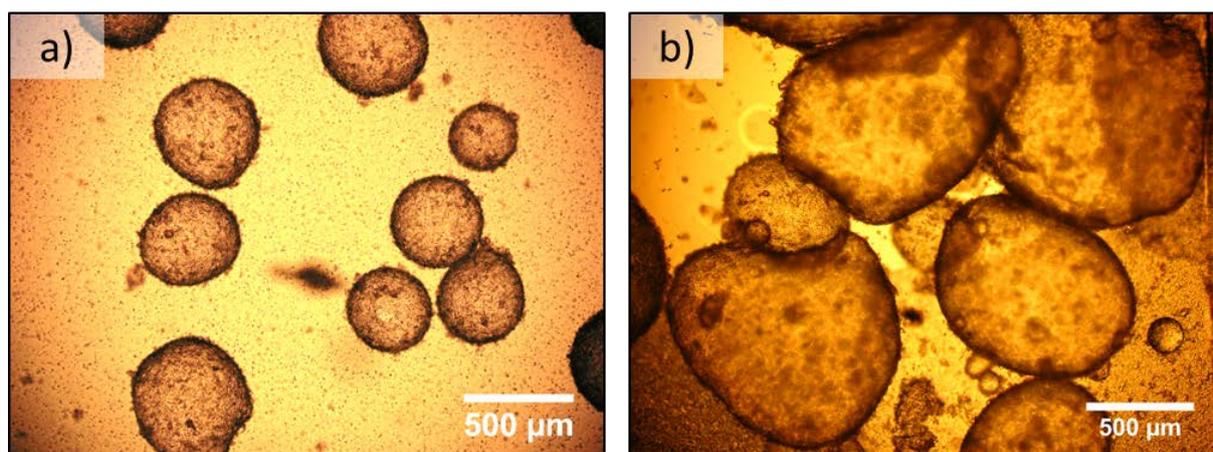


Figure 4. 1 : Emulsion de Pickering stabilisée par des NCCBr modifiés à a) 80% et à b) 100%. Les deux émulsions sont obtenues avec les mêmes paramètres de formulation et d'émulsification, avec du MIP comme phase continue (18 g/L de NCCBr, rapport E/H 25/75<sub>v/v</sub>, 40%<sub>m</sub> OEGMA dans la phase aqueuse, Ultraturrax 15000 rpm 30 s).

#### 4.1.2 Influence de l'étape de lavage sur l'état d'agrégation des NCCBr

Il a également été observé que la façon dont est opérée l'étape de lavage avant l'étape de lyophilisation avait une importance non négligeable sur la capacité de redispersion des NCCBr dans un milieu hydrophobe polaire. En effet, le lavage des NCCBr comporte une étape de redispersion des cristaux dans un mélange eau/THF. L'ordre d'introduction des deux solvants a son importance. Lorsque l'eau est ajoutée en premier pour redisperser les NCCBr, puis que le THF est ajouté par la suite, les NCCBr ont tendance à s'agréger en raison de la faible affinité des particules avec l'eau. Ce phénomène est difficilement réversible puisque les NCCBr obtenus après lyophilisation sont fortement agrégés. Au contraire,

lorsque le THF est ajouté en premier, les NCCBr se dispersent mieux dans ce bon solvant avant d'être mis au contact de l'eau. Ce second mode opératoire permet d'obtenir des poudres de NCCBr plus facilement redispersables dans des solvants hydrophobes polaires comme le MIP. Ainsi, les particules stabilisantes sont davantage disponibles pour la stabilisation des émulsions, entraînant une diminution du diamètre et du taux de couverture des gouttes.

Un lot de NCC a été modifié pendant 14,5 h afin d'obtenir des NCCBr hydrophobes. Ce lot a été divisé en deux afin d'étudier les deux procédures de lavage. Les NCCBr résultants du lavage par redispersion dans l'eau puis dans le THF sont notés NCCBr<sub>80%</sub>, tandis que ceux lavés par redispersion dans le THF puis l'eau sont notés NCCBr<sub>80%\_B</sub> (Tableau 4. 1).

	NCCBr <sub>80%</sub>	NCCBr <sub>80%_B</sub>	NCCBr <sub>90%</sub>
Temps de réaction (h)		14,5	41
Procédure de lavage	1) eau 2) THF	1) THF 2) eau	1) eau 2) THF
%m de brome	19,7	18,6	22,0
TSS (%)	80	75	89

Tableau 4. 1 : Caractéristiques des trois lots de NCCBr utilisés pour l'étude des émulsions inverses.

L'utilisation des NCCBr<sub>80%</sub> ne permet d'atteindre que des émulsions de diamètre  $209 \pm 54 \mu\text{m}$ , soit un taux de couverture de 16. En revanche, il est possible de diminuer le diamètre moyen par l'utilisation des NCCBr<sub>80%\_B</sub>, stabilisant des émulsions de diamètre  $74 \pm 16 \mu\text{m}$ , correspondant à un taux de couverture de 6 (pour une concentration en NCCBr constante de 18 g/L, toutes les particules participant à la stabilisation des émulsions) (Figure 4. 2). Cela constitue un paramètre supplémentaire de contrôle sur le taux de couverture des gouttes, qui pourrait influencer les propriétés mécaniques des objets finaux.

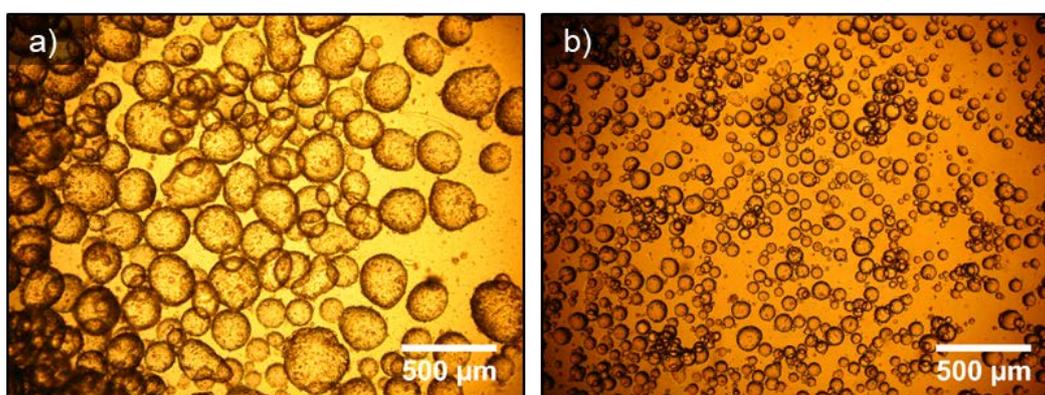


Figure 4. 2 : Emulsions de Pickering stabilisées par des NCCBr issus du même batch de modification mais avec des procédures de lavages différentes. Les deux émulsions sont obtenues avec les mêmes paramètres de formulation et d'émulsification, avec du MIP comme phase continue (18 g/L de NCCBr, rapport E/H 25/75<sub>v/v</sub>, 40%<sub>m</sub> OEGMA dans la phase aqueuse, Ultraturrax 15000 rpm 30 s). a) L'eau a été utilisée en tant que premier solvant de redispersion, donnant les NCCBr<sub>80%</sub> ; b) le THF a été utilisé en tant que premier solvant de redispersion, donnant les NCCBr<sub>80%\_B</sub>.

Dans la suite de ce chapitre, sauf spécification contraire, des NCCBr<sub>90%</sub>, lavés à l'eau puis au THF, seront utilisés. Les caractéristiques des différents NCCBr évoqués sont répertoriées dans le Tableau 4. 1. En effet, utiliser des NCCBr très agrégés, menant à des émulsions avec des taux de couverture très importants, peut présenter un intérêt pour potentiellement exacerber les propriétés mécaniques de nos objets par la présence des NCCBr.

Dans la suite de cette étude, la polymérisation d'émulsions inverses sera étudiée, selon deux voies de polymérisation. Une première voie utilisant la polymérisation radicalaire amorcée thermiquement par le persulfate de potassium (KPS). La seconde tirant parti de la fonctionnalisation des NCCBr par polymérisation radicalaire contrôlée ATRP amorcée par les fonctions bromées et donc à partir de la surface des gouttes. Les caractéristiques des émulsions, avant et après polymérisation, seront étudiées, ainsi que la morphologie et les propriétés mécaniques des objets résultants.

## 4.2 Formulation et polymérisation radicalaire des émulsions inverses

### 4.2.1 Formulation des émulsions de Pickering

Dans un premier temps les paramètres de formulation optimaux ont été déterminés. La fraction volumique de phase dispersée (phase aqueuse) a été fixée à 25%v afin de travailler en conditions diluées, favorisant la formation d'émulsions inverses. De plus, les formulations avec une fraction en phase dispersée plus élevée n'ont produit que des émulsions instables. La proportion en macromonomère OEGMA a été variée entre 10 et 80%m, par rapport à la phase aqueuse (Figure 4. 3). La quantité d'amorceur KPS a été fixée à 1 g pour 100 g de monomère. Des émulsions stables n'ont pu être obtenues que pour des fractions en OEGMA inférieures ou égales à 40%m, certainement du fait de la forte affinité entre le macromonomère et les NCCBr.

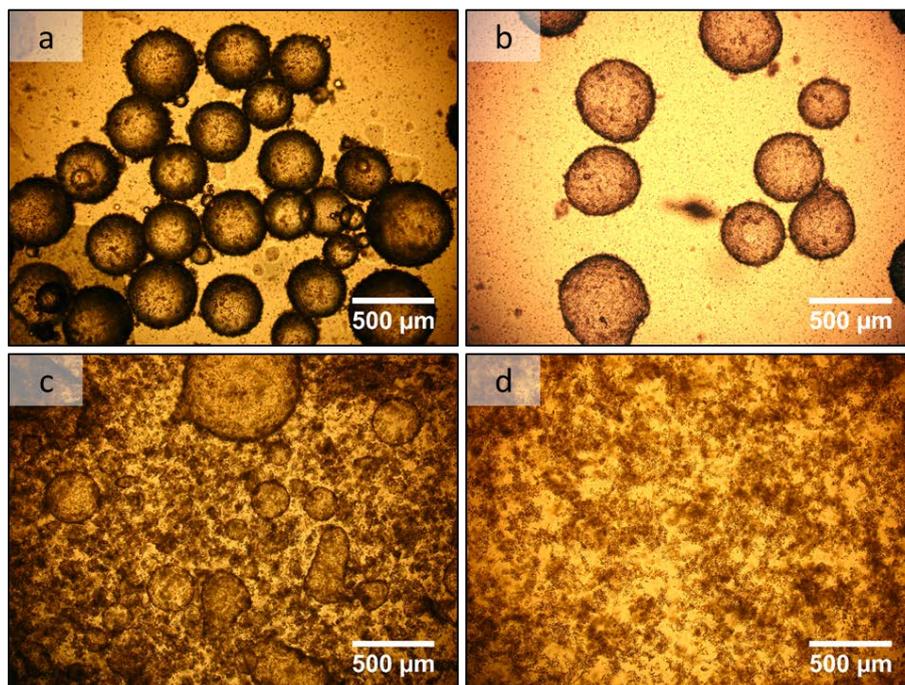


Figure 4. 3 : Emulsions inverses contenant de l'OEGMA à différentes concentrations, a) 10%*m*, b) 40%*m*, c) 60%*m*, d) 80%*m*.

Pour tester cette hypothèse, des mesures d'angle de contact entre des pastilles de NCCBr et différentes solutions aqueuses contenant de l'OEGMA en différentes proportions ont été effectuées (Figure 4. 4, Figure 4. 5). On peut observer que l'augmentation de la fraction en OEGMA entraîne une augmentation de l'angle de contact des NCCBr adsorbés à l'interface. Cette expérience met également en avant l'influence de la fraction en OEGMA sur les propriétés d'adsorption des NCCBr à l'interface. En effet, l'énergie de désorption pour des bâtonnets peut être calculée selon l'équation suivante :

$$E_{desorption,NCC} = \gamma_{H/E} A (1 - |\cos \theta|) \quad Eq. 4.1$$

avec  $\gamma_{H/E}$  la tension interfaciale entre le MIP et la phase aqueuse, A la quantité de surface couverte par un NCC à l'interface ( $A= L \times l$ , avec L la longueur et l la largeur d'un NCC), et  $\theta$  l'angle de contact.



Figure 4. 4 : . Angle de contact entre les pastilles de NCCBr et la phase aqueuse pour différentes concentrations en OEGMA.

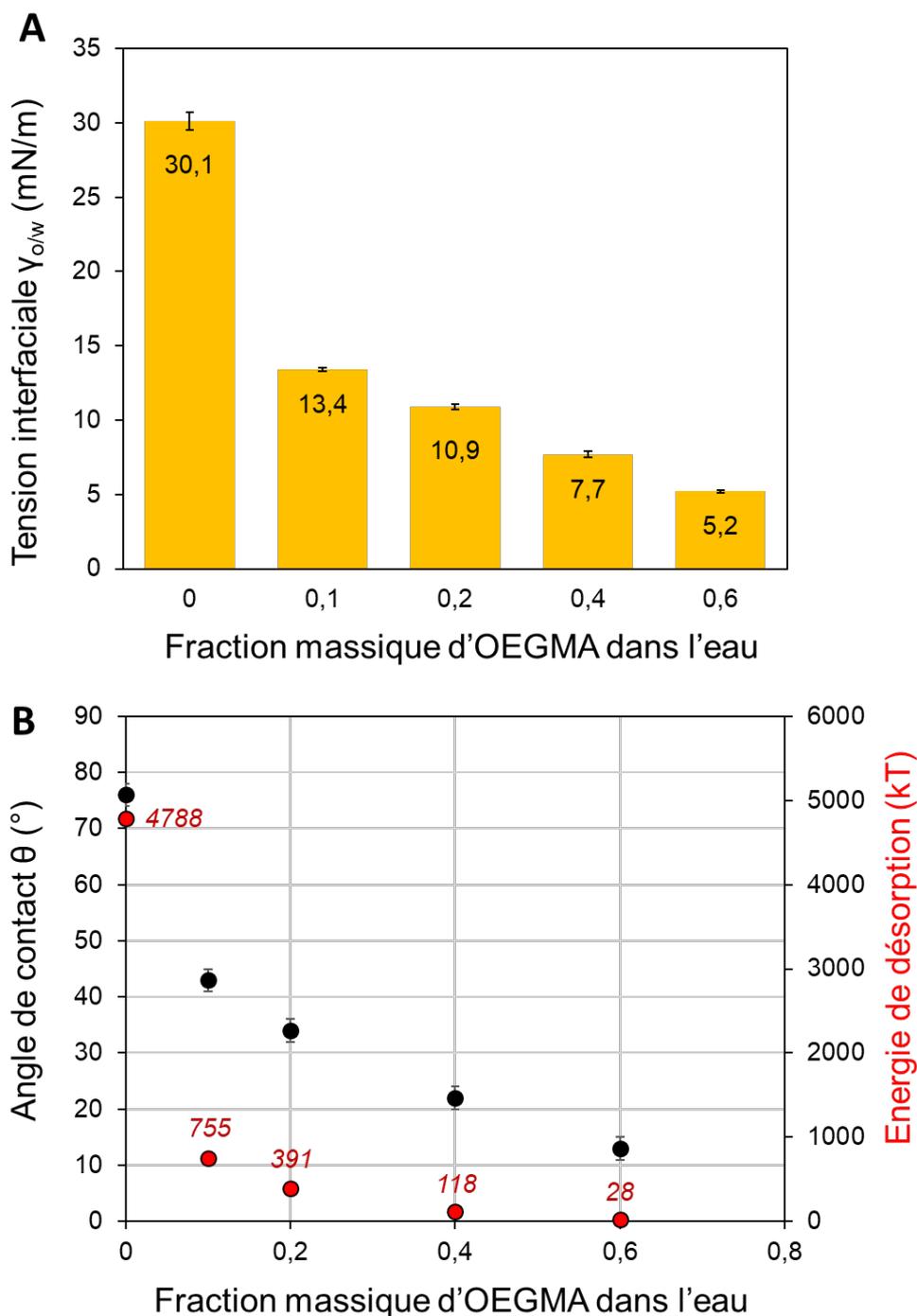


Figure 4. 5 : A) Tensions interfaciales pour différentes fractions en OEGMA dans la phase aqueuse. B) Energies de désorption associées.

Les valeurs de tension interfaciale entre le MIP et la solution d'OEGMA suivent la même évolution, avec une diminution de la tension avec l'augmentation de la quantité d'OEGMA (Figure 4. 5 A). L'énergie de désorption variant à la fois avec l'angle de contact et la tension interfaciale, lorsque  $\theta$  et  $\gamma$  diminuent, l'énergie de désorption devient faible (Figure 4. 5 B). De cette façon, une concentration élevée en OEGMA dans la phase aqueuse induit la

déstabilisation de l'émulsion puisque les NCCBr sont faiblement adsorbés à l'interface (Figure 4. 5 B).

L'ajout d'un réticulant hydrophile, le diacrylate de tétraéthylène glycol noté TEGDA, a également été étudié, afin d'évaluer son impact sur les propriétés finales des objets. La proportion maximale pouvant être atteinte sans déstabiliser l'émulsion est de 15%mol par rapport à la proportion totale de monomère (équivalent à 5%mol par rapport à la phase aqueuse), une proportion supérieure mène à la déstabilisation de l'émulsion, comme il est possible de le voir en Figure 4. 6 b par la présence de films d'émulsions cassées. Par ailleurs, il est intéressant de noter que pour une concentration fixée en (macro)monomère et pour une concentration en NCCBr donnée, l'ajout du réticulant n'affecte pas le diamètre des gouttes. En effet, le  $D_{3,2}$  est de  $584 \pm 176 \mu\text{m}$  sans réticulant, et de  $542 \pm 113 \mu\text{m}$  en présence de TEGDA.

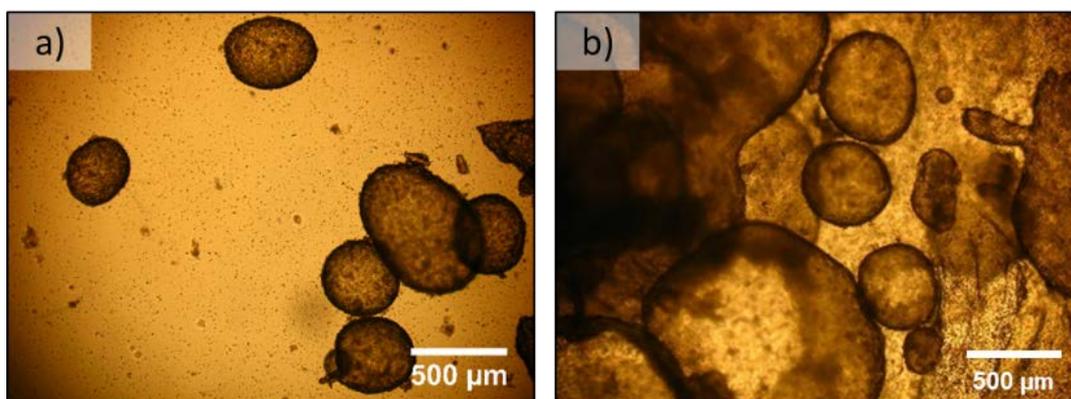


Figure 4. 6 : Emulsions inverses contenant 40%mol de monomères (OEGMA et TEGDA) en différentes proportions. a) 15%mol de TEGDA (soit 35%mol d'OEGMA et 5%mol de TEGDA), b) 30%mol de TEGDA (soit 30%mol d'OEGMA et 10%mol de TEGDA).

Des émulsions inverses stables ont été formulées par stabilisation avec des NCCBr, de concentration variant entre 10 et 40 g/L (par rapport à la phase dispersée). Le diamètre de Sauter,  $D_{3,2}$ , a été calculé et son inverse tracé en fonction de la concentration en NCCBr, montrant une dépendance linéaire (Figure 4. 7). Cette observation est en accord avec le phénomène de coalescence limitée caractéristique des émulsions de Pickering dans le domaine pauvre en particules, du fait de l'adsorption irréversible des particules à l'interface. Dans ces conditions, il est possible d'extraire depuis la pente de la courbe le paramètre C, le taux de couverture des gouttes défini par l'Equation 3.1. Un taux de couverture de 41 peut être extrait, signifiant qu'en moyenne 41 couches de NCCBr<sub>90%</sub> sont présentes à la surface des gouttes. Ce résultat est d'autant plus probable que l'état d'agrégation des NCCBr<sub>90%</sub> est important. En effet, les agrégats sont formés pendant le

procédé de lavage des NCCBr et cela dépend de la qualité du solvant utilisé pour la primo-redispersion (section 4.1.2). La grande quantité de NCCBr sur la surface est même visible par microscopie optique et électronique, avec une interface solide rugueuse (Figure 4. 7, Figure 4. 24). La déformation des gouttes atteste également de la rigidité de l'interface. En effet, le phénomène de coalescence entre gouttes induit une relaxation de forme pour générer des gouttes sphériques. Cependant, plus l'interface est rigide, plus la relaxation de forme est contrainte, aboutissant à des gouttes déformées. C'est ce dernier cas qui est illustré par la Figure 4. 7 pour laquelle la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> est la plus importante.

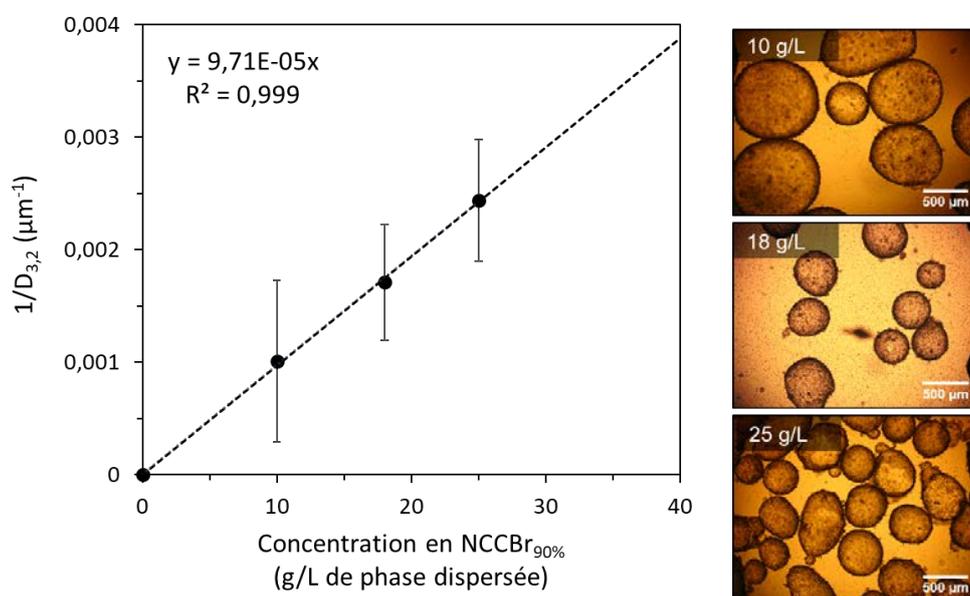


Figure 4. 7 : Gauche, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> pour le système de polymérisation radicalaire. Tous les paramètres sont constants : fraction H/E 25/75<sub>v/v</sub>, OEGMA 40%<sub>m</sub>, pas de TEGDA. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Droite, émulsions inverses correspondantes. A partir de la pente de la droite, un taux de couverture de 41, soit le nombre de couches de NCCBr peut être évalué.

Comme proposé précédemment, l'état d'agrégation des NCCBr est également lié au choix de l'huile de formulation, en plus du procédé de lavage. En effet, des NCCBr initialement agrégés à cause du procédé de lavage peuvent être plus ou moins bien redispersés en fonction de l'huile choisie. L'utilisation du MIP, une huile polaire, rend leur redispersion difficile. Au contraire, si le MIP est remplacé par un solvant apolaire comme le toluène, meilleur solvant vis-à-vis des NCCBr, alors la redispersion est facilitée. Cela est visible sur l'émulsion formulée correspondante : en gardant tous les paramètres identiques et en ne remplaçant que le MIP par du toluène, des tailles de gouttes inférieures ont pu être

atteintes et par conséquent un taux de couverture plus faible obtenu correspondant à 8 couches en moyenne (Figure 4. 8).

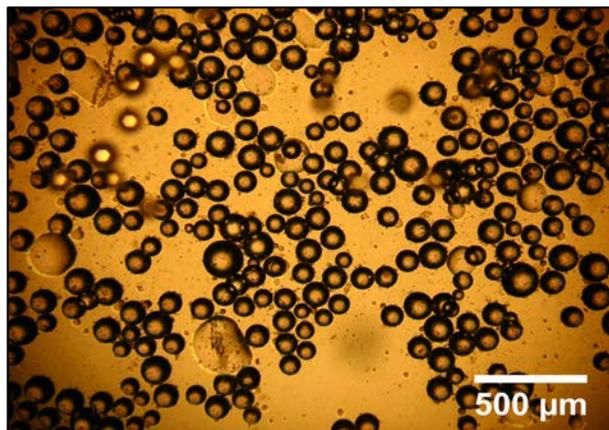


Figure 4. 8 : Emulsion inverse formulée avec du toluène comme phase continue, avec 18 g/L de NCCBr<sub>90%</sub>, une phase aqueuse à 40%*m* en OEGMA, du KPS et de l'eau salée à 40 mM.

#### 4.2.2 Polymérisation radicalaire des émulsions de Pickering

Pour l'étude de la polymérisation, la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> a été fixée à 18 g/L par rapport à la phase dispersée, pour formuler toutes les émulsions dans le domaine de coalescence limitée. Les émulsions formulées avec le macromonomère seul, ou avec à la fois le macromonomère et le réticulant, ont été polymérisées par immersion dans un bain d'huile à 75°C pendant 24 h. Les émulsions ne se sont pas déstabilisées du fait du chauffage ou de la conversion du monomère en polymère. Aucun coagulum ne s'est formé pendant la polymérisation et les émulsions polymérisées obtenues restent redispersibles dans le MIP. Le diamètre moyen des émulsions mesuré par microscopie optique a été conservé (en tenant compte des écarts-types) avant et après polymérisation (Figure 4. 9) : pour l'émulsion avec 40%*m* d'OEGMA, la taille des gouttes avant polymérisation est de  $584 \pm 176 \mu\text{m}$  et de  $472 \pm 114 \mu\text{m}$  après polymérisation.

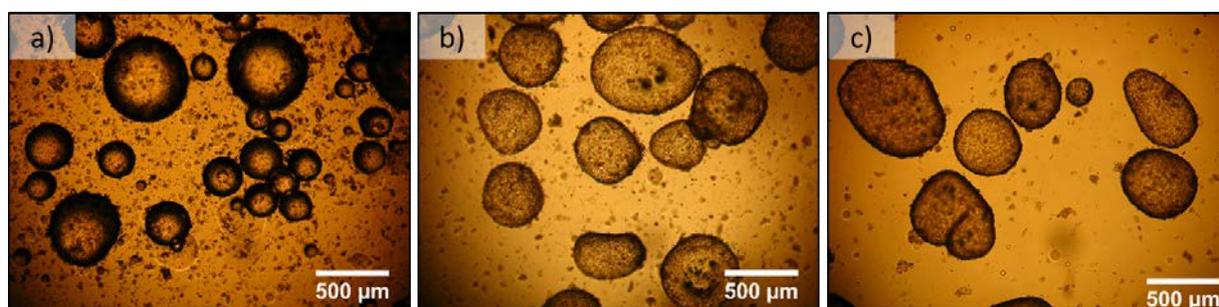


Figure 4. 9 : Emulsions inverses après polymérisation avec différentes concentration en OEGMA/TEGDA. a) 10%*m*/0%*m*, b) 40%*m*/0%*m*, c) 35%*m*/5%*m*.

Il est intéressant d'observer la possible redispersion des émulsions polymérisées dans le MIP. En effet, dans de précédentes études, la synthèse de particules d'OEGMA/TEGDA a été étudiée en utilisant des émulsions inverses stabilisées par des tensioactifs<sup>18</sup>. Ces émulsions après polymérisation n'étaient pas redispersables dans le MIP mais seulement dans l'eau, du fait de la nature hydrophile des polymères. Dans le cas présent, les émulsions polymérisées bien qu'hydrophiles, ne peuvent être redispersées que dans un milieu organique, ce qui peut être éventuellement expliqué par la présence de l'écorce de NCCBr adsorbés irréversiblement à leur surface.

Le taux de conversion a été déterminé par mesure gravimétrique et suivi pendant 24 h pour différentes proportions en OEGMA (10%*m*, 20%*m*, 40%*m*) et en présence de TEGDA (35%*m* OEGMA, 5%*m* TEGDA). Toutes les formulations ont atteint au minimum 70% de conversion (Figure 4. 10), avec une valeur maximale atteinte dès 6 h de réaction.

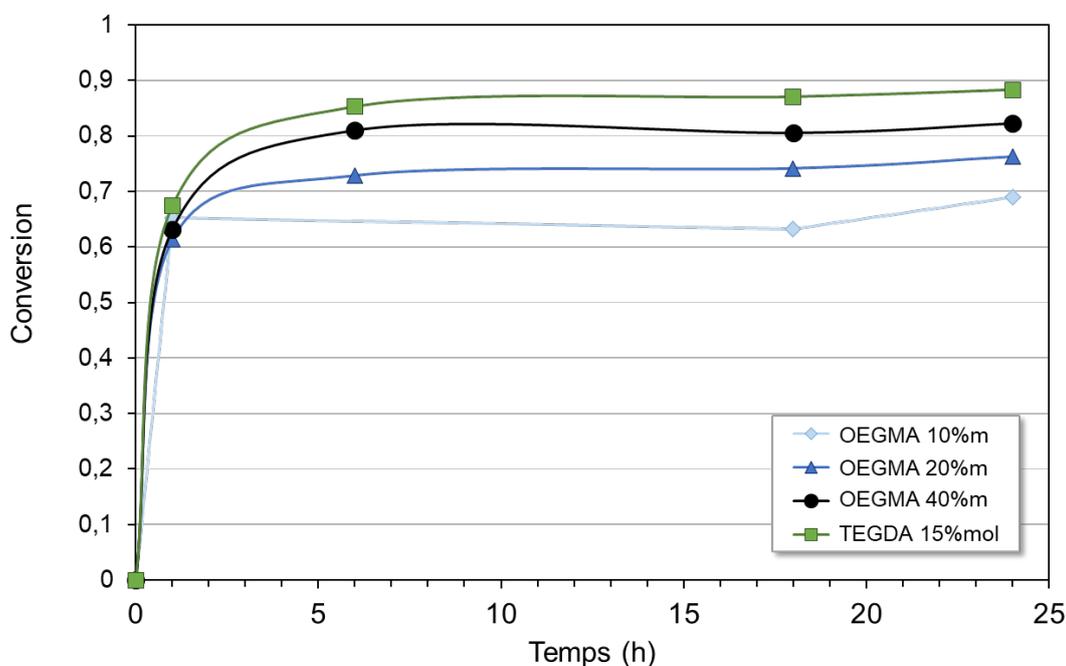


Figure 4. 10 : Cinétique de conversion pour différentes concentration en OEGMA (10%*m*, 20%*m*, 40%*m*) et en présence de TEGDA (35%*m* OEGMA, 5%*m* TEGDA).

L'augmentation de la concentration en monomère(s) induit une augmentation de la conversion finale qui reste cependant inférieure à 100% probablement en raison de l'augmentation de la viscosité à l'intérieur des gouttes, paramètre limitant pour atteindre des conversions totales. (Figure 4. 11).

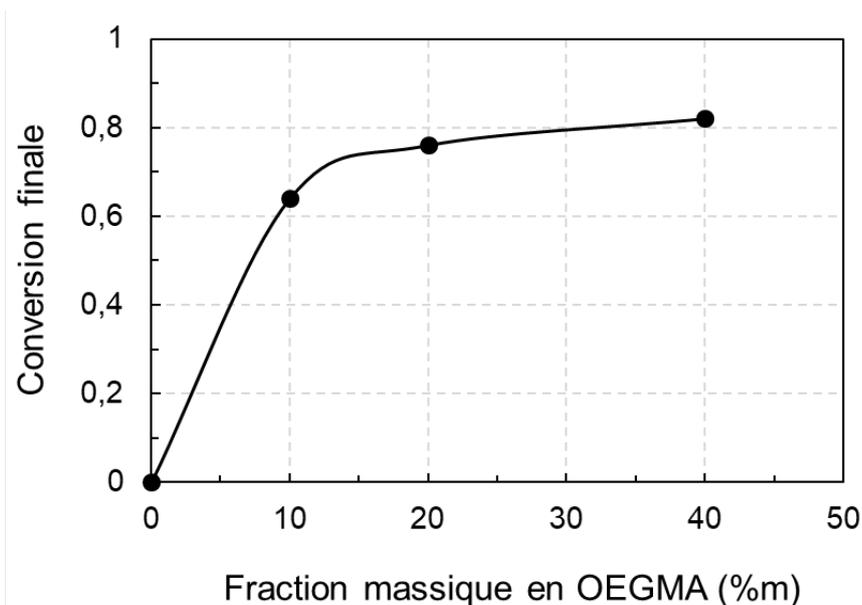


Figure 4. 11 : Conversion finale en fonction de la fraction en OEGMA.

Lorsque le TEGDA est ajouté, il est nécessaire de considérer la copolymérisation d'un acrylate et d'un méthacrylate. Les acrylates réagissent plus rapidement que les méthacrylates, du fait de la plus faible stabilité des radicaux secondaires en comparaison avec les radicaux tertiaires issus des méthacrylates<sup>19</sup>. De plus, l'ajout d'acrylates qui sont moins encombrés stériquement que les unités méthacrylates, permet de « booster » la conversion en rendant les sites réactifs plus accessibles aux macromonomères permettant ainsi d'atteindre des taux de conversions plus élevés de l'ordre de 90%.

L'effet de la réticulation a également été constaté par analyses thermiques (DSC et ATG) des particules polymères (Figure 4. 12, Figure 4. 13). Les thermogrammes DSC sont en accord avec la présence des motifs polyéthylène glycol de l'OEGMA, avec une température de transition vitreuse autour de -50°C et une température de cristallisation et de fusion de respectivement -7°C et 5°C<sup>18</sup>. La perte de mobilité des chaînes PEG pendantes avec l'augmentation de la concentration en réticulant se caractérise par un décalage de la  $T_g$  vers les plus hautes températures et la disparition des pics de cristallisation et de fusion<sup>18,20</sup>.

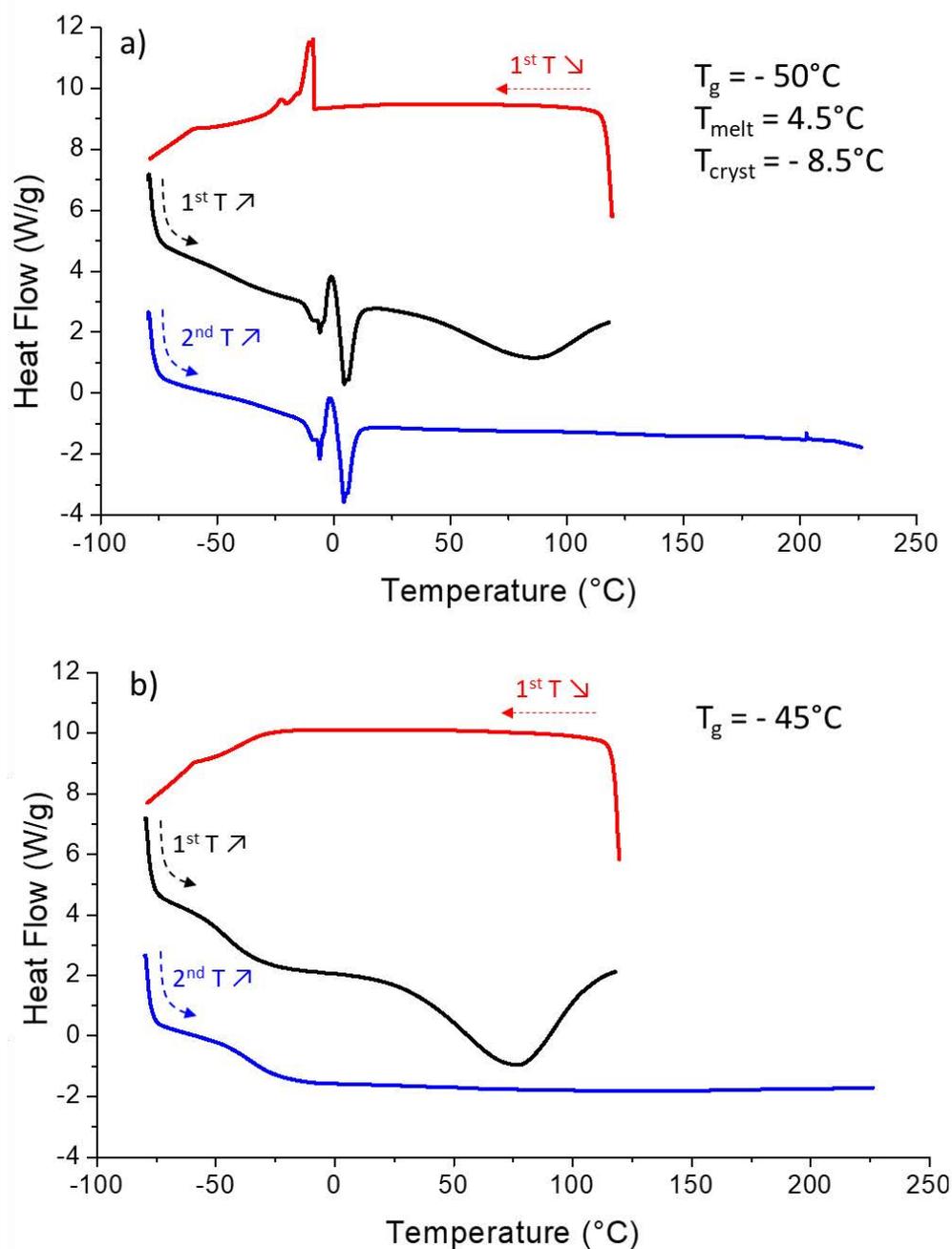


Figure 4.12 : Thermogrammes DSC des particules polymères a) sans et b) avec réticulant.

Cette observation est corroborée par l'ATG qui montre également un décalage de la dégradation du polymère vers les plus hautes températures avec l'ajout de réticulant (de 350°C à 395°C).

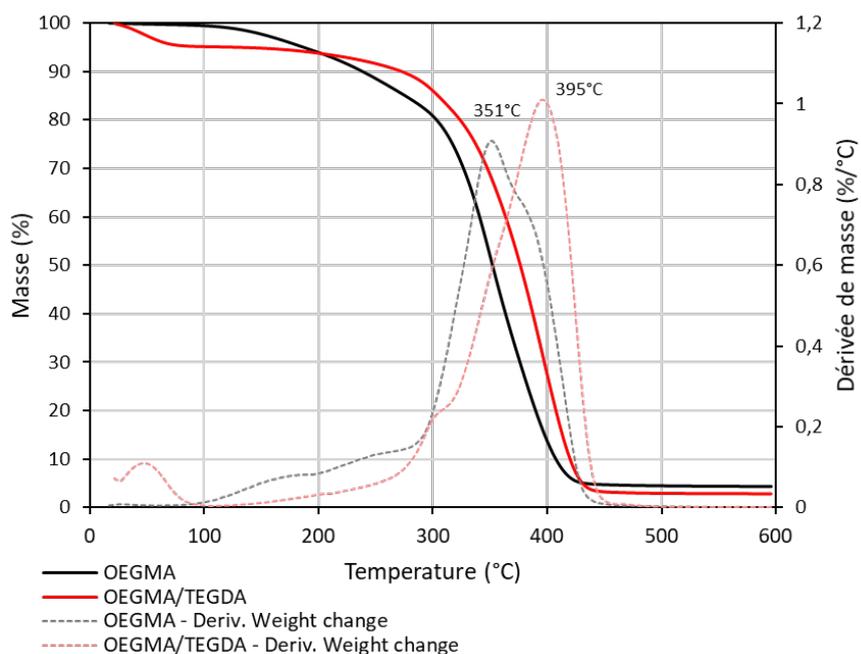


Figure 4. 13 : ATG des particules polymères sans (noir) et avec (rouge) réticulant et dérivées correspondantes (pointillés).

La présence de ce réseau réticulé a également été mise en évidence dans l'étude préliminaire effectuée sur la polymérisation en solution. En effet, les gels obtenus montrent différents comportements de gonflement en fonction de leur composition, le gonflement étant largement limité en présence de TEGDA (Figure 4. 14). Des taux de gonflement maximum de 400% et 200% ont été mesurés respectivement pour les gels d'OEGMA et d'OEGMA-co-TEGDA. Le taux de gonflement est mesuré par la relation :

$$\% \text{gonflement}(t) = \frac{m_t - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

avec  $m_t$  la masse du gel gonflé d'eau à un temps  $t$ ,  $m_{\text{sèche}}$  la masse du gel dans un état sec avant d'être mis en contact avec l'eau.

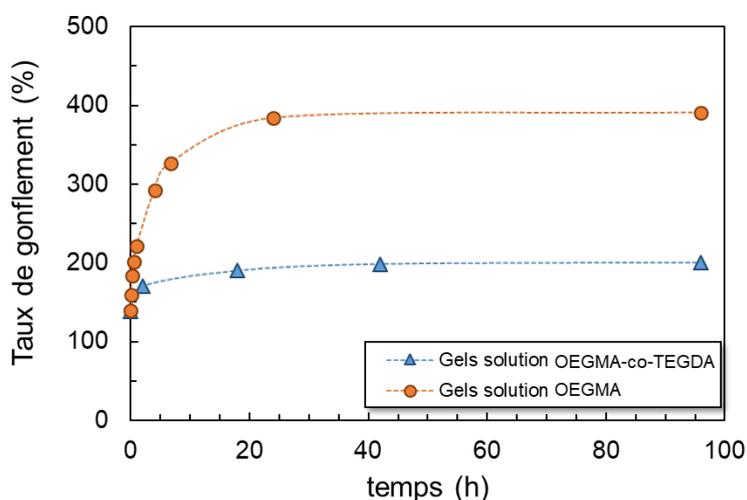


Figure 4. 14 : Taux de gonflement des gels d'OEGMA (cercles orange) et d'OEGMA-co-TEGDA (triangles bleus).

### 4.3 Formulation et polymérisation radicalaire contrôlée des émulsions inverses

Une autre voie de polymérisation a également été étudiée, en tirant parti des fonctions bromées greffées sur la surface des NCCBr. Une polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP a été réalisée à partir de la surface des émulsions de Pickering (SI-ATRP) en amorçant la polymérisation depuis les fonctions bromées des NCCBr, liant ainsi de façon covalente les chaînes de polymères à l'écorce de NCCBr (Figure 4. 15).

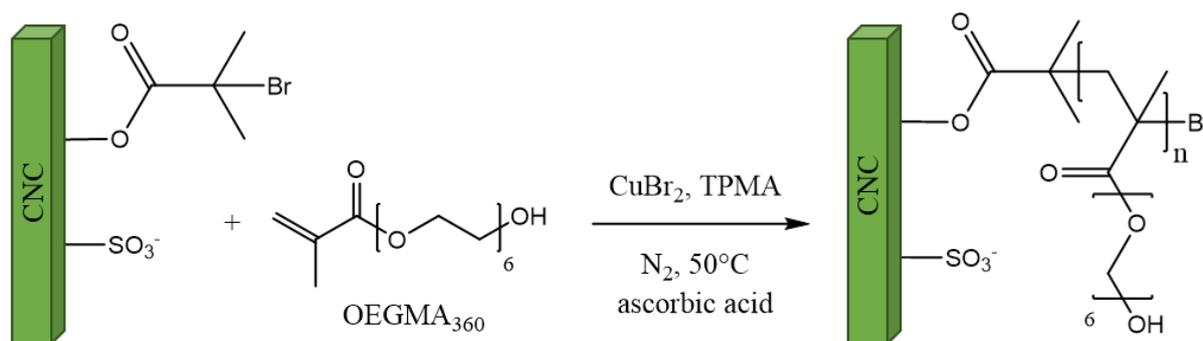


Figure 4. 15 : Schéma de principe de la SI-ATRP de l'OEGMA amorcée à partir de la surface des NCCBr.

#### 4.3.1 Formulation des émulsions de Pickering

Les paramètres de formulation optimaux déterminés en section 4.2.1 ont été conservés pour cette étude. La fraction E/H a été maintenue à 25/75<sub>v/v</sub> ainsi que la concentration en OEGMA à 40%<sub>m</sub> dans la phase aqueuse. La polymérisation de l'OEGMA est amorcée à la surface des NCCBr, mais un amorceur sacrificiel hydrophile, le 2-hydroxyéthyl 2-bromoisobutyrate (HOEbib), a également été ajouté afin de pouvoir suivre la conversion des chaînes par <sup>1</sup>H NMR. Le cuivre, sous forme CuBr<sub>2</sub>, a été choisi comme métal de transition pour le système catalytique, avec le tris[(4-diméthylaminopyridyl)méthyl]amine (TPMA) un ligand hydrophile, car ce couple est assez bien documenté dans la littérature<sup>21</sup>. Le complexe métallique est ajouté à la phase aqueuse et l'acide ascorbique (AA) a été utilisé en tant qu'agent réducteur pour convertir le Cu(II) en Cu(I).

De façon similaire à l'étude sur la polymérisation radicalaire non contrôlée, le diamètre de Sauter des gouttes formulées a été calculé par traitement des images de microscopie optique. L'inverse de ce diamètre a été tracé en fonction de la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> (Figure 4. 16).

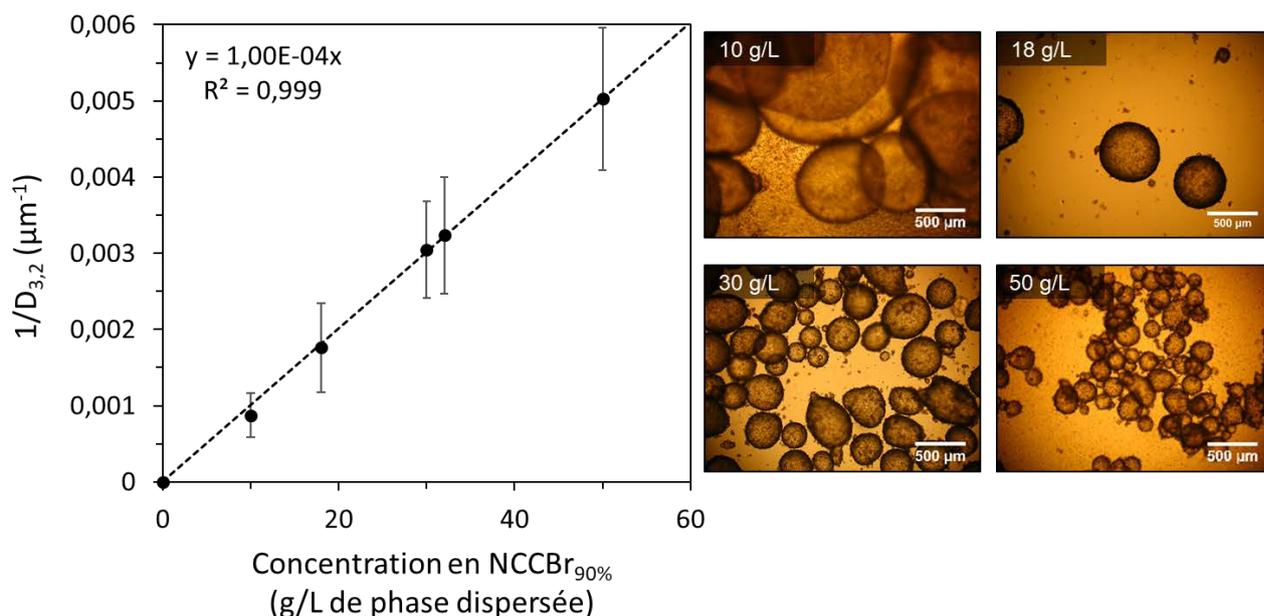


Figure 4. 16 : Gauche, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> pour le système de polymérisation radicalaire contrôlée SI-ATRP. Tous les paramètres sont constants : fraction H/E 25/75<sub>v/v</sub>, OEGMA 40%<sub>m</sub>. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Droite, émulsions inverses correspondantes.

Ce qu'on peut remarquer à partir de ce graphique est que le système SI-ATRP adopte le même comportement que le système de polymérisation radicalaire non contrôlée. Les deux graphiques de coalescence limitée se superposent parfaitement avec la même valeur de pente, ce qui s'explique par la composition très similaire des phases organique et aqueuse pour les deux voies de polymérisation (Figure 4. 17).

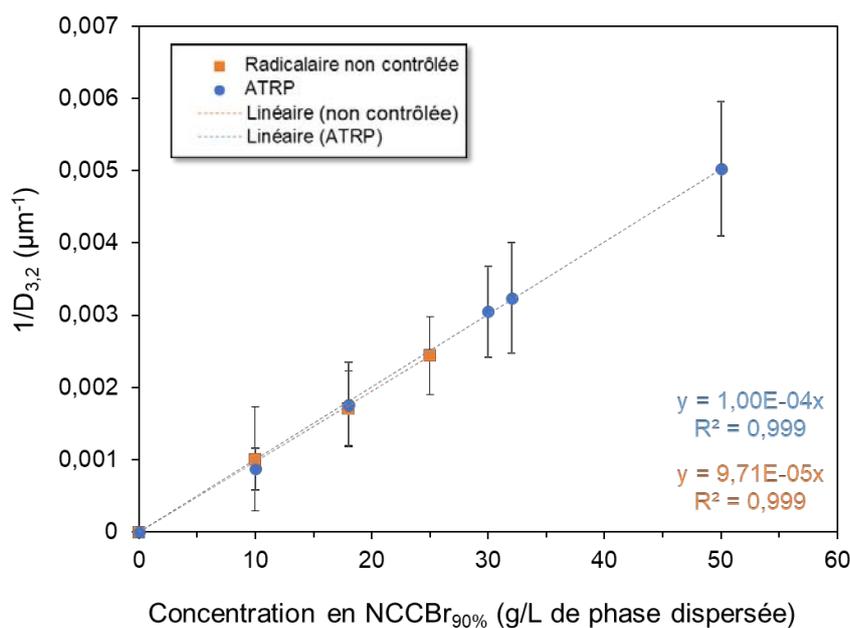


Figure 4. 17 : Superposition des graphiques de coalescence limitée des systèmes radicalaire non contrôlée et SI-ATRP.

### 4.3.2 Polymérisation SI-ATRP des émulsions de Pickering

#### i. Polymérisation en solution

La proportion des différents réactifs a été optimisée à partir de l'étude de Matyjaszewski *et al.*<sup>22</sup> par une étude préliminaire de la polymérisation en solution. Un rapport  $[OEGMA]/[CuBr_2]/[TPMA]/[HOEBib]=200/0,5/0,5/1$  et un rapport molaire  $AA/CuBr_2=50\%mol$  ont été utilisés. En utilisant ces proportions, une conversion du monomère en solution de 87% au bout de 2 h a pu être obtenue à température ambiante (Figure 4. 18).

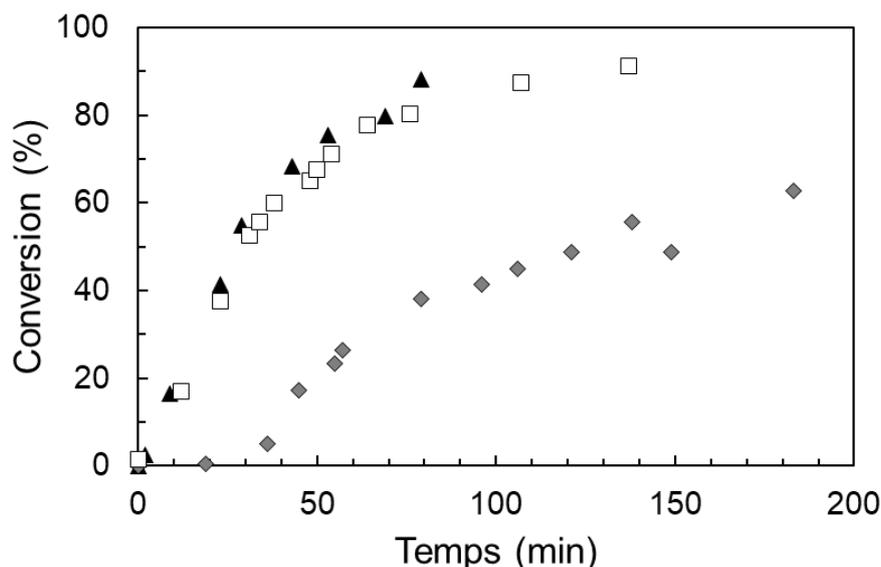


Figure 4. 18 : Optimisation du rapport molaire  $AA/CuBr_2$  pour la polymérisation par ATRP en solution à température ambiante 25°C (triangle noir : 100%mol, cube vide: 50%mol, losange gris: 25%mol) avec 40%mol OEGMA et un rapport  $[OEGMA]/[CuBr_2]/[TPMA]/[HOEBib] = 200/0.5/0.5/1$ .

#### ii. Polymérisation de l'émulsion

Lorsque ces paramètres ont été transposés aux émulsions de Pickering, de rapport E/H 25/75<sub>v/v</sub>, avec une concentration en NCCBr fixée à 18 g/L, la conversion atteinte au bout de 2 h n'était plus que de 23% et les gouttes étaient fortement agrégées (ATRP-1, Tableau 4. 2).

nom	Conversion (%)	AA/CuBr <sub>2</sub> (%mol)	Température (°C)	Agitation	Stabilité
ATRP-1	23	50	Ambiante	-	Agrégé
ATRP-2	58	100	Ambiante	-	Agrégé
ATRP-3	63	100	50	-	Agrégé
ATRP-4	40	1000	Ambiante	roue	Stable
ATRP-5	86	1000	50	roue	Stable

Tableau 4. 2 : Optimisation des paramètres de réaction pour obtenir une meilleure conversion et une stabilité colloïdale.

La conversion du monomère en émulsion a été déterminée par  $^1\text{H}$  RMN (Figure 4. 19). Etant donné que les NCCBr ne peuvent pas être analysés par RMN en solution dans un solvant deutéré du fait de leur insolubilité, les NCC-poly(OEGMA)-Br n'ont pas pu être directement analysés. Afin de contourner cette limitation, les chaînes de polymère libres amorcées par l'amorceur sacrificiel HOEBib ont été extraites à partir d'aliquots prélevés à différents temps. La conversion a été calculée selon l'équation :

$$\text{conversion} = \frac{I_{e,f,g}/22 - (I_a + I_b)/2}{I_{e,f,g}/22} \quad \text{Eq. 4.3}$$

avec  $I_\alpha$  l'intégration du proton  $\alpha$ .

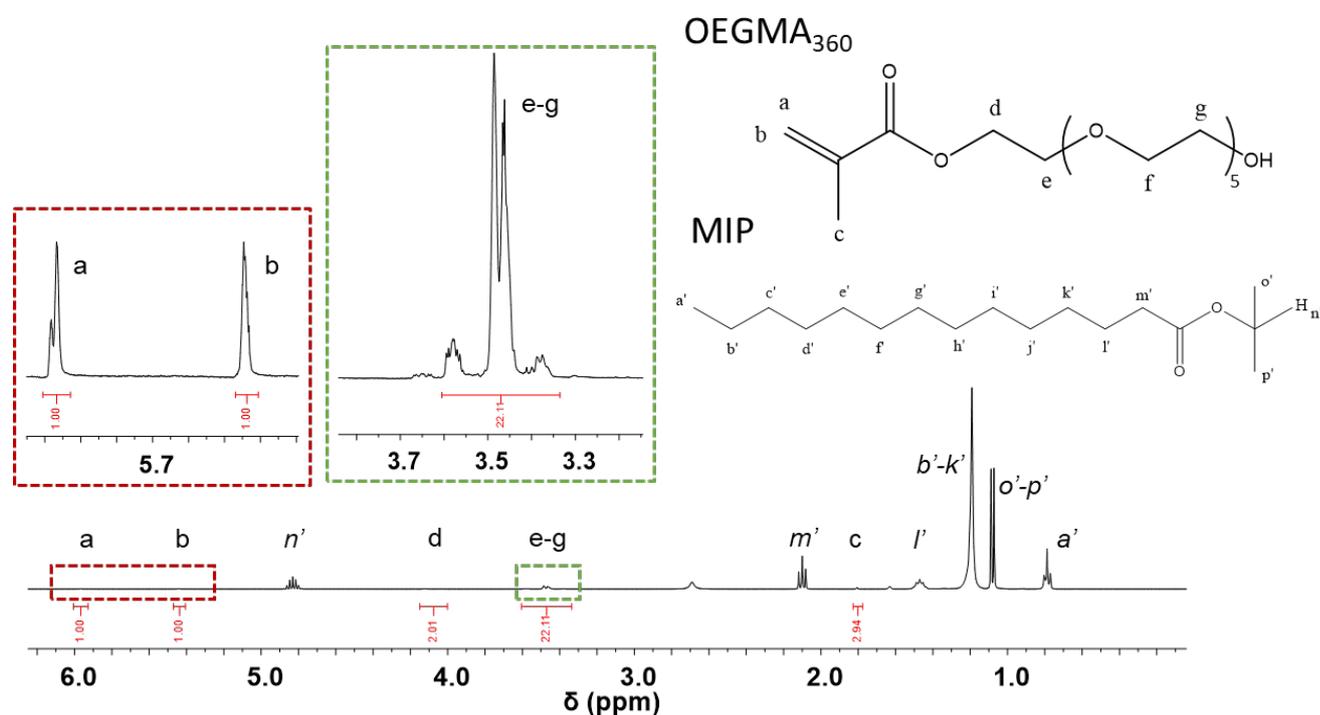


Figure 4. 19 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  [400,2 MHz, THF-d<sub>8</sub>,  $T_{\text{amb}}$ ,  $\delta = 1,63 - 2,69$  ppm (THF)]: OEGMA<sub>360</sub>: Ha ( $\delta = 5,97$  ppm, 1H), Hb ( $\delta = 5,44$  ppm, 1H), Hc ( $\delta = 1,81$  ppm, 3H), Hd ( $\delta = 4,05$  ppm, 2H), He,f,g ( $\delta = 3,49$  ppm, 22H), MIP: Ha' ( $\delta = 4,83$  ppm, 1H), Hd' ( $\delta = 2,10$  ppm, 2H), He' ( $\delta = 1,47$  ppm, 2H), Hf' ( $\delta = 1,19$  ppm, 21H), Hb',c' ( $\delta = 1,08$  ppm, 6H), Hg' ( $\delta = 0,79$  ppm, 3H).

La différence entre la conversion du monomère en solution et en suspension peut s'expliquer par le changement de la disponibilité de l'amorceur dans le système en émulsion. En effet, les fonctions bromées amorçant la réaction sont principalement situées à la surface de la goutte qui est restreinte et la capacité d'amorçage des NCCBr est sûrement inférieure à celle d'un amorceur soluble. Concernant l'agrégation des gouttes pendant la polymérisation, plusieurs explications peuvent être proposées. La position interfaciale des sites d'amorçage peut avoir entraînée une interpénétration des chaînes

en croissance entre deux gouttes adjacentes. Ce phénomène peut avoir été exacerbé par l'absence d'homogénéisation pendant le temps de la polymérisation et la rapide sédimentation des gouttes sous l'effet de leur propre poids (Figure 4. 20). Cependant, un changement dans la balance hydrophile/hydrophobe des NCCBr au cours de la polymérisation avec une augmentation de greffons polymères peut également être considérée. Ce phénomène a été observé et démontré dans de précédents travaux de Werner *et al.*<sup>17</sup>. En effet, dans cette étude, la polymérisation du styrène par ATRP au sein d'une émulsion directe H/E stabilisée par des NCCBr avait induit la migration des NCC-polySt-Br nouvellement formés vers l'intérieur des particules polymères en formation. Ce phénomène avait pu être suivi par marquage fluorescent des NCCBr avec de la fluorescéine cadavérine, en utilisant la microscopie confocale. Ainsi, ce phénomène n'est pas à exclure dans notre cas d'émulsions inverses d'OEGMA, les NCC-poly(OEGMA)-Br pouvant migrer vers l'intérieur des gouttes ne seraient alors plus disponibles pour la stabilisation de l'émulsion.



Figure 4. 20 : Photo macroscopique de l'état d'agrégation des gouttes après polymérisation par SI-ATRP.

Les paramètres de réaction ont donc été à nouveau adaptés afin d'obtenir à la fois une conversion élevée et une stabilisation de l'émulsion au cours de la polymérisation (Tableau 4. 2). Le rapport molaire AA/CuBr<sub>2</sub> et la température ont été augmentés à respectivement 1000%mol et 50°C, pour atteindre une conversion équivalente à celle obtenue dans des conditions plus douces en solution (50%mol, température ambiante, solution, Figure 4. 21) et meilleure que pour un système en émulsion équivalent à température ambiante (ATRP-4, Figure 4. 21).

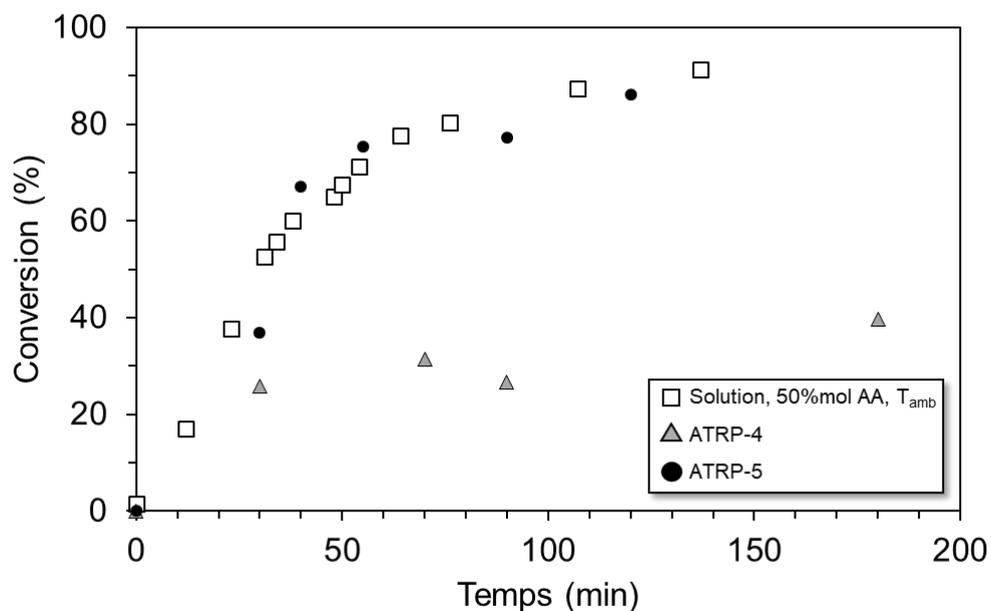


Figure 4. 21 : Cinétique de conversion du système ATRP en solution à température ambiante 25°C avec un rapport AA/CuBr<sub>2</sub> de 50%mol (carré vide), en émulsion à température ambiante 25°C avec 1000%mol AA/CuBr<sub>2</sub> (triangle gris), en émulsion à 50°C avec 1000%mol AA/CuBr<sub>2</sub> (cercle noir).

Concernant l'agrégation des gouttes, une agitation par roue mobile a été utilisée pour empêcher les contacts permanents entre les gouttes pendant la polymérisation (Figure 4. 22).

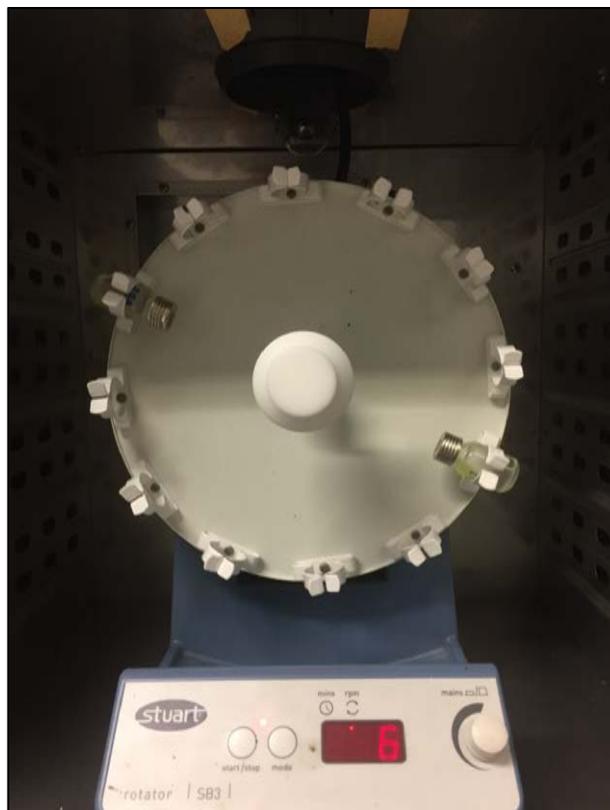


Figure 4. 22 : Agitation rotative des émulsions inverses à l'aide d'une roue.

En comparaison avec la polymérisation radicalaire amorcée par le KPS, qui avait atteint 80% de conversion en 6 h, la polymérisation par ATRP après optimisation permet d'atteindre des conversions similaires en seulement 2 h (ATRP-5, plus de 80% de conversion en 2 h).

D'un point de vue colloïdal, les émulsions sont stables vis-à-vis du chauffage et de la conversion du macromonomère en polymère, grâce à l'utilisation d'une agitation rotative qui a permis d'empêcher la production d'un coagulum (Figure 4. 23). Les diamètres des gouttes ont été conservés avant et après polymérisation, avec un diamètre moyen de  $328 \pm 68 \mu\text{m}$  avant polymérisation et de  $332 \pm 91$  après polymérisation.

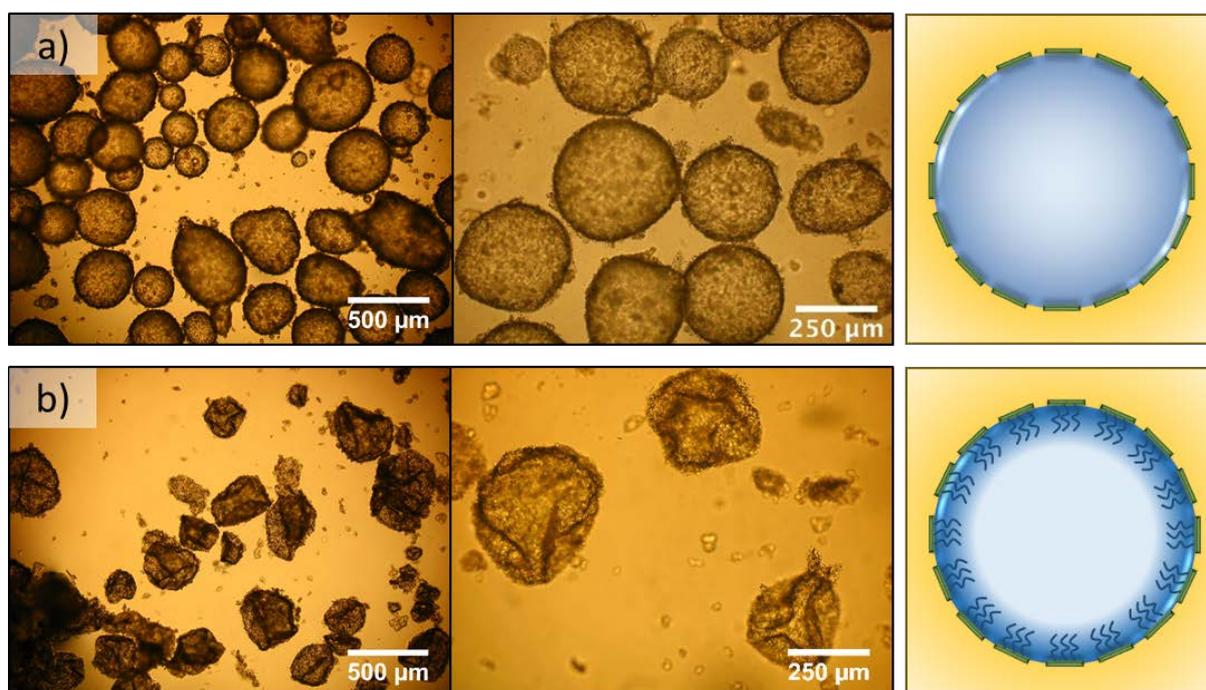


Figure 4. 23 : Emulsions inverses du système SI-ATRP diluées dans le MIP a) avant et b) après polymérisation.

#### 4.4 Etude de la morphologie des émulsions polymérisées

La majeure différence entre les deux voies de polymérisation réside dans le site d'amorçage. Dans le cas de la polymérisation radicalaire amorcée par KPS, la polymérisation est amorcée à l'intérieur des gouttes, alors que dans le cas de la SI-ATRP, les chaînes croissent à partir de l'écorce de NCCBr. Par conséquent il est attendu que les morphologies des particules polymères résultantes diffèrent. Par observation au microscope optique, on observe déjà une différence entre les deux systèmes (Figure 4. 9 et Figure 4. 23 b). En effet, les émulsions polymérisées par voie radicalaire non contrôlée ont conservé leur forme sphérique après polymérisation, alors que dans le cas de la voie SI-ATRP, bien que sphériques au départ, les émulsions se sont effondrées dans le MIP après polymérisation. Cette observation semble indiquer que la phase interne n'est pas entièrement remplie et s'est partiellement vidée. Ce comportement peut être expliqué par une perte partielle d'eau par évaporation pendant la polymérisation conduite à 50°C. Une étude complémentaire par MEB a été conduite afin d'étudier cette différence de morphologie (Figure 4. 24). Tous les objets, indépendamment de la voie de polymérisation ou des choix de formulation possèdent une écorce dense de NCCBr à leur surface.

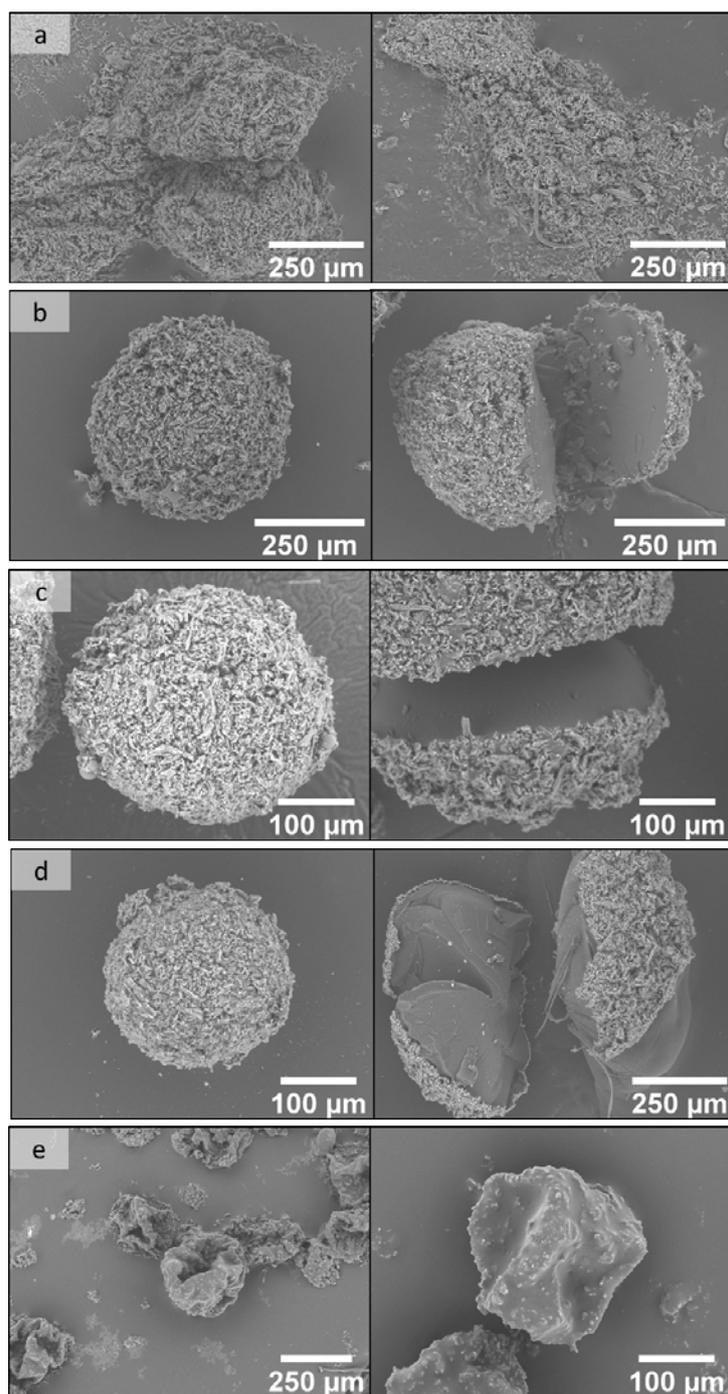


Figure 4. 24 : Emulsions polymérisées obtenues par voie radicalaire avec a) 10%*m* d'OEGMA, b) 20%*m* d'OEGMA, c) 40%*m* d'OEGMA, d) 40%*m* (OEGMA, TEGDA 15%*mol*) et par SI-ATRP avec e) 40%*m* d'OEGMA.

Concernant la voie radicalaire non contrôlée, les échantillons avec la plus faible concentration en OEGMA (10%*m*), qui présentaient une structure sphérique en solution avant et après polymérisation, se sont effondrés sous l'effet du vide poussé de la chambre du MEB ( $10^{-5}$  Pa). Ce comportement est probablement dû à la très faible densité en polymère de la goutte, puisque seuls 70% des 10%*m* de monomère ont été convertis en polymère. Lorsque la concentration en monomère est augmentée, les émulsions

polymérisées ne s'effondrent plus sous l'effet du vide. Des coupes des particules polymères ont été réalisées manuellement afin d'inspecter l'intérieur des objets obtenus, et ont révélé un cœur polymère plein. En effet, même si le macromonomère ne représentait que 40% de la phase dispersée, l'OEGMA qui est un macromonomère fortement hydrophile est capable d'occuper tout le volume de la goutte, ne laissant pas de vide visible dans le cœur de la particule polymère. A l'opposé, les émulsions polymérisées par SI-ATRP montrent une morphologie de bille creuse, avec une écorce solide composée de NCC-poly(OEGMA)-Br. Cette morphologie avait déjà été observée par Zhang *et al.* qui avaient étudié la formation de billes creuses en utilisant des émulsions inverses de Pickering stabilisées par des NCC comme gabarit<sup>15</sup>. Leur équipe avait polymérisé du NIPAM dans des émulsions inverses E/H par voie radicalaire et généré ainsi des capsules creuses en tirant parti de la LCST du polyNIPAM et de son insolubilité dans l'eau à la température de travail (70°C). Le polyNIPAM migrerait alors à l'interface huile/eau où il était réticulé avec du MbA, générant une capsule vide. Notre stratégie mène à des morphologies finales similaires, cependant elle reste indépendante des propriétés du couple monomère/polymère choisi et crée de plus un lien covalent entre le polymère et l'écorce de NCCBr. Ce dernier point peut être un atout significatif pour combiner les propriétés du polymère et des particules stabilisantes, pour former une unique coque protectrice.

#### 4.5 Propriétés mécaniques des émulsions polymérisées

L'étude des billes pleines obtenues par polymérisation radicalaire a été étendue à la détermination de leurs propriétés mécaniques et de l'influence de la formulation (présence de réticulant, nombre de couches de NCCBr) sur ces propriétés. Les différentes billes polymères synthétisées ont été soumises à des cycles de compression-relaxation à l'aide d'un rhéomètre utilisé en force normale, couplé à un équipement maison décrit dans le chapitre 2. Différentes émulsions ont été formulées et polymérisées selon le procédé décrit en section 4.2 (polymérisation radicalaire). Différents paramètres de formulation ont été envisagés afin d'en étudier leur impact sur les propriétés mécaniques (Figure 4. 25, Tableau 4. 3).

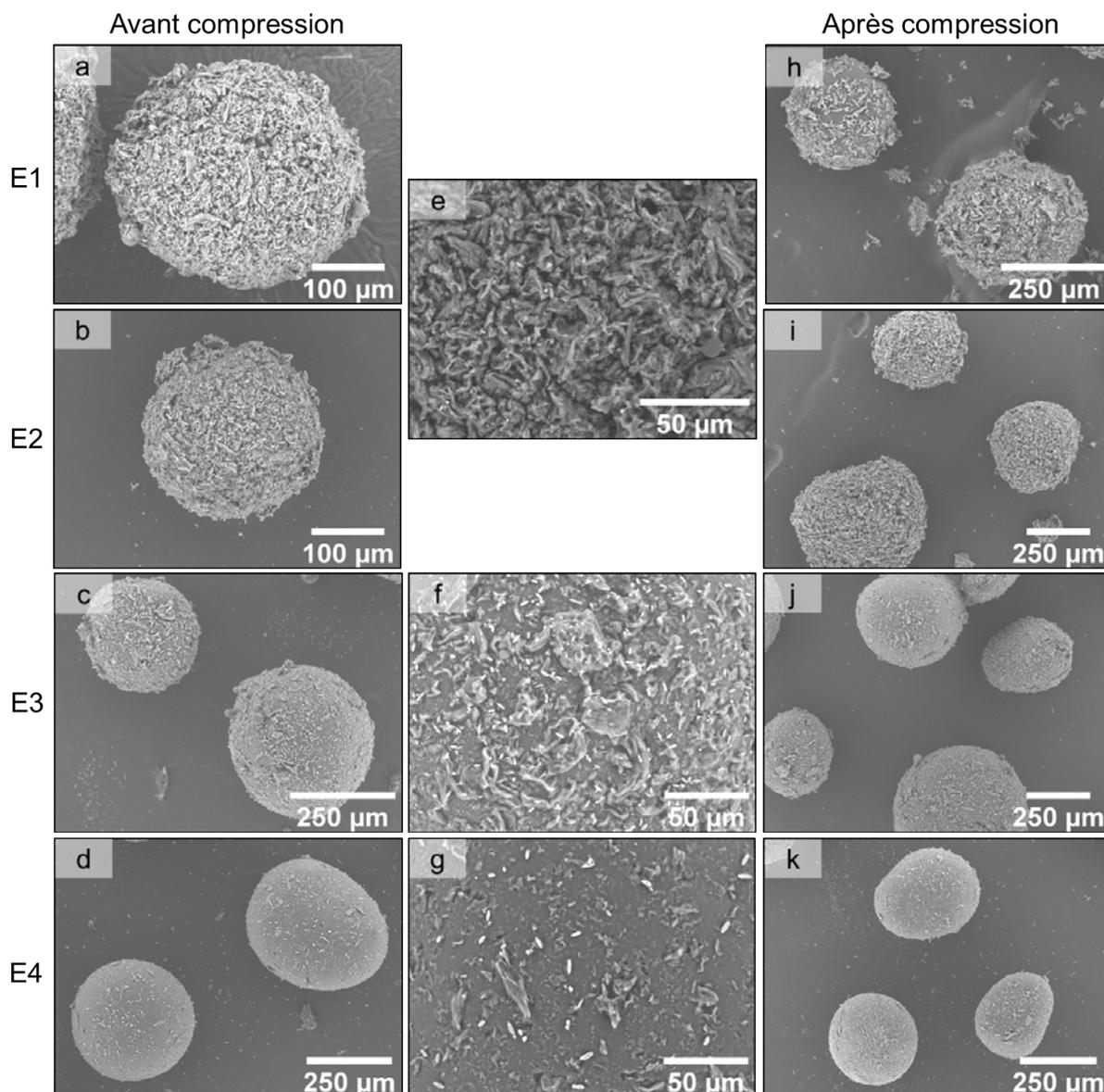


Figure 4. 25 : Particules polymère avec différentes compositions en macromonomère et en NCCBr. a, e, h) avec de l'OEGMA seul et 41 couches de NCCBr<sub>90%</sub>. b, e, i) avec de l'OEGMA et du TEGDA et 41 couches de NCCBr<sub>90%</sub>. c, f, j) avec de l'OEGMA et du TEGDA et 15 couches de NCCBr<sub>80%</sub>. d, g, k) avec de l'OEGMA et du TEGDA et 6 couches de NCCBr<sub>80%\_B</sub>. Les clichés e, f, et g représentent une vue rapprochée de la surface des particules, avant compression.

	E1	E2	E3	E4
<b>Macromonomère/ réticulant</b>	OEGMA (40% <i>m</i> )	OEGMA; TEGDA (35% <i>m</i> ; 5% <i>m</i> )		
<b>Lot de NCCBr</b>	NCCBr <sub>90%</sub>		NCCBr <sub>80%</sub>	NCCBr <sub>80%_B</sub>
<b>Nombre de couches de NCCBr</b>	41		15	6
<b>D<sub>3,2</sub> (μm)</b>	584 ± 176	542 ± 113	462 ± 102	461 ± 100

Tableau 4. 3 : Caractéristiques des différentes émulsions polymérisées.

#### 4.5.1 Etude préliminaire de la compression

Avant de pouvoir comprimer nos échantillons, des tests de fiabilité de la mesure ont été réalisés. Des profils de compression de notre dispositif maison à vide ont été tracés et comparés à des profils obtenus sur une machine de force (MF) (Figure 4. 26). Ce test nous a permis de vérifier que la compression du dispositif seul s'apparentait bien à un solide indéformable et donc que le dispositif était suffisamment rigide pour ne pas se déformer sous l'effet de la compression appliquée par le rhéomètre. La comparaison entre les résultats obtenus avec le rhéomètre et la MF nous ont permis de valider la fiabilité de l'appareil. Ainsi, aucun biais n'a été induit ni par le dispositif ni par le rhéomètre.

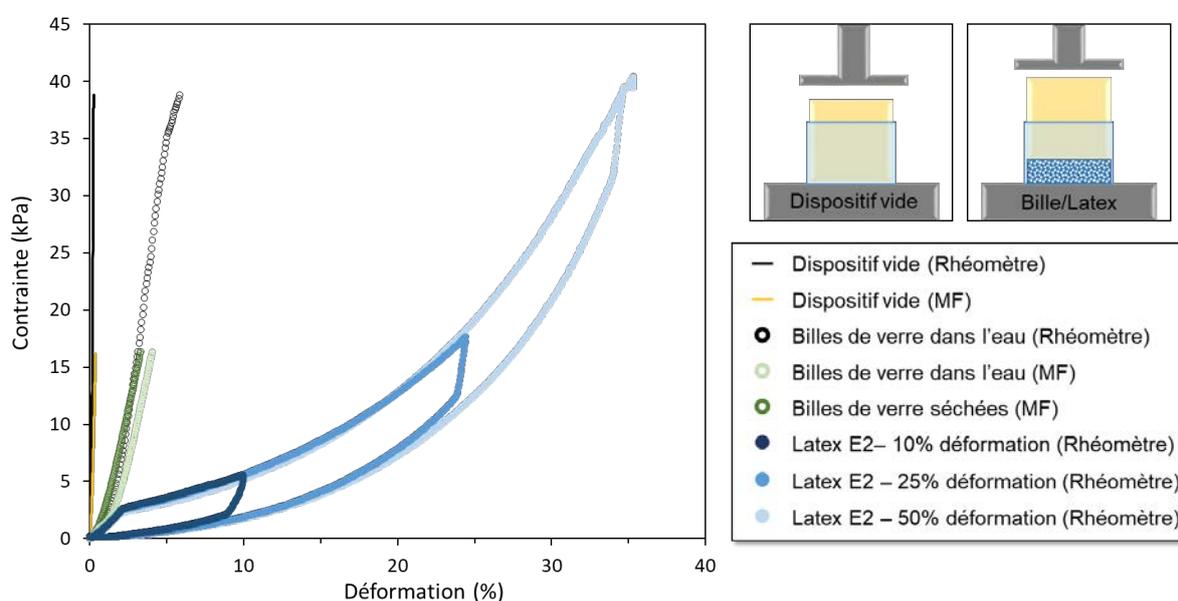


Figure 4. 26 : Détermination de la fiabilité de la mesure couplée entre le rhéomètre et le dispositif de compression. Courbes contrainte-déformation obtenues pour le dispositif vide en utilisant le rhéomètre ou la machine de force (trait plein). Courbe contrainte-déformation pour des billes de verres commerciales micrométriques en utilisant le dispositif de compression (ronds vides). Courbes de compression-relaxation typiques pour un échantillon de nos billes polymères (points bleus).

Les billes polymères diluées dans du MIP ont été introduites dans le dispositif de compression et soumises à un premier cycle de compression-relaxation. Une déformation maximale de 10% est systématiquement appliquée et la force normale est enregistrée tous les micromètres. La « distance » représente l'écart entre le bas du piston et le fond du dispositif de compression. Elle est donc nulle lorsque les deux pièces s'emboîtent parfaitement.

Ces premiers cycles de compression-relaxation ont pour but de réarranger l'empilement des billes par roulement et glissement jusqu'à atteindre un état stationnaire<sup>23</sup> (Figure 4. 27, Figure 4. 28).

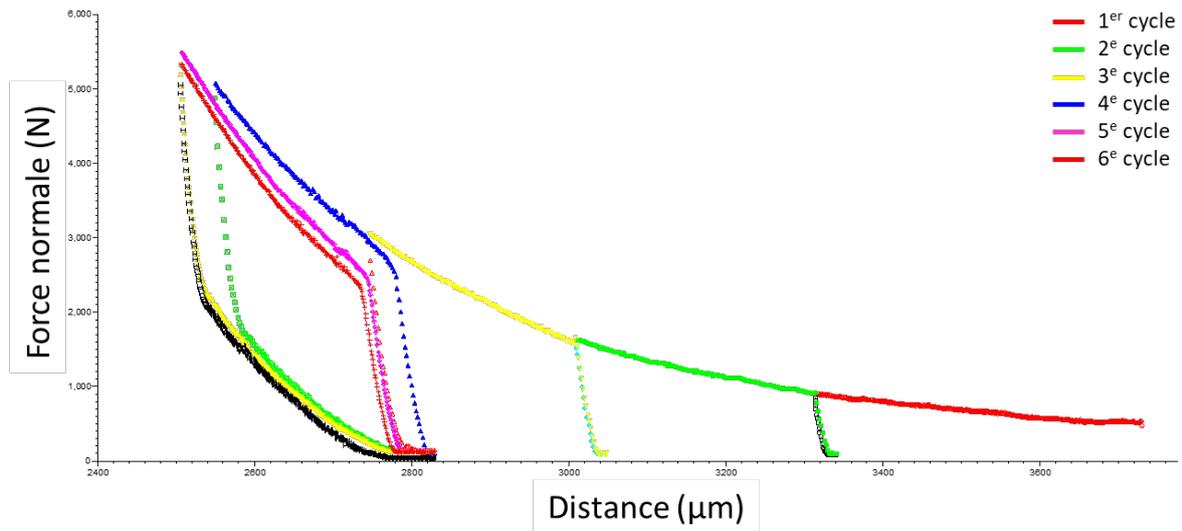


Figure 4. 27 : Premiers cycles de compression-relaxation responsables du réarrangement des billes jusqu'à atteindre un état stationnaire.

Les courbes de compression-relaxation adoptent deux comportements distincts. Dans un premier temps, lorsque le piston est éloigné du fond de la cuve, la déformation est dite permanente puisque l'échantillon ne revient pas à sa hauteur initiale (cycles 1-3, Figure 4. 27). Dans un deuxième temps, lorsque l'écart entre le piston et le fond de la cuve diminue, la déformation devient élastique et cela se traduit par la superposition de deux cycles consécutifs de compression-relaxation (cycles 5-6, Figure 4. 27). L'association de ces deux comportements est révélateur d'un réarrangement des billes en un empilement uniforme et davantage compact, comme l'ont montré Brzesowsky *et al.* pour un empilement de grains de sable<sup>23</sup> (courbe grise, Figure 4. 28).

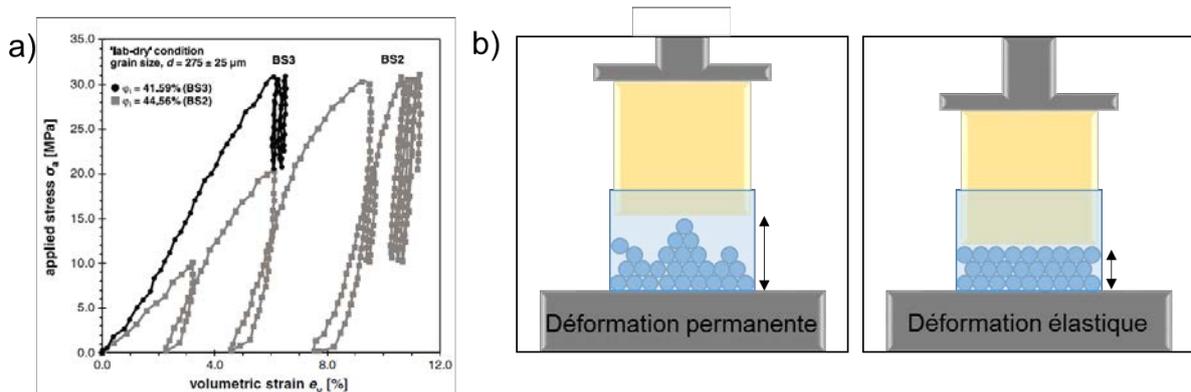


Figure 4. 28 : a) Réarrangement de grains de sable par compression, jusqu'à atteindre un état stationnaire. Extrait de <sup>23</sup>. b) Schéma explicatif du réarrangement des billes au fur et à mesure de la compression. La double flèche noire représente la valeur de la « Distance ».

La capacité de l'échantillon à atteindre un état stationnaire est révélateur de sa nature solide. En effet, une émulsion liquide non polymérisée subissant le même cycle de compression-relaxation ne répond pas de la même façon à la déformation exercée. Cet

échantillon n'atteint pas d'état d'équilibre puisque les gouttes sont détruites par la compression (l'huile et l'eau passent à travers les pores du filtre du piston). Cela se traduit par une courbe Force normale-distance qui atteint la valeur de 0 de distance, sans superposition de deux cycles consécutifs de compression-relaxation (Figure 4. 29 a). La destruction de l'émulsion est visible macroscopiquement avec deux phases demixées dans la partie supérieure du piston (Figure 4. 29 b), mais reste toutefois caractéristique d'une émulsion de Pickering, par le résidu solide qui reste dans la partie inférieure du piston (Figure 4. 29 c). Ce résidu est composé d'agrégats de NCCBr et de quelques gouttes dont le diamètre moyen était suffisamment faible et dont la rigidité de l'interface était suffisante pour ne pas être déstabilisées (Figure 4. 29 d).

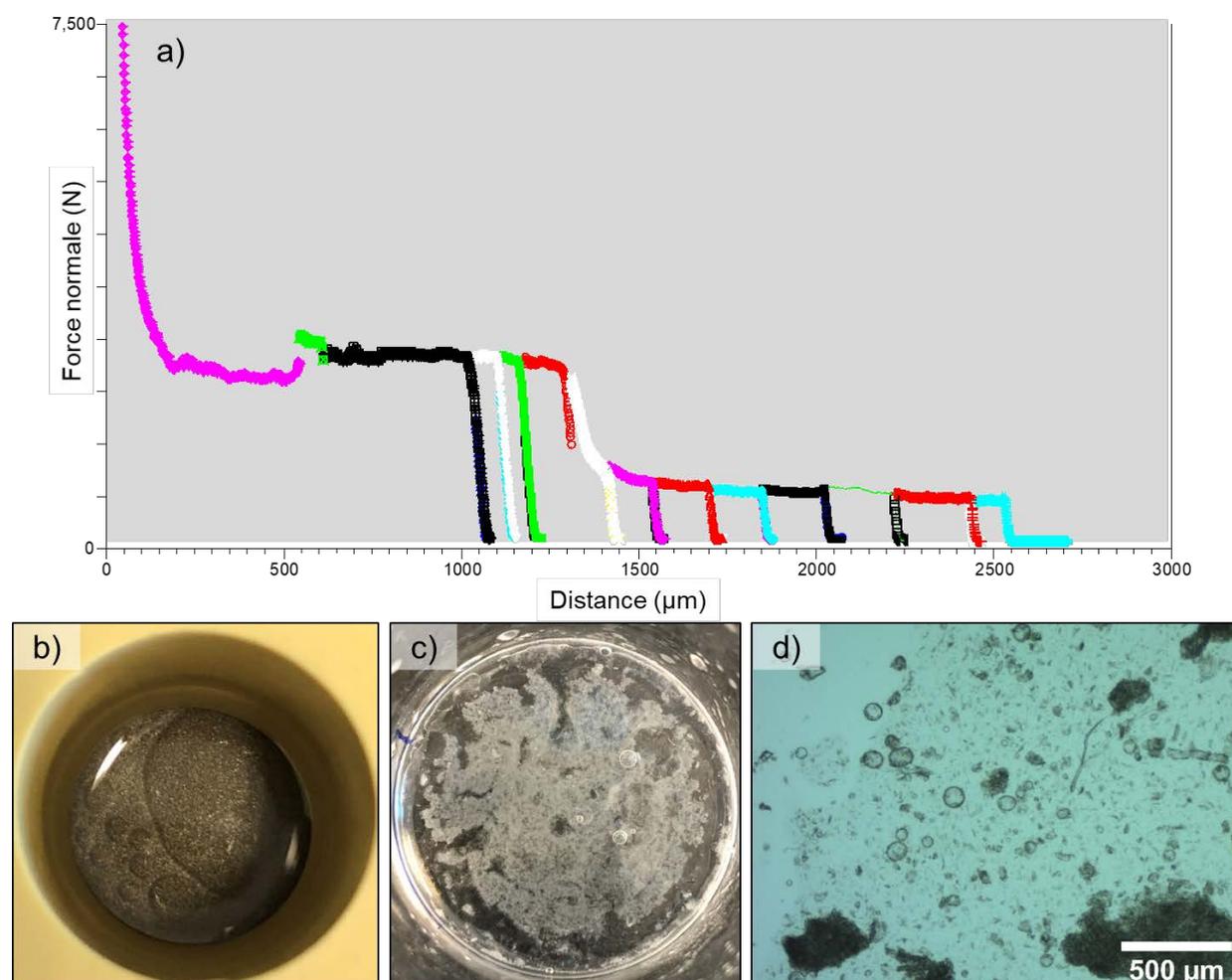


Figure 4. 29 : a) Courbe de compression de l'émulsion non polymérisée. Emulsion non polymérisée après compression. b) partie de l'émulsion passée à l'intérieur du piston par le filtre, c) partie de l'émulsion restée dans la cuve du dispositif sous le piston, d) partie décrite en c) redispersée dans du MIP et observée au microscope optique.

Dans la suite de l'étude les courbes de compression-relaxation seront exprimées en terme de contrainte-déformation, la contrainte et la déformation ayant été calculées comme suit :

$$\text{contrainte} = \frac{\text{Force normale}}{\text{Surface de contact}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$\text{déformation}(x)(\%) = \frac{\text{Distance}(0) - \text{Distance}(x)}{\text{Distance}(0)} \times 100 \quad \text{Eq. 4.5}$$

La surface de contact est la surface du disque de diamètre 39,7 mm (hypothèse de parallélisme parfait), la distance(0) est la distance maximale pour laquelle le système est à l'équilibre stationnaire.

#### 4.5.2 Influence de la réticulation

Des émulsions contenant de l'OEGMA (E1, Figure 4. 25) ou de l'OEGMA et du TEGDA (E2, Figure 4. 25) ont été formulées et polymérisées afin d'évaluer l'influence de la réticulation. L'observation au MEB avant compression a montré que les émulsions polymérisées s'apparentaient à des billes sphériques couvertes densément de NCCBr (Figure 4. 25 a, b, e). Concernant la compression, une fois les billes réarrangées, selon le procédé décrit précédemment, des déformations maximales de 10, 25 et 50% ont été appliquées successivement aux échantillons. Les courbes contrainte-déformation résultantes ont été tracées en Figure 4. 30.

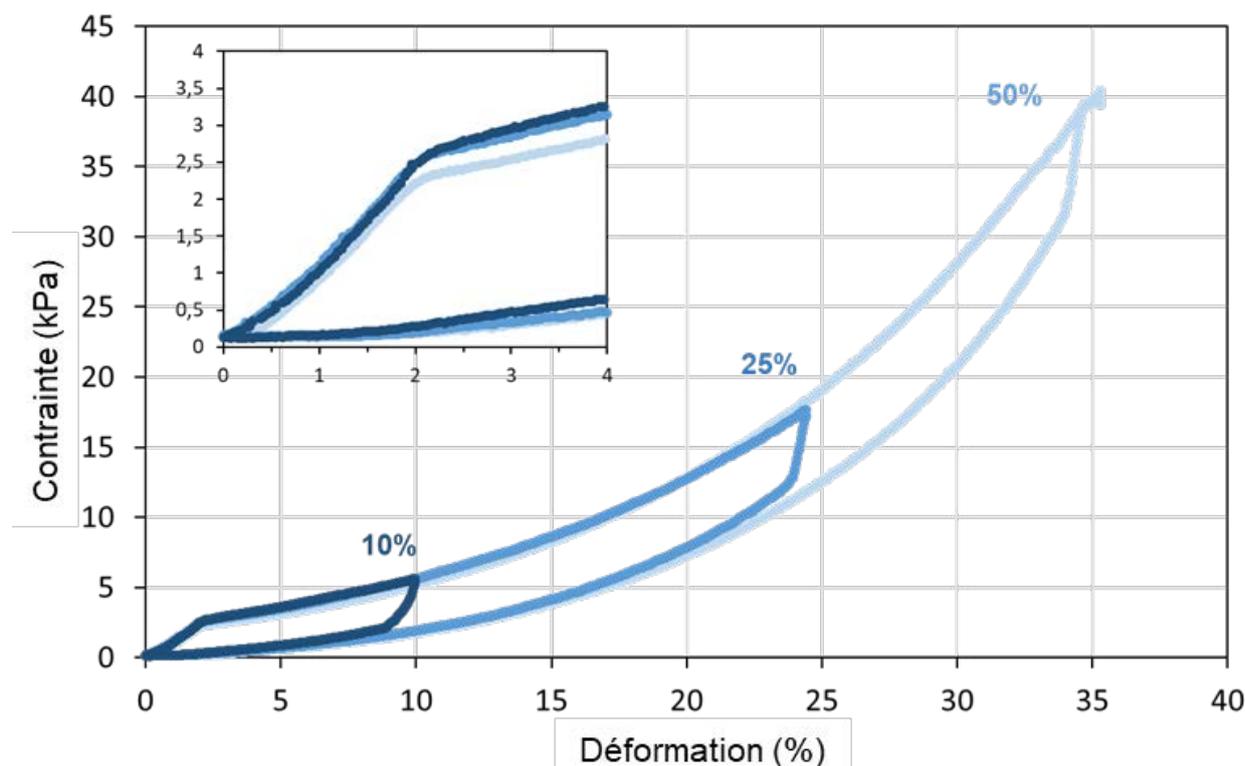


Figure 4. 30 : Courbes de contrainte-déformation à différentes déformations imposées pour E2.

Différents domaines peuvent être distingués sur la courbe. Tout d'abord, un domaine élastique linéaire, suivi d'une déformation plastique et enfin d'une densification. En contraste avec des solides usuels, aucun plateau ne peut être observé<sup>24</sup> (Figure 4. 31 a),

et des ressemblances avec des « courbes en J » peuvent être notées, courbes caractéristiques de biomatériaux comme des tissus mous ou des hydrogels<sup>25,26</sup> (Figure 4. 31 b).

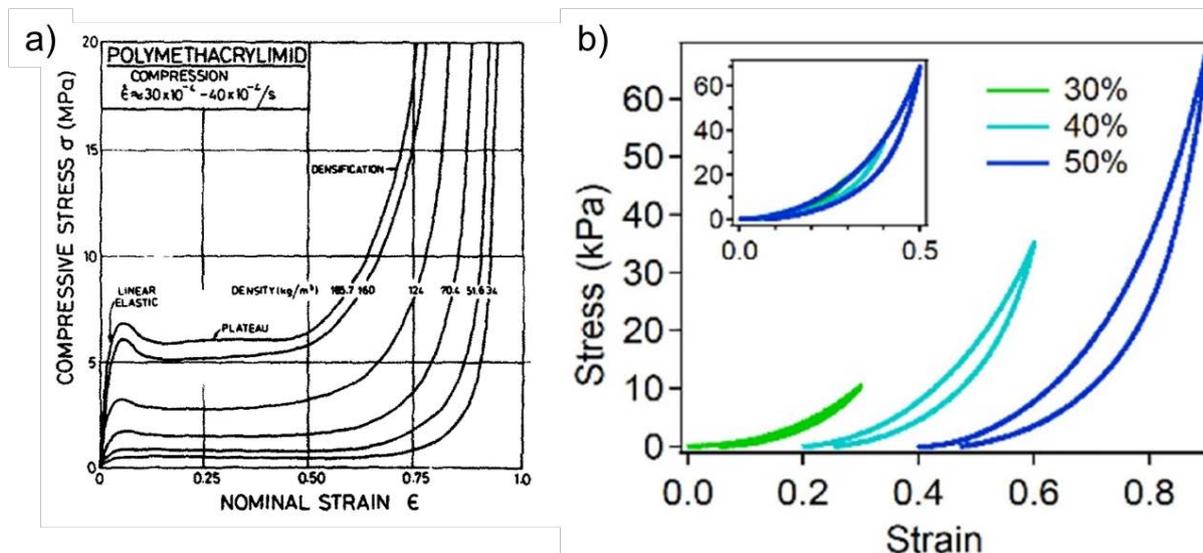


Figure 4. 31 : Exemples de courbes contrainte-déformation pour a) un solide rigide, mousse de polyméthacrylimide, extrait de <sup>24</sup>, b) un hydrogel d'acide hyaluronique métacrylate, extrait de <sup>25</sup>.

Une autre caractéristique intéressante que l'on peut tirer de ces courbes est l'absence de rupture, même pour des déformations élevées (jusqu'à 40% de déformation, soit l'équivalent d'une contrainte imposée de 40 kPa) et la réversibilité totale de la déformation imposée. Cela montre que les billes polymères synthétisées se comportent comme des petites éponges, comme il avait déjà été observé dans le travail de Stasse *et al.* pour des systèmes semblables sans écorce de particules<sup>20</sup>. Cette déduction est confirmée par observation au MEB des billes après compression qui ne montrent aucun signe de rupture (Figure 4. 25 h, i). La même observation est faite pour le système avec réticulant, montrant ainsi que l'ajout du TEGDA n'influe pas sur le comportement éponge des billes. Les modules de compression ont été extraits de la pente du domaine élastique linéaire afin de quantifier les propriétés mécaniques des objets (Figure 4. 32). Ces données montrent que l'ajout d'un réticulant a fortement contribué à améliorer les propriétés mécaniques des billes d'un facteur 4,5, de 27 à 124 kPa. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que pour d'autres particules de polymères organiques, dont les modules de compression varient entre la dizaine de kPa et quelques MPa<sup>27-29</sup>. Cependant, la comparaison n'est pas immédiate puisque la plupart des études considèrent la compression d'une bille unique et non d'un empilement comme dans notre étude ; de plus, les polymères ou procédés de compression ne sont pas toujours les mêmes. Pour une

comparaison plus directe, un empilement de billes de verre micrométrique a été comprimé à l'aide du même dispositif. Un module de compression de 900 kPa a pu être mesuré (Figure 4. 26), montrant ainsi la grande différence avec nos billes d'OEGMA(-co-TEGDA) qui se comportent bien comme des objets mous et déformables.

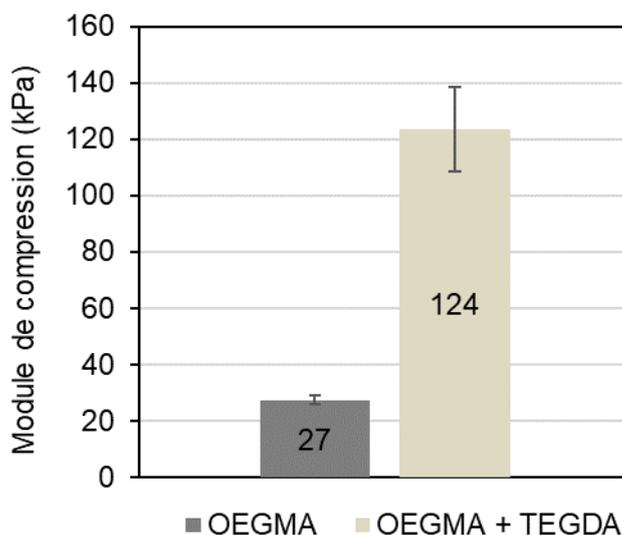


Figure 4. 32 : Influence de la réticulation sur le module de compression des particules polymère.

#### 4.5.3 Influence du nombre de couches de NCCBr

Comme il a été montré, le nombre de couches de NCCBr autour d'une goutte d'émulsion peut être modulé en adaptant le procédé de lavage des NCCBr avant la lyophilisation. Ainsi, trois échantillons de NCCBr ont été préparés afin de disposer de trois taux de couverture différents (Tableau 4. 1). Les émulsions E2, E3 et E4 ont ainsi été formulées avec respectivement les NCCBr<sub>90%</sub>, les NCCBr<sub>80%</sub> et les NCCBr<sub>80%\_B</sub>, correspondant à 41, 15 et 6 couches de NCCBr à leur surface (taux de couverture déterminé par l'Equation 3.2). L'observation au MEB de la surface des gouttes polymérisées montre clairement la différence de taux de couverture entre les différents échantillons (Figure 4. 25 e-g), la rugosité de surface diminuant avec la diminution du nombre de couches de NCCBr, les nanoparticules étant initialement moins agrégées.

L'impact du nombre de couches de NCCBr sur les propriétés mécaniques a été déterminé par compression, comme précédemment. Les échantillons E2 à E4 ont été soumis à plusieurs cycles de compression-relaxation jusqu'à atteindre un état stationnaire, puis à des compressions avec déformation maximale imposée à 10, 25 et 50%. Comme il avait été observé pour l'échantillon E2 avec 41 couches de NCCBr, aucune rupture ou déformation non récupérable des particules polymères n'a été observée (Figure 4. 25 i-k, Figure 4. 33).

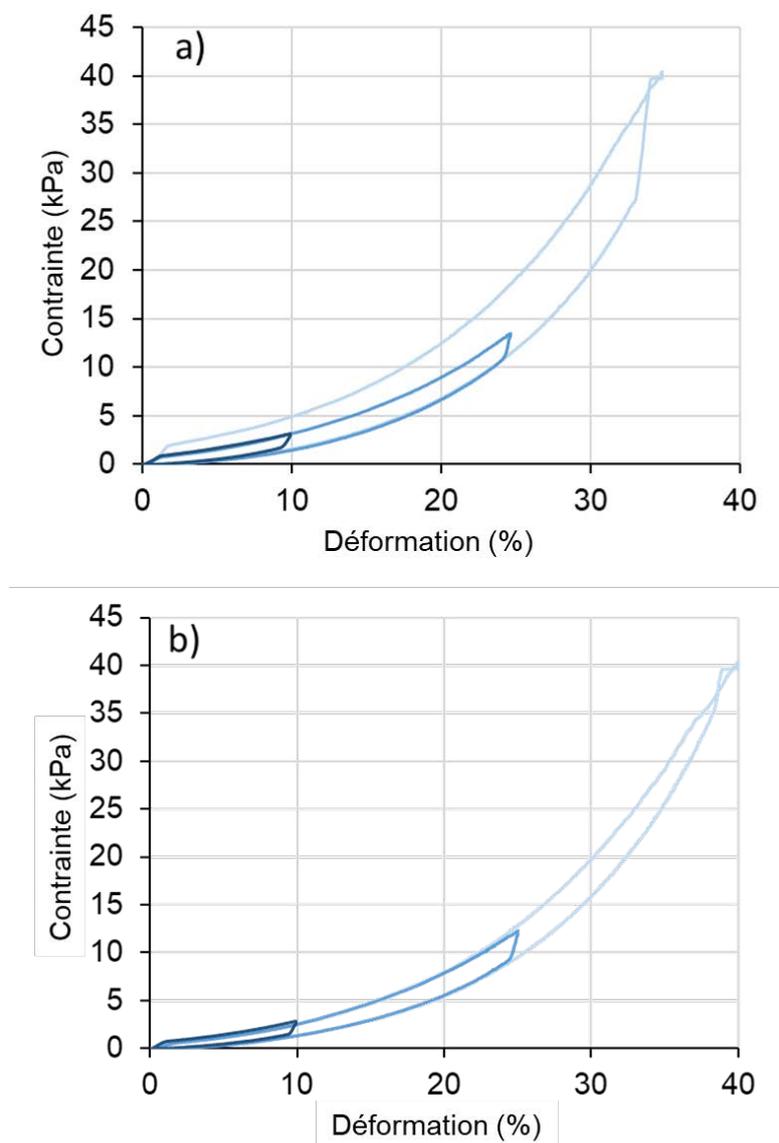


Figure 4. 33 : Courbes contrainte-déformation pour les émulsions a) E3 avec 15 couches de NCCBr<sub>80%</sub> et b) E4 avec 6 couches de NCCBr<sub>80%\_B</sub> pour 10%, 25% ou 50% de déformation. Un exemple pour chaque formulation est proposé.

Indépendamment du nombre de couches de NCCBr, les particules polymères sont résistantes et ont pu subir jusqu'à 40% de déformation. Les modules de compression extraits des domaines élastiques linéaires des courbes ont été reportés sur le graphique en Figure 4. 34, montrant une augmentation du module de compression avec le nombre de couches, de 56 à 124 kPa. La différence entre les échantillon E3 et E4, avec respectivement 15 et 6 couches, est moins facilement discernable. Cela peut s'expliquer par un possible effet seuil, pour lequel un nombre de couche minimal serait nécessaire pour induire une amélioration significative des propriétés mécaniques. Ou bien, il peut être supposé que l'écart entre 6 et 15 couches n'est pas suffisamment significatif pour voir

une différence sensible (en tenant compte des écarts-types) dans les modules de compression.

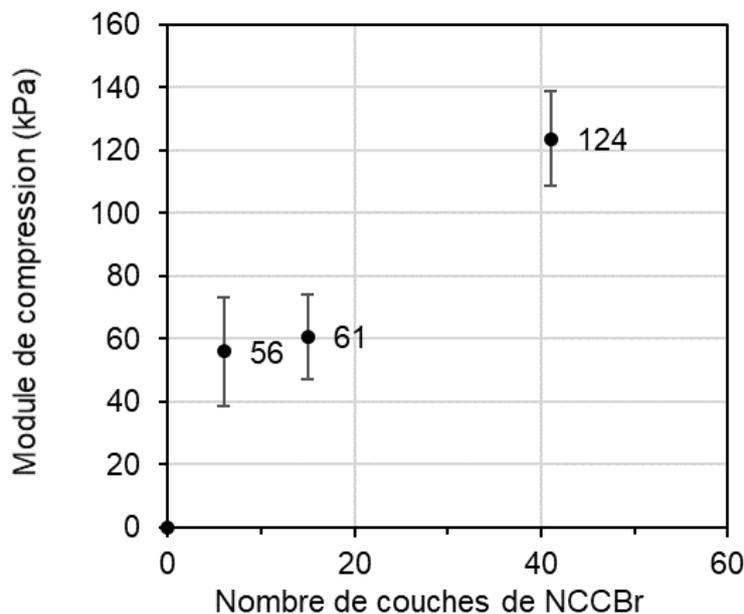


Figure 4. 34 : Influence du nombre de couches de NCCBr sur le module de compression des particules polymère.

Finalement, selon les paramètres de formulation choisis, les propriétés mécaniques des particules polymère peuvent être modulées, de particules molles et déformables avec l'OEGMA seul couplé à une faible couverture en NCCBr, jusqu'à des particules plus rigides mais toujours déformables en ajoutant le TEGDA en tant que réticulant et en augmentant le taux de couverture des gouttes.

#### 4.6 Conclusion du chapitre

Nous avons pu mettre en évidence que les NCCBr pouvaient être utilisés pour la stabilisation d'émulsions inverses d'OEGMA<sub>360</sub> et que ces émulsions pouvaient être polymérisées. L'OEGMA<sub>360</sub> présent en phase aqueuse a pu être polymérisé par polymérisation radicalaire non contrôlée et par ATRP, sans déstabilisation de l'émulsion, produisant des particules polymères avec deux morphologies distinctes. Les deux voies de polymérisation présentent de nombreux avantages, comme des temps de réactions courts (quelques heures) et des taux de conversion élevés (jusqu'à 90% de conversion). La voie radicalaire menée sur l'OEGMA et le TEGDA a permis d'élaborer des billes pleines homogènement remplies de polymère, couvertes de NCCBr et pouvant supporter la pression d'un vide poussé. En terme de propriétés mécaniques, ces objets ont montré des similitudes avec de petites éponges. En effet, les billes ont pu être déformées jusqu'à 40%

par compression, sans montrer de signe de rupture et ont recouvré leur forme initiale après relaxation. D'importants modules de compression de 27 à 124 kPa ont pu être mesurés, d'autant plus importants qu'un réticulant (TEGDA) a été ajouté et que le nombre de couches de NCC adsorbés est élevé. Par ailleurs, la polymérisation radicalaire contrôlée a mené à l'élaboration de capsules creuses, constituées d'une écorce solide de NCC-poly(OEGMA)-Br et ce uniquement en positionnant les sites d'amorçage sur les particules stabilisantes de l'émulsion. Cette stratégie propose une voie simple pour la production de particules polymères aux morphologies originales à partir d'émulsions de monomères hydrophiles stabilisées par des particules organiques d'origine naturelle. Ainsi, l'étape de modification des NCC avec des groupements hydrophobes, nécessaire pour la stabilisation d'émulsions inverses, est véritablement valorisée par l'utilisation de la nouvelle réactivité introduite par les fonctions bromées. La gamme d'objets pouvant être produits par cette voie suscite un intérêt certain pour des applications relatives au vivant, étant donnés leur grande stabilité, leur innocuité et leur propriétés mécaniques similaires à celles des tissus mous.

## Références

- (1) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals. *Langmuir* **2011**, *27* (12), 7471–7479. <https://doi.org/10.1021/la200971f>.
- (2) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Cathala, B.; Capron, I. Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 267–275.
- (3) Kalashnikova, I.; Bizot, H.; Bertoncini, P.; Cathala, B.; Capron, I. Cellulosic Nanorods of Various Aspect Ratios for Oil in Water Pickering Emulsions. *Soft Matter* **2013**, *9*, 952–959. <https://doi.org/10.1039/c2sm26472b>.
- (4) Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V. Synthesis of Surfactant-Free Micro- and Nanolatexes from Pickering Emulsions Stabilized by Acetylated Cellulose Nanocrystals. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (39), 6064–6072. <https://doi.org/10.1039/c7py01203a>.
- (5) Kedzior, S. A.; Marway, H. S.; Cranston, E. D. Tailoring Cellulose Nanocrystal and Surfactant Behavior in Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 46. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00516>.
- (6) Buffiere, J.; Balogh-Michels, Z.; Borrega, M.; Geiger, T.; Zimmermann, T.; Sixta, H. The Chemical-Free Production of Nanocelluloses from Microcrystalline Cellulose and Their Use as Pickering Emulsion Stabilizer. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *178* (September), 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.028>.
- (7) Fujisawa, S.; Togawa, E.; Kuroda, K. Nanocellulose-Stabilized Pickering Emulsions and Their Applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2017**, *18* (1), 959–971. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1401423>.
- (8) Kedzior, S. A.; Dubé, M. A.; Cranston, E. D. Cellulose Nanocrystals and Methyl Cellulose as Costabilizers for Nanocomposite Latexes with Double Morphology. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (11), 10509–10517. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02510>.
- (9) Werner, A.; Sèbe, G.; Héroguez, V. A New Strategy to Elaborate Polymer Composites via Pickering Emulsion Polymerization of a Wide Range of Monomers. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 5043. <https://doi.org/10.1039/c8py01022f>.
- (10) Liu, L.; Hu, Z.; Sui, X.; Guo, J.; Cranston, E. D.; Mao, Z. Effect of Counterion Choice on the Stability of Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (21), 7169–7180. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01001>.
- (11) Zhang, Y.; Karimkhani, V.; Makowski, B. T.; Samaranayake, G.; Rowan, S. J. Nanoemulsions and Nanolatexes Stabilized by Hydrophobically Functionalized Cellulose Nanocrystals. *Macromolecules* **2017**, *50* (16), 6032–6042. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00982>.
- (12) Hu, Z.; Ballinger, S.; Pelton, R.; Cranston, E. D. Surfactant-Enhanced Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *439*, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.034>.
- (13) Saidane, D.; Perrin, E.; Cherhal, F.; Guellec, F.; Capron, I. Some Modification of Cellulose Nanocrystals for Functional Pickering Emulsions. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2016**, *374*, : 20150139. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0139>.
- (14) Lee, K.-Y.; Blaker, J. J.; Murakami, R.; Heng, J. Y. Y.; Bismarck, A. Phase Behavior of Medium and High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions Stabilized Solely by Hydrophobized Bacterial Cellulose Nanofibrils. **2013**. <https://doi.org/10.1021/la4032514>.
- (15) Zhang, Z.; Cheng, M.; San Gabriel, M.; Albuquerque, Â.; Neto, T.; Da, J.; Bernardes, S.; Berry, R.; Tam, K. C.; Gabriel, M. S.; Teixeira Neto, Â. A.; da Silva Bernardes, J.; Berry, R.; Tam, K. C. Polymeric Hollow Microcapsules (PHM) via Cellulose Nanocrystal Stabilized Pickering Emulsion Polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.107>.
- (16) Zhai, K.; Zhang, F.; Wang, C.; Pei, X.; Tan, Y.; Bai, Y.; Zhang, B.; Wang, Y.; Xu, K.; Wang, P. Synthesis of Millimeter-Sized Hydrogel Beads by Inverse Pickering Polymerization Using Starch-Based Nanoparticles as Emulsifier. *Polym. Adv. Technol.* **2020**, *31* (6), 1321–1329. <https://doi.org/10.1002/pat.4861>.
- (17) Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V. Convenient Synthesis of Hybrid Polymer Materials by AGET-ATRP Polymerization of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals Grafted with Reactive Moieties. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 490. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01482>.
- (18) Stasse, M.; Ribaut, T.; Schmitt, V.; Héroguez, V. Encapsulation of Lipophilic Fragrance by Polymerization of the Intermediate Aqueous Phase of an Oil-in-Water-in-Oil (O/W/O) Double Emulsion. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (30), 4154–4162. <https://doi.org/10.1039/C9PY00528E>.
- (19) Buback, M.; Feldermann, A.; Barner-Kowollik, C.; Lacík, I. Propagation Rate Coefficients of Acrylate-Methacrylate Free-Radical Bulk Copolymerizations. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5439–5448.

- <https://doi.org/10.1021/ma002231w>.
- (20) Stasse, M.; Laurichesse, E.; Vandroux, M.; Ribaut, T.; Héroguez, V.; Schmitt, V. Cross-Linking of Double Oil-in-Water-in-Oil Emulsions: A New Way for Fragrance Encapsulation with Tunable Sustained Release. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *607*, 125448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125448>.
- (21) He, W.; Jiang, H.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Zhu, X. Atom Transfer Radical Polymerization of Hydrophilic Monomers and Its Applications. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (10), 2919. <https://doi.org/10.1039/c3py00122a>.
- (22) Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Gao, H.; Bencherif, S. A.; Perineau, F.; Bohaty, A. K.; Hollinger, J. O.; Matyjaszewski, K. Biotin-, Pyrene-, and GRGDS-Functionalized Polymers and Nanogels via ATRP and End Group Modification. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209* (21), 2179–2193. <https://doi.org/10.1002/macp.200800337>.
- (23) Brzesowsky, R. H.; Spiers, C. J.; Peach, C. J.; Hangx, S. J. T. Time-Independent Compaction Behavior of Quartz Sands. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2014**, *119*, 936–956. <https://doi.org/10.1002/2013JB010444>.
- (24) Maiti, S. K.; Gibson, L. J.; Ashby, M. F. Deformation and Energy Absorption Diagrams for Cellular Solids. *Acta Metall.* **1984**, *32* (11), 1963–1975. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90177-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90177-9).
- (25) Li, L.; Zhang, K.; Wang, T.; Wang, P.; Xue, B.; Cao, Y.; Zhu, L.; Jiang, Q. Biofabrication of a Biomimetic Supramolecular-Polymer Double Network Hydrogel for Cartilage Regeneration. *Mater. Des.* **2020**, *189*, 108492. <https://doi.org/10.1016/j.MATDES.2020.108492>.
- (26) Holzapfel, G. A. Biomechanics of Soft Tissue. *Handb. Mater. Behav. Model.* **2000**, *3*, 1049–1063.
- (27) Dolega, M. E.; Delarue, M.; Ingremeau, F.; Prost, J.; Delon, A.; Cappello, & G. Cell-like Pressure Sensors Reveal Increase of Mechanical Stress towards the Core of Multicellular Spheroids under Compression. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14056. <https://doi.org/10.1038/ncomms14056>.
- (28) Kaygusuz, H.; Güls, G.; Akın Evingür, G.; Pekcan, Ö.; Von Klitzing, R.; Bedia Erim, F. Surfactant and Metal Ion Effects on the Mechanical Properties of Alginate Hydrogels. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *92*, 220–224. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.004>.
- (29) Egholm, R. D.; Christensen, S. F.; Szabo, P. Stress-Strain Behavior in Uniaxial Compression of Polymer Gel Beads. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (3), 3037–3047. <https://doi.org/10.1002/app.24715>.



## Chapitre 5

### Capsules à libération contrôlée



---

H. Dupont, V. Héroguez, V. Schmitt, Elaboration of capsules from Pickering double emulsion polymerization stabilized solely by cellulose nanocrystals, *Carbohydrate Polymers*, 2022, 279, 118997.



<b>Chapitre 5 : Capsules à libération contrôlée</b> .....	<b>155</b>
<b>5.1 Choix des NCCBr</b> .....	<b>159</b>
<b>5.2 Système modèle, OEGMA/TEGDA</b> .....	<b>159</b>
5.2.1 Formulation des émulsions doubles .....	159
i. Mode d'émulsification .....	159
ii. Variation des paramètres de formulation.....	163
5.2.2 Polymérisation des émulsions.....	166
5.2.3 Encapsulation de molécules modèles.....	169
<b>5.3 Capsules à libération contrôlée, étude comparative</b> .....	<b>176</b>
5.3.1 Formulation des émulsions doubles .....	176
i. Système OEGMA/TEGDA.....	176
ii. Système MAM/MbA.....	178
5.3.2 Polymérisation des émulsions doubles .....	179
i. Polymérisation du système OEGMA/TEGDA.....	180
ii. Polymérisation du système MAM/MbA.....	182
5.3.3 Propriétés mécaniques .....	187
5.3.4 Encapsulation et libération.....	190
i. Encapsulation .....	190
a) Encapsulation molécule modèle.....	190
b) Encapsulation d'une espèce active : la curcumine .....	192
ii. Libération sous compression .....	197
<b>5.4 Conclusion du chapitre</b> .....	<b>203</b>



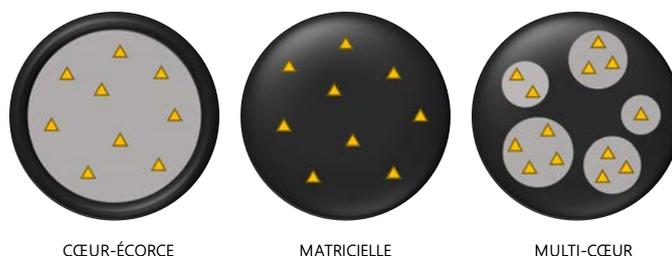
## Chapitre 5 : Capsules à libération contrôlée

### *Avant-propos sur la microencapsulation*

La microencapsulation est une technique qui a depuis longtemps été étudiée et utilisée afin de confiner un milieu par rapport à un autre. Inspirée des organismes cellulaires, la microencapsulation dispose de plusieurs objectifs ; elle permet notamment de protéger le contenu de la microcapsule de l'environnement extérieur mais également de libérer l'actif encapsulé dans le milieu extérieur. A l'image d'une cellule, ces microréservoirs peuvent aussi être utilisés comme milieux de réaction, en tant que microréacteurs. Ces objets permettent également de manipuler et transporter plus facilement leur contenu que s'il était solubilisé ou dispersé directement dans la phase continue.

La microencapsulation a émergé dans les années 50, dans le domaine de l'imprimerie, avec l'invention de papiers autocopiants sans carbone<sup>1</sup>. Des capsules contenant une encre incolore étaient disposées au verso d'un papier enduit d'un agent de révélation. Ainsi, lors de la pression mécanique induite par l'écriture, les capsules libéraient l'encre, qui se révélait, sans salir le recto de la feuille. Aujourd'hui la microencapsulation est une technique toujours investiguée, avec des domaines d'application variés comme la pharmacie<sup>2,3</sup>, la cosmétique<sup>4-6</sup>, l'agroalimentaire<sup>7,8</sup>, l'industrie textile<sup>9</sup> ou l'agrochimie<sup>10,11</sup>, par exemple. De même, les technologies utilisées pour synthétiser ces microcapsules se sont diversifiées.

Les différentes capsules peuvent être globalement classées en deux catégories : les microcapsules (cœur-écorce), et les microsphères (matricielles). Comme hybride entre ces deux types de capsules on retrouve les capsules multi-cœur (Figure 5. 1). Par la suite ne seront décrits que les systèmes de microcapsules ou microsphères obtenus à partir d'émulsions et par usage de monomères ou polymères afin d'établir un plan de comparaison avec notre système.



*Figure 5. 1 : Catégories de capsules selon leur morphologie. Les triangles jaunes symbolisent l'espèce encapsulée. Dans le cas de capsules polymères, la zone noire constitue la phase polymère de la capsule.*

Les émulsions permettent de protéger et de transporter des espèces présentes dans la phase dispersée. L'utilisation d'émulsions simples H/E permet d'encapsuler des molécules hydrophobes alors que l'usage d'émulsions E/H permet d'encapsuler des molécules hydrophiles. Des émulsions plus complexes comme les émulsions doubles peuvent également être utilisées en tant que capsules multi-cœur, pour l'encapsulation de molécules de même affinité que la phase interne, la phase intermédiaire jouant le rôle de barrière, ou pour la co-encapsulation d'actifs de différente affinité. Contrairement aux émulsions simples elles possèdent l'avantage de présenter deux milieux de même affinité pour la phase continue et la phase encapsulée. Les émulsions et en particulier les émulsions simples sont rarement utilisées telles quelles pour l'encapsulation mais leur formulation constitue souvent la première étape pour la formation de microcapsules ou microsphères. La formulation des émulsions est donc souvent couplée à une utilisation des polymères afin d'apporter une dimension solide aux objets<sup>12,13</sup>.

Parmi les capsules obtenues avec des polymères, on retrouve les capsules issues de l'adsorption de chaînes polymères à l'interface par la technique du « *layer-by-layer* » (LbL) ou par adsorption en une étape (Figure 5. 2 a). Il est également possible de faire précipiter un polymère déjà présent dans la phase dispersée, le plus souvent par évaporation du solvant (Figure 5. 2 b). Et enfin, la coacervation peut être utilisée, par déclenchement d'une séparation de phase au sein d'une phase continue à la fois riche en polymère et pauvre en solvant. Cette séparation de phase permet alors la précipitation des chaînes polymères à l'interface (Figure 5. 2 c). Le polymère peut aussi être synthétisé *in-situ*, en formulant l'émulsion en présence des monomères. On peut alors réaliser une polymérisation en émulsion (Figure 5. 2 d) ou une polymérisation en suspension dans le cas où le monomère et l'amorceur sont présents dans la phase dispersée (Figure 5. 2 e). La polycondensation interfaciale peut également être effectuée lorsque les monomères sont présents dans chacune des deux phases (Figure 5. 2 f).

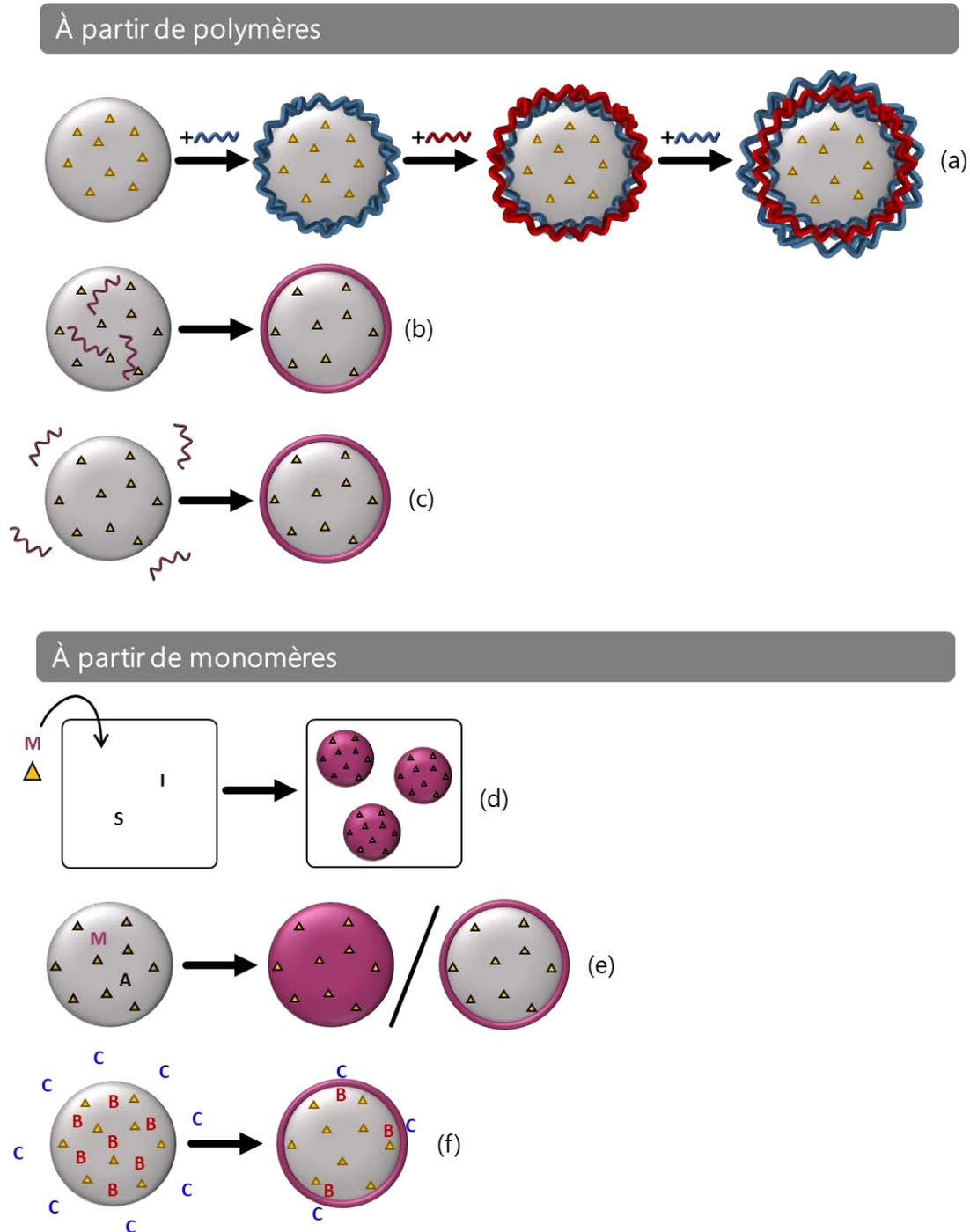


Figure 5.2 : Exemples de capsules constituées de polymère. a) Layer-by-layer, b) précipitation du polymère, c) coacervat. Exemples de capsules obtenues avec des monomères : d) polymérisation en émulsion, e) polymérisation en suspension, f) polycondensation interfaciale. M B C représentent des monomères et S un agent stabilisant. Triangle jaune, espèce encapsulée.

Les systèmes obtenus par utilisation de chaînes polymères présentent cependant certaines limitations. En effet, les techniques de déposition successives comme la technique LbL sont longues et coûteuses en ressources (nombreuses étapes de lavage). La présence des chaînes polymères dans la phase continue contribue également à augmenter de façon importante la viscosité du milieu, ce qui rend difficile leur mise à

l'échelle industrielle. Les systèmes obtenus par polymérisation *in-situ* d'émulsions simples ne nécessitent que la manipulation de monomères, cependant les espèces encapsulées peuvent également être réactives vis-à-vis de la polymérisation, pouvant induire la formation de copolymères ou au contraire inhiber la réaction.

Les capsules multi-cœur obtenues par polymérisation *in-situ* de la phase intermédiaire d'émulsions doubles apparaissent donc comme une solution pertinente, puisqu'elles permettent de travailler avec des monomères localisés dans la phase intermédiaire et ainsi d'isoler la polymérisation de l'espèce encapsulée.

### *Objectifs du chapitre*

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons en particulier aux émulsions de Pickering. Comme décrit en Chapitre 1, la polymérisation d'émulsions doubles de Pickering a déjà été étudiée et décrite dans la littérature, en présence de particules stabilisantes inorganiques et/ou synthétiques<sup>14-18</sup>. Cependant, peu de systèmes d'émulsions doubles de Pickering stabilisées entièrement par des particules organiques d'origine naturelle ont été étudiés. On peut notamment citer les exemples d'émulsions H/E/H obtenues par Cunha *et al.*<sup>19</sup> stabilisées par des NCC, ces systèmes restant maintenus à l'état liquide. La polymérisation d'émulsions doubles n'a, à notre connaissance, été étudiée qu'une seule fois. Il s'agissait d'émulsion E/H/E de méthacrylate de méthyle (MMA) et de divinylbenzène (DVB) stabilisée par des particules de lignine<sup>20</sup> et qui après polymérisation a conduit à la formation de microsphères poreuses pour l'adsorption sélective de  $\lambda$ -cyhalothrin. Cependant, aucune de ces études ne décrit le potentiel des objets formés pour des applications en encapsulation.

Par conséquent, nous proposons d'étudier dans ce chapitre le potentiel des émulsions doubles de Pickering stabilisées uniquement avec des NCC, en tant que capsules polymères pour une utilisation en encapsulation. Basé sur l'étude préliminaire menée et décrite dans le Chapitre 4 sur des émulsions inverses, des émulsions doubles H/E/H seront formulées et leur phase intermédiaire constituée de monomères et réticulants hydrophiles sera polymérisée par polymérisation radicalaire. La capacité à encapsuler des molécules d'intérêt sera testée, ainsi que la capacité à libérer ces actifs dans le milieu extérieur.

## 5.1 Choix des NCCBr

La fonctionnalisation des NCCBr peut être modulée en ajustant le temps de réaction. Plus le temps de réaction est long, plus les fonctions alcool des NCC sont estérifiées et remplacées par des fonctions bromées et donc plus les NCCBr seront hydrophobes. Comme montré dans le Chapitre 3, il est possible de déterminer le taux de modification en fonction du temps de réaction. Afin d'élaborer des émulsions doubles, deux types d'interfaces doivent pouvoir être stabilisées simultanément, une interface H/E nécessitant des NCCBr hydrophiles et une interface E/H nécessitant des NCCBr hydrophobes. Il est donc nécessaire de choisir de façon adéquate ces deux lots de NCCBr. Comme vu en Chapitre 3, il a été remarqué qu'une modification de comportement s'opérait à partir de 50% de modification, taux de modification à partir duquel les NCCBr ne sont plus dispersables dans l'eau et par conséquent ne sont plus à même de stabiliser des émulsions directes, d'après la loi de Finkle<sup>21</sup>. Ainsi les deux lots de NCCBr seront choisis de sorte à avoir un taux de modification TSS<50% pour les NCCBr hydrophiles et TSS>50% pour les NCCBr hydrophobes, afin d'avoir une affinité préférentielle marquée pour une seule des deux phases et de s'affranchir de la zone d'indétermination autour de 50%.

Les deux lots de travail seront les NCCBr<sub>20%</sub> et les NCCBr<sub>90%</sub>, dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 5. 1.

<b>Caractéristiques</b>	<b>NCCBr<sub>20%</sub></b>	<b>NCCBr<sub>90%</sub></b>
<b>Temps de réaction (h)</b>	3	41
<b>%m de brome</b>	4,4	22,0
<b>TSS (%)</b>	18	89
<b>Angle de contact avec l'eau et l'air déterminé en Chap. 3 (°)</b>	35 ± 3	76 ± 2

Tableau 5. 1 : Caractéristiques des NCCBr pour la stabilisation d'émulsions doubles.

## 5.2 Système modèle, OEGMA/TEGDA

### 5.2.1 Formulation des émulsions doubles

#### *i. Mode d'émulsification*

En se basant sur les connaissances acquises sur la formulation d'émulsions doubles MIP/eau/MIP stabilisées par des NCCBr à l'aide des NCCBr<sub>20%</sub> et des NCCBr<sub>90%</sub> (Chapitre 3), des émulsions doubles plus complexes ont été formulées, en ajoutant l'OEGMA à la phase aqueuse. Suivant les optimisations de formulation des émulsions inverses réalisées dans le Chapitre 4, une proportion en OEGMA dans la phase aqueuse entre 10%<sub>m</sub> et

40%*m* a été choisie, ainsi que l'ajout éventuel d'un réticulant TEGDA à hauteur de 5%*m*. Les émulsions directes ont été formulées à des rapports H/E de 25/75<sub>v/v</sub> ou 50/50<sub>v/v</sub>, ce qui permettra par la suite de faire varier la concentration de gouttelettes dans les globules.

Des émulsions directes ont été stabilisées à l'aide des NCCBr<sub>20%</sub>, avec une concentration en particules entre 5 et 25 g/L par rapport au MIP. La relation entre l'inverse du diamètre des gouttes et la concentration en NCCBr<sub>20%</sub> a pu être tracée en Figure 5. 3.

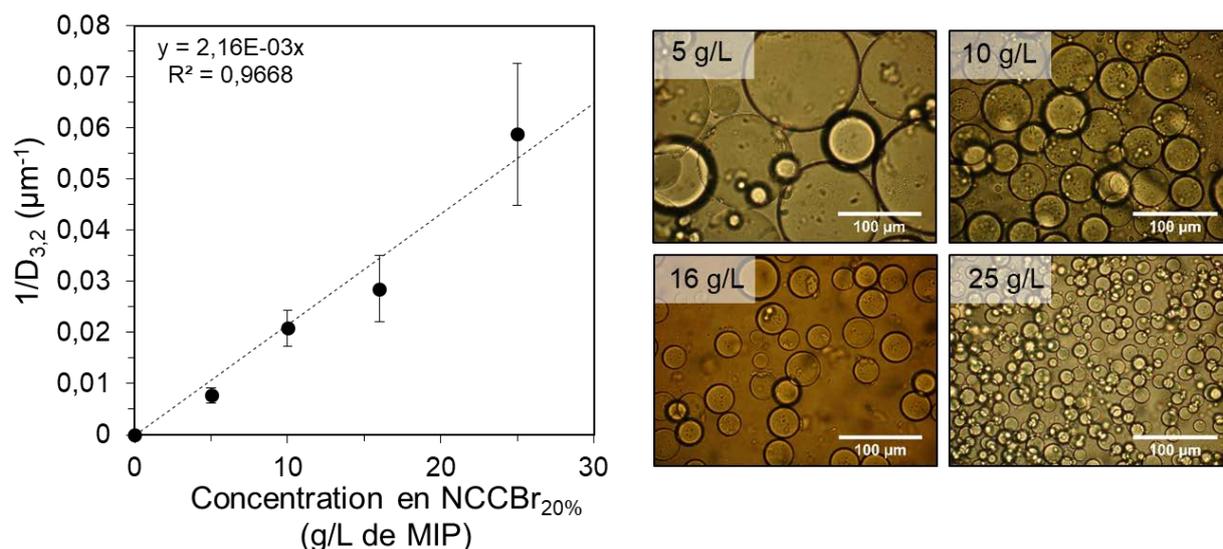


Figure 5. 3 : Gauche, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>20%</sub> pour l'émulsion directe. Tous les paramètres sont constants : fraction H/E 25/75<sub>v/v</sub>, NaCl. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Droite, microscopie optique des émulsions inverses correspondantes.

A partir de ce graphique, plusieurs informations peuvent être extraites. Dans un premier temps, un taux de couverture de 2 peut être extrait, mettant en avant la bonne dispersion des NCCBr<sub>20%</sub> dans la phase aqueuse et leur conséquente répartition homogène à la surface des gouttes. Par ailleurs, comme remarqué en Chapitre 3, l'introduction de l'OEGMA induit une augmentation du diamètre des gouttes de l'émulsion directe. D'un diamètre minimum de 6 µm, les tailles des gouttes augmente pour un minimum de 17 µm pour une concentration en NCCBr<sub>20%</sub> fixée à 25 g/L. La taille de gouttes, bien que plus élevée, reste convenable pour la formulation d'émulsions doubles.

L'émulsion double a donc été formulée de façon similaire au système plus simple décrit en Chapitre 3, par un procédé en deux étapes. L'émulsion directe a été utilisée en tant que phase dispersée pour l'élaboration de l'émulsion double en utilisant un mélange par rotor-stator de type Ultraturrax. Contrairement au système simple, des émulsions doubles ne présentant que des globules vides ont été produites, semblable à une émulsion

inverse classique (Figure 5. 4 b). Le procédé a donc été jugé inefficace à la stabilisation d'émulsions doubles.

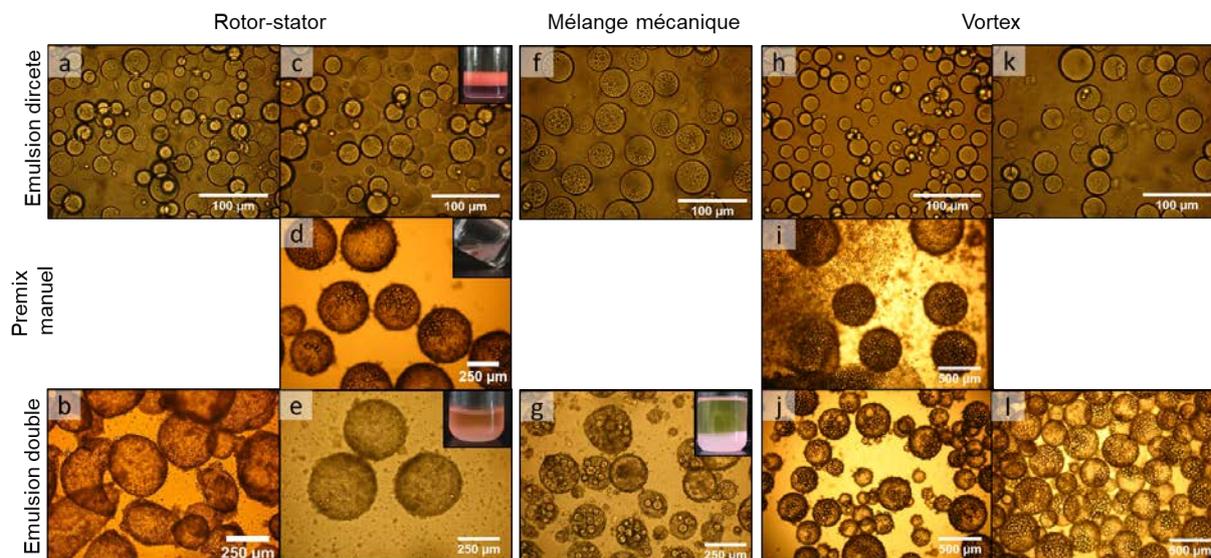


Figure 5. 4 : Optimisation du procédé de formulation des émulsion doubles ; a, b)émulsion directe et émulsion double obtenues par mélange au rotor-stator. c, d, e) émulsion directe, premix et émulsion double obtenues par mélange mécanique. h, i, j) émulsion directe, premix, émulsion double obtenues par mélange au vortex. k, l) émulsion directe et double obtenues par mélange au vortex. Les photos insérées montrent l'aspect macroscopique des émulsions contenant le Rouge de Nil.

Afin d'optimiser la deuxième émulsification, plusieurs paramètres de contrôle ont été mis en place. Ces paramètres permettent de déterminer si le procédé d'émulsification est valable pour la formulation d'émulsions doubles. En effet, le choix de la seconde émulsification est déterminant, puisqu'il ne doit pas induire la modification, fragmentation ou déstabilisation de l'émulsion interne.

Dans un premier temps, le nombre de gouttelettes attendues par globule, ou chargement, peut être approximé par observation au microscope optique et comparé à la valeur théorique attendue, calculée selon :

$$\text{nombre de gouttelettes moyen} = \varphi_{\text{huile}} \times \frac{D_{4,3}^3}{d_{4,3}^3} \quad \text{Eq. 5.1}$$

avec  $\varphi_{\text{huile}}$  la fraction en huile de l'émulsion directe,  $D_{4,3}$  le diamètre moyen en volume des globules et  $d_{4,3}$  le diamètre moyen en volume des gouttelettes, défini comme  $D_{4,3} = \frac{\sum_i N_i D_i^4}{\sum_i N_i D_i^3}$ . Par ailleurs, l'huile de l'émulsion directe est éventuellement colorée à l'aide d'un colorant hydrophobe, le Rouge de Nil (solubilité dans l'eau de 0,2 g/L). Ainsi la répartition du colorant peut être suivie au cours de la formulation de l'émulsion double. De cette façon, si le colorant est présent dans la phase continue de l'émulsion double, cela signifie que l'huile interne et externe sont entrées en contact durant le procédé d'émulsification.

Ce phénomène doit être évité, puisqu'il contribue à la dilution des actifs que l'on cherche éventuellement à encapsuler dans la phase huileuse interne et par conséquent diminue le taux d'encapsulation effectif.

Ces paramètres mis en place, plusieurs procédés d'homogénéisation ont été considérés, tous induisant des cisaillements inférieurs à ceux produits par le procédé par ultrasons nécessaire à l'élaboration de l'émulsion directe. De cette façon, l'efficacité du rotor-stator, d'un mélange mécanique et d'un vortex sera discutée<sup>22</sup>.

Tout d'abord, l'émulsification à l'aide du rotor-stator, qui avait en premier lieu échoué, a été optimisée. Une étape intermédiaire de formation d'un « premix » (émulsion grossière) a été ajoutée au procédé avant homogénéisation par rotor-stator (Figure 5. 4 d). Après cette douce agitation manuelle, l'huile externe de l'émulsion double était déjà colorée en rouge, signifiant que le procédé contribuait à cisailer des gouttelettes de l'émulsion directe. Vis-à-vis de la morphologie, le nombre effectif de gouttelettes encapsulées dans les globules est dès l'étape du premix loin de la valeur théorique attendue d'une 100<sup>aine</sup> de gouttelettes. Après homogénéisation avec l'Ultraturrax, la coloration rouge dans la phase huileuse externe s'est intensifiée et plus aucune gouttelette n'est visible dans les globules (Figure 5. 4 e).

Un autre procédé a donc été envisagé. Des pales d'agitation couplées à un moteur ont été utilisées pour effectuer une homogénéisation par mélange mécanique. De façon similaire au rotor-stator, l'émulsification se conclut en une déstabilisation de l'émulsion directe et une coloration intense dans la phase continue après la deuxième émulsification (Figure 5. 4 f, g).

Finalement, un procédé plus doux a été choisi et une émulsification avec un vortex (1500 rpm pendant 30 s) a montré des résultats satisfaisants, à condition de supprimer l'étape intermédiaire du premix (Figure 5. 4 j, l). Le diamètre moyen de l'émulsion directe est préservé pendant l'émulsification, de  $38 \pm 7 \mu\text{m}$  pour l'émulsion directe à  $40 \pm 7 \mu\text{m}$  pour les gouttelettes (Figure 5. 5, gauche). De plus, les NCCBr<sub>90%</sub> sont efficacement adsorbés à l'interface eau-huile nouvellement créée et il n'y a pas de particules visibles en excès dans la phase continue. Pour cet essai le rouge de Nil n'a pas été utilisé mais la répartition finale d'un fluorochrome hydrophobe, introduit initialement dans les gouttelettes, sera par la suite détaillé.

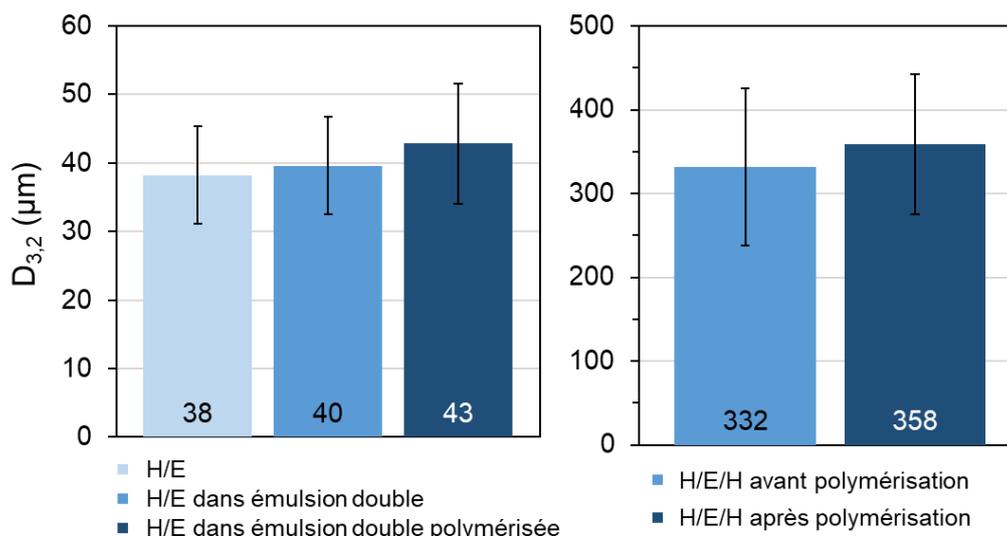


Figure 5. 5 : Gauche) distribution de taille des gouttelettes après formulation, après incorporation dans l'émulsion double, après polymérisation de l'émulsion double. Droite) distribution de taille de l'émulsion double avant et après polymérisation. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de la distribution.

ii. Variation des paramètres de formulation

En fixant la proportion d'OEGMA à 40%<sub>m</sub> dans la phase aqueuse, la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> a pu être variée et le diamètre des globules résultants mesuré. En traçant l'inverse du diamètre de Sauter en fonction de la concentration en NCCBr<sub>90%</sub>, une dépendance linéaire a pu être mise en évidence, caractéristique des émulsions de Pickering (Figure 5. 6).

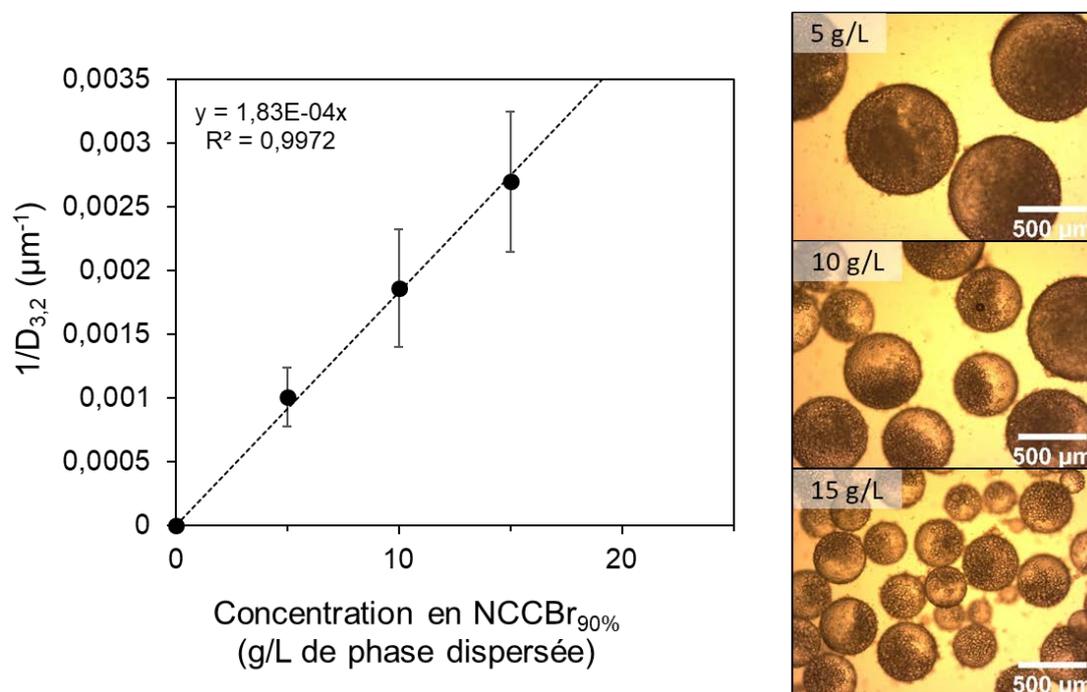


Figure 5. 6 : Gauche, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>90%</sub> dans la phase organique. Tous les paramètres sont constants : fraction MIP/solution aqueuse=25/75<sub>v/v</sub>, fraction émulsion directe/MIP=25/75<sub>v/v</sub>, OEGMA 40%<sub>m</sub>, pas de TEGDA. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Droite, émulsions inverses correspondantes.

De façon similaire à l'émulsion directe, un taux de couverture peut être extrait de la pente de la relation linéaire entre l'inverse du diamètre et la concentration en particules, révélant ainsi la présence en moyenne de 21 couches de NCCBr<sub>90%</sub> autour de chaque globule. Ces multicouches sont visibles par microscopie optique et plus précisément par MEB (Figure 5. 9), dévoilant une interface solide rugueuse et la présence d'agrégats de NCCBr<sub>90%</sub>.

Dans le Chapitre 4, des émulsions inverses d'une solution aqueuse d'OEGMA à 40 %m dispersée dans du MIP avaient été formulées. Ces émulsions avaient été obtenues par mélange avec un rotor-stator Ultraturrax à 15 000 rpm pendant 30 s. De façon intéressante, pour une gamme de concentration similaire en NCCBr<sub>90%</sub>, le diamètre moyen des émulsions inverses est plus important que pour les globules d'émulsion double (Figure 5. 7). La capacité des NCCBr<sub>90%</sub> à s'adsorber à l'interface est donc influencée par la présence de l'émulsion directe interne et n'est pas gouvernée uniquement par la quantité de particules et la puissance d'homogénéisation. En effet, les émulsions inverses étaient couvertes de 41 couches de NCCBr<sub>90%</sub>, alors que dans le cas des émulsions doubles le nombre de couches de particules adsorbées est de 21. Cette différence peut être expliquée par le changement de la nature de la phase dispersée, ainsi que ses propriétés physico-chimiques, comme la viscosité par exemple.

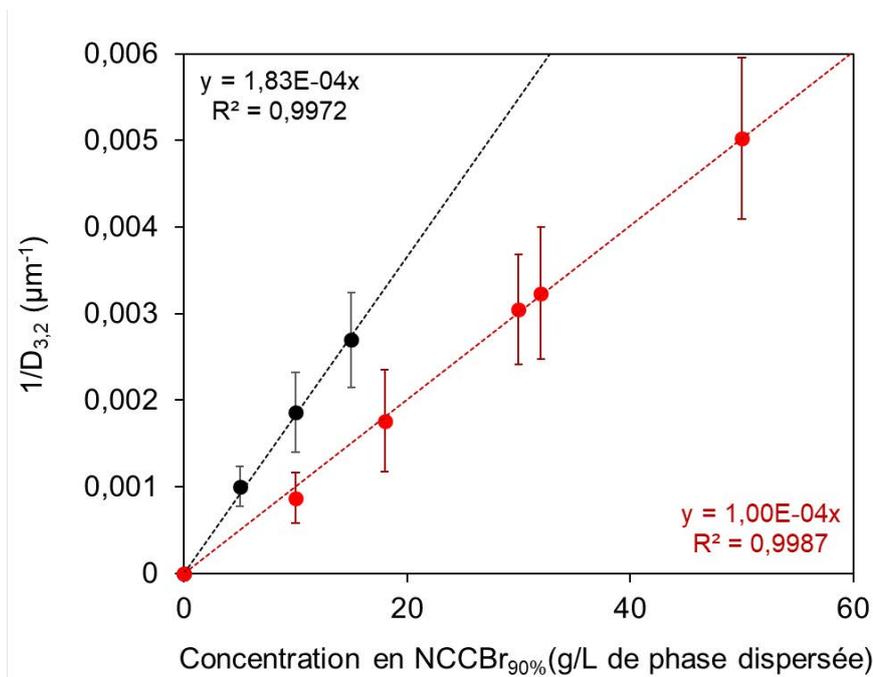


Figure 5. 7 : Comparaison des distributions de taille pour différentes concentrations en NCCBr<sub>90%</sub> pour les émulsions inverses (rouge) et pour les émulsions doubles (noir). Nombre de couches de NCCBr<sub>90%</sub> moyen est de 41 pour les émulsions inverses et 21 pour les émulsions doubles.

La morphologie des émulsions doubles a été étudiée à partir de leur observation en microscopie optique. Les observations révèlent que les gouttelettes ont tendance à se coller à l'interface des globules avec la phase continue (Figure 5. 8 f). Ce phénomène peut être expliqué par les interactions attractives de van der Waals plus fortes entre les gouttelettes et les parois formées par l'interface des globules qu'entre deux gouttelettes<sup>23,24</sup>. Cette observation est moins visible lorsque la fraction volumique en gouttelette dans les globules est augmentée de 25%v à 50%v. En effet, lorsque la concentration en gouttelettes augmente, une proportion plus importante du volume du globule est occupée et la ségrégation entre gouttelettes et phase aqueuse devient moins visible (Figure 5. 8 g).

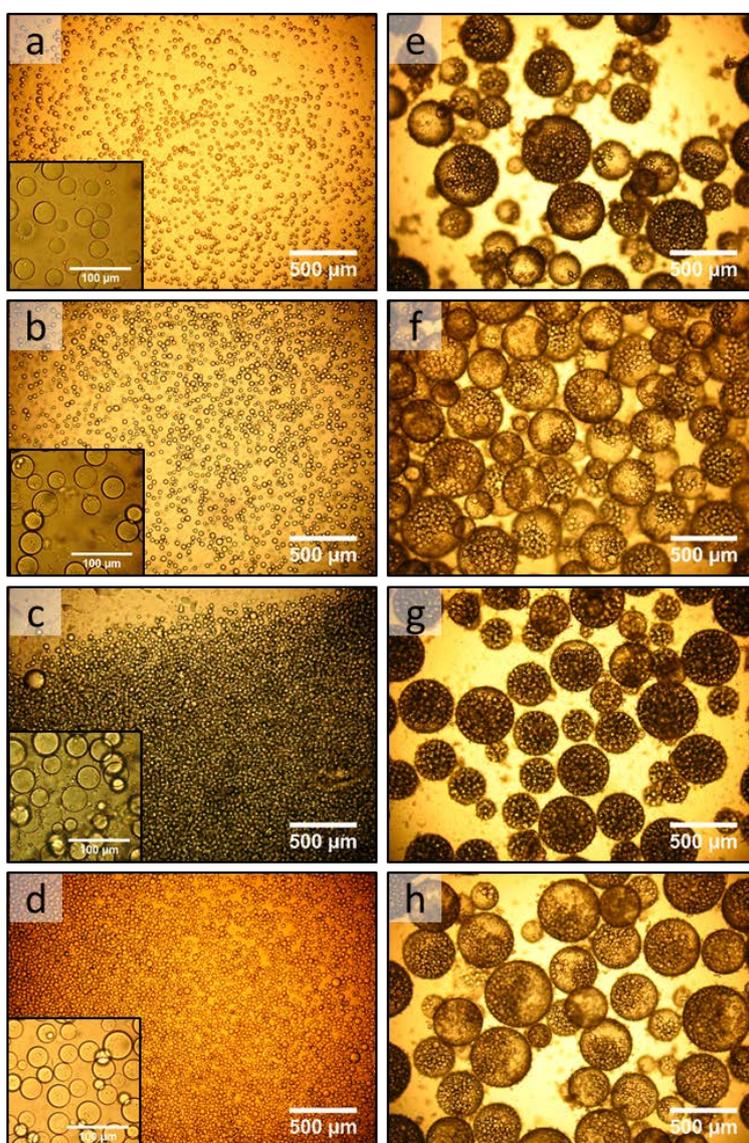


Figure 5. 8 : Emulsions directes par microscopie optique, 16 g/L NCCBr<sub>20%</sub>, faible fraction volumique 25/75<sub>v/v</sub>, avec différentes concentration en OEGMA, a) 10%<sub>m</sub>, b) 40%<sub>m</sub>, c) avec une fraction en huile élevée de 50/50<sub>v/v</sub>, et d) en présence d'un réticulant (OEGMA/TEGDA 35/5%<sub>m</sub>). e-h) Emulsions doubles respectives formulées avec 20 g/L de NCCBr<sub>90%</sub>.

La composition de la phase aqueuse a également pu être modulée et ce sans affecter la stabilité de l'émulsion directe ou de l'émulsion double (Tableau 5. 2). Des émulsions doubles stables ont pu être obtenues avec des fractions en OEGMA de 10%m et 40%m (Figure 5. 8 a, e et b, f). L'ajout du TEGDA comme réticulant (à 5%m pour 35%m d'OEGMA) n'a pas influencé non plus la stabilité des émulsions directes et doubles (Figure 5. 8 d, h). Les tailles de gouttelettes et de globules sont restées significativement semblables pour tous ces systèmes (Tableau 5. 2).

	Fraction volumique H/E de l'émulsion directe (v/v)	OEGMA (%m)	TEGDA (%m)	Diamètre de l'émulsion directe (µm)	Diamètre des globules (µm)
<b>a,e</b>	25/75	10	0	33 ± 8	350 ± 89
<b>b,f</b>	25/75	40	0	35 ± 8	377 ± 107
<b>c,g</b>	50/50	40	0	38 ± 9	332 ± 94
<b>d,h</b>	25/75	35	5	34 ± 9	377 ± 88

Tableau 5. 2 : Détails des formulations des émulsions présentées en Figure 5. 8 et leurs caractéristiques.

### 5.2.2 Polymérisation des émulsions

Les émulsions doubles ont été formulées avec différentes fractions en OEGMA et TEGDA dans la phase aqueuse (10%m, 35%m-5%m, 40%m) et avec deux différentes fractions en gouttelettes (25%v, 50%v). Les émulsions ont ensuite été polymérisées par immersion dans un bain d'huile à 75°C pendant 24 h. Après polymérisation, les émulsions ne sont dispersables que dans le MIP comme pour les émulsions simples polymérisées et contrairement à des travaux antérieurs sur des systèmes doubles similaires d'OEGMA et TEGDA stabilisés par des tensioactifs et redispersables uniquement dans de l'eau<sup>25,26</sup>. Comme pour les émulsions inverses, ce phénomène s'explique par le fait qu'en l'absence de particules à la surface des gouttes, les particules d'OEGMA et TEGDA polymérisées sont essentiellement hydrophiles, tandis qu'en présence de NCC la surface est rendue hydrophobe. Les émulsions ne sont pas altérées par l'élévation de la température et la conversion du monomère, donnant des émulsions polymérisées stables, de morphologie sphérique (Figure 5. 9) avec des diamètres de gouttelettes et de globules préservés (Figure 5. 5) ce qui signifie qu'aucun événement de déstabilisation ne s'est produit pendant la polymérisation.

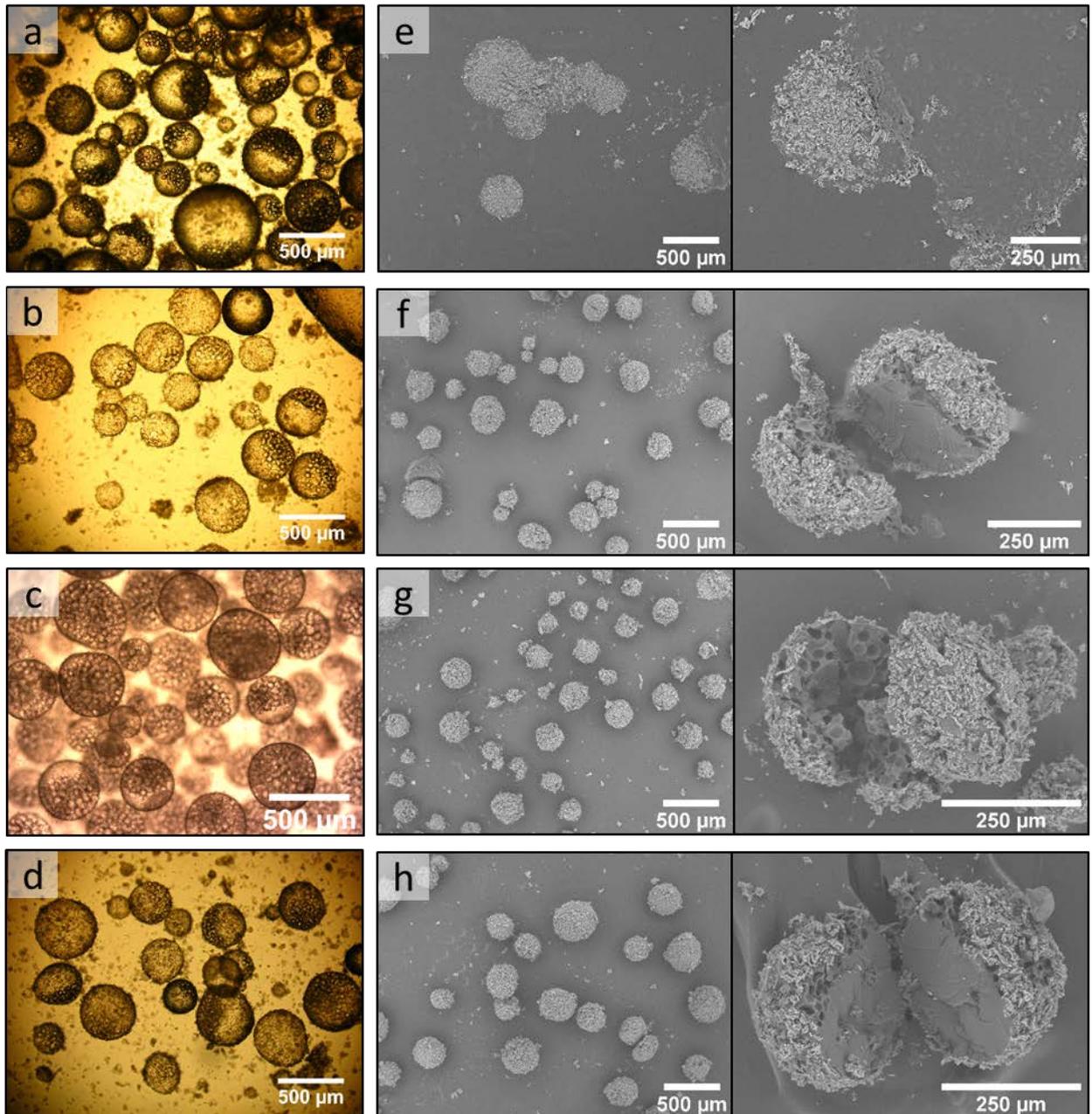


Figure 5. 9 : Emulsions doubles polymérisées avec 25%v de gouttelettes et a) 10% m d'OEGMA, b) 40% m d'OEGMA, d) 35% m d'OEGMA et 5% m de TEGDA, et c) 50%v de gouttelettes et 40% m d'OEGMA. e-h) clichés de MEB des capsules correspondantes à différents grossissements.

Pour des fractions volumiques en gouttelettes faibles, le phénomène d'adhésion des gouttelettes aux parois de globules, observé avant polymérisation, est toujours présent après polymérisation. En effet une claire ségrégation du globule est visible, avec les gouttelettes regroupées d'un côté et la phase polymère de l'autre, produisant ainsi des particules polymères de type « Janus » (Figure 5. 9 a, b, c). Le phénomène subsiste après polymérisation par effet de la gravité et du crémage des gouttelettes au sein des globules pendant les 24 h de polymérisation maintenues sans homogénéisation de la dispersion (Figure 5. 10). Cette répartition unilatérale des gouttelettes au sein de la capsule peut

présenter un intérêt particulier pour l'élaboration de microparticules Janus, en fonctionnalisant l'huile ou les particules stabilisantes des gouttelettes. Dès lors, différents systèmes peuvent être imaginés, comme le couplage des NCC avec des particules magnétiques<sup>27</sup> et l'orientation successive des microparticules sous l'effet d'un champ magnétique, de façon similaire à des dipôles permanents.

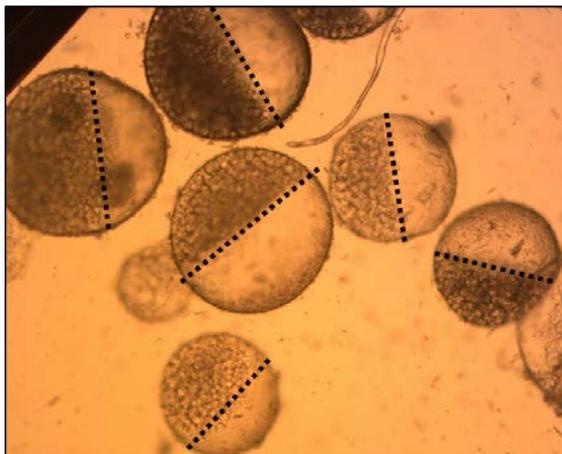


Figure 5. 10 : Caractère « Janus » des émulsions doubles d'OEGMA polymérisées. Les traits pointillés figurent la limite entre la phase riche en polymère et la phase riche en gouttelettes.

Ces morphologies ont été davantage caractérisées par observation au MEB, afin de déterminer leur comportement sous l'effet d'un vide poussé (Figure 5. 9 e-h). Comme pour les émulsions inverses polymérisées dans le Chapitre 4, les émulsions doubles polymérisées présentent également à leur surface une couche dense de NCCBr<sub>90%</sub>. Presque toutes les capsules ont pu supporter le vide de la chambre du MEB ( $10^{-5}$  Pa) sans s'effondrer, mis à part la formulation ne contenant que 10%<sub>m</sub> d'OEGMA, comme c'était déjà le cas pour les émulsions inverses. De la même façon que précédemment ce phénomène peut s'expliquer par un faible densité de polymère au sein de la capsule (Figure 5. 9 e). Pour des concentrations en monomère supérieures, les objets ont gardé leur forme sphérique et aucune déformation n'a été induite par le vide. Ces capsules ont été coupées manuellement afin de révéler leur organisation en leur cœur. Comme attendu, une morphologie de capsule matricielle multi-cœur a été observée, avec des cavités visibles attestant de la présence des gouttelettes (Figure 5. 9 f, g, h). Pour des taux de chargement faibles en gouttelettes, de 25%<sub>v</sub> (Figure 5. 9 f, h), la répartition des cavités est segmentée au sein de la capsule, avec une partie composée de polymère et l'autre concentrant les cavités créées à partir des empreintes des gouttelettes. L'augmentation de la fraction en gouttelettes de 25%<sub>v</sub> à 50%<sub>v</sub> (Figure 5. 9 g) est remarquable, avec une augmentation du nombre moyen de cavités par capsules, mais également avec une

répartition beaucoup plus homogène des cavités au sein de la capsule, puisque les gouttelettes étaient elles aussi réparties plus régulièrement.

### 5.2.3 Encapsulation de molécules modèles

Des émulsions doubles d'OEGMA et de TEGDA ont été efficacement stabilisées par des NCCBr et subséquentement polymérisées pour obtenir des capsules matricielles multi-cœur sphériques bien définies. Afin d'augmenter l'impact de ces nouveaux objets, leur capacité à servir de réceptacles pour de l'encapsulation a été testée, en tant que preuve de concept. Le choix des espèces encapsulées s'est orienté vers des fluorochromes qui peuvent être suivis facilement visuellement par microscopie à fluorescence et quantitativement par spectrophotométrie UV-visible. Le *Fluorescent Yellow* (FY131SC) a été choisi comme fluorochrome hydrophobe pour sa très faible solubilité dans l'eau. Il possède un maximum d'absorption à 530 nm (Figure 5. 11). Son ajout au MIP n'a pas affecté la formulation des émulsions directes ou doubles qui ont conservé leurs diamètres respectifs de  $47 \pm 8$  et  $367 \pm 103$   $\mu\text{m}$  sans FY131SC, à  $38 \pm 9$   $\mu\text{m}$  et  $332 \pm 94$   $\mu\text{m}$  en présence de FY131SC (Figure 5. 12). On remarque néanmoins un léger phénomène d'autoémulsification de la phase aqueuse au sein des gouttelettes de MIP, qui peut s'expliquer par la composition complexe du fluorochrome FY131SC.

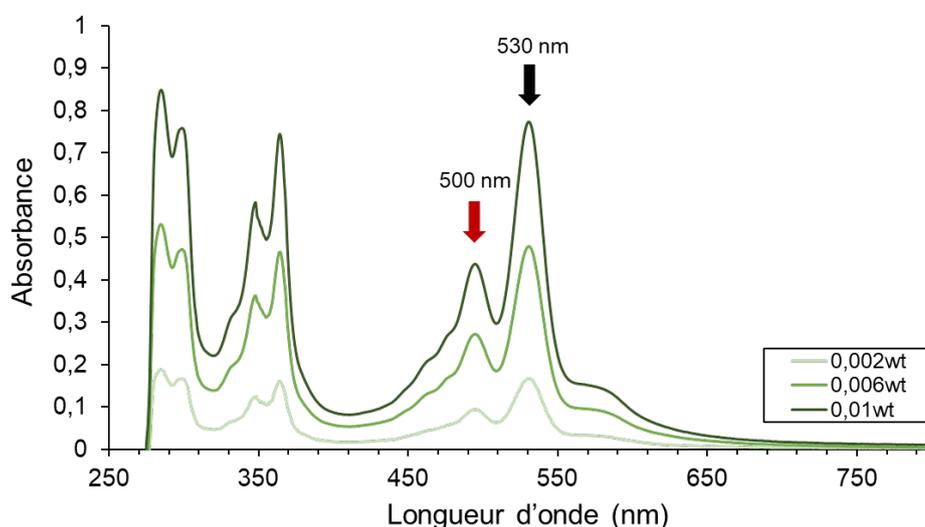


Figure 5. 11 : Spectre d'absorbance du FY131SC

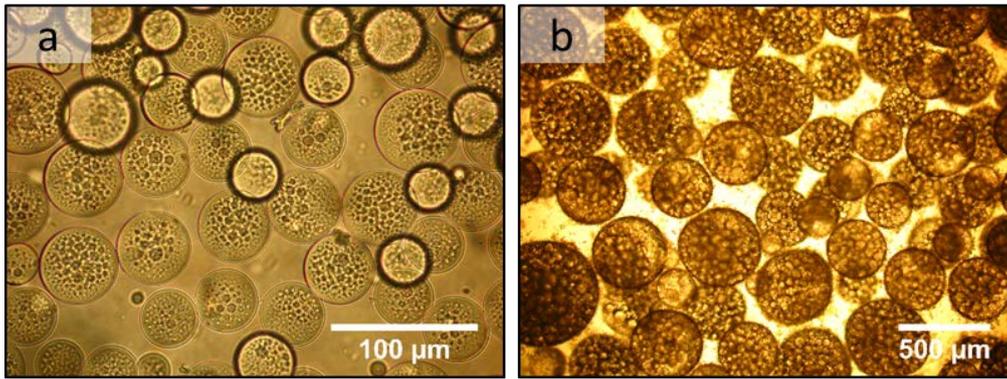


Figure 5. 12 : Emulsions a) directe et b) double en présence de FY131SC dans le MIP de l'émulsion directe et dans les gouttelettes de l'émulsion double résultante.

Le choix du fluorochrome hydrophile a été soumis à optimisation, puisqu'il a dû être choisi en respectant les critères suivants : *i)* avoir une gamme d'absorption et d'émission distinctes de celles du FY131SC, *ii)* ne pas présenter de propriétés interfaciales pour ne pas perturber la formulation des émulsions. Dans un premier temps le bleu de méthylène a été testé en tant que fluorochrome hydrophile pour la formulation d'émulsions doubles marquées. Cependant les formulations de l'émulsion directe et de l'émulsion double ont été fortement affectées par sa présence, ce qui s'est traduit par une augmentation conséquente des diamètres moyens des gouttelettes et une diminution de la taille des globules et ceci même à faible concentration en bleu de méthylène dans la phase aqueuse (Figure 5. 13).

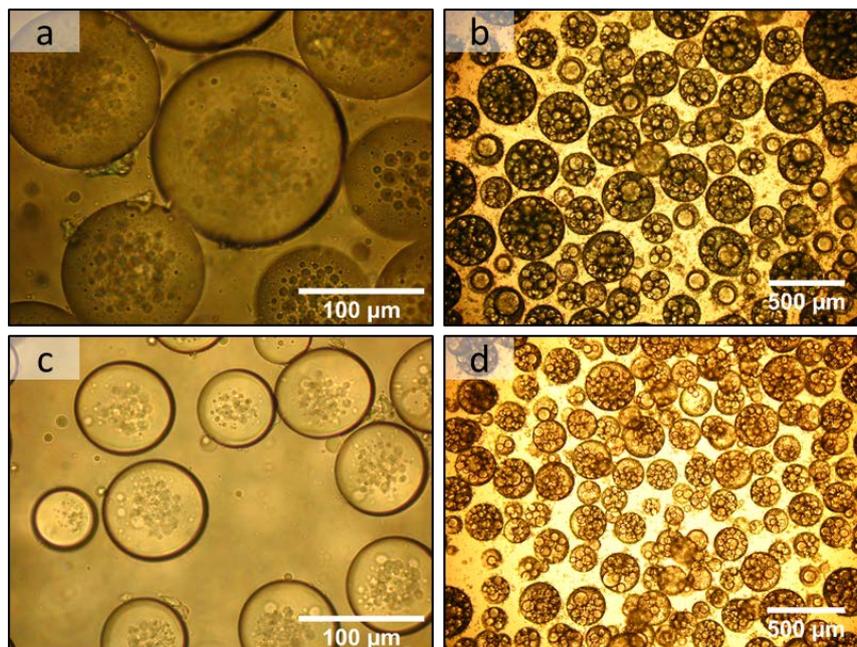


Figure 5. 13 : Emulsions directe et double en présence de FY131SC dans la phase huileuse et de bleu de méthylène dans la phase aqueuse à une concentration de, a-b) 0,1 g/L, c-d) 0,002 g/L.

En dépit des propriétés interfaciales présentées par le bleu de méthylène, la couverture spectrale était, elle, en revanche, satisfaisante puisque les émissions des deux différents fluorochromes avaient pu être imagées indépendamment par microscopie confocale, révélant leur répartition préférentielle (Figure 5. 14).

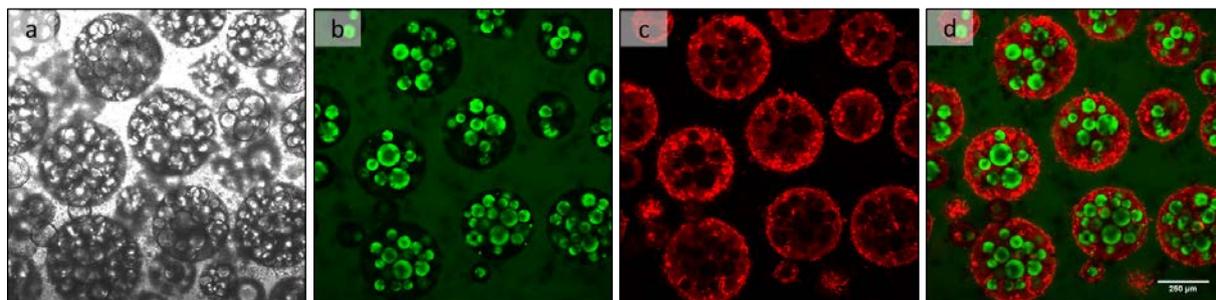


Figure 5. 14 : Microscopie confocale d'une émulsion double marque avec du FY131 SC dans l'huile des gouttelettes, et du bleu de méthylène dans la phase aqueuse intermédiaire. a) champs clair, b) canal vert du FY131SC, c) canal rouge du bleu de méthylène, d) superposition des canaux vert et rouge. Les clichés ont été pris pour une coupe donnée de l'échantillon.

Un autre fluorochrome hydrophile, le bleu de toluidine, a donc été testé pour la formulation des émulsions directe et double, avec un maximum d'absorption à 629 nm. L'ajout de ce fluorochrome hydrophile n'a pas affecté la stabilité des émulsions ou leurs morphologies (Figure 5. 15), avec des diamètres d'émulsions directe et double en présence des deux fluorochromes de respectivement  $33 \pm 5\mu\text{m}$  et  $343 \pm 149\mu\text{m}$ .

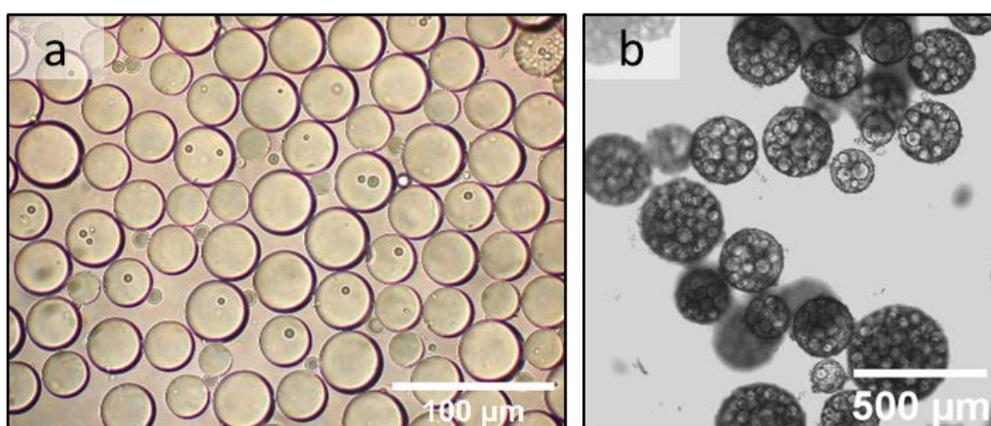


Figure 5. 15 : Emulsions a) directe et b) double en présence de FY131SC dans la phase huileuse et de Bleu de toluidine dans la phase aqueuse.

Une observation au microscope confocal a été réalisée afin de vérifier l'efficacité de l'encapsulation et la répartition des deux fluorochromes. Les émulsions directe et double ont été imagées par lumière transmise et par fluorescence, sur un plan médian de façon à visualiser les gouttelettes contenues dans les globules. Chaque fluorochrome, grâce à ses longueurs d'onde d'absorption et d'émission caractéristiques, a été imagé indépendamment sur deux canaux différents qui ont pu être finalement superposés.

L'expérience montre que le bleu de toluidine et le FY131SC sont présents uniquement respectivement dans la phase aqueuse et la phase huileuse de l'émulsion directe (Figure 5. 16).

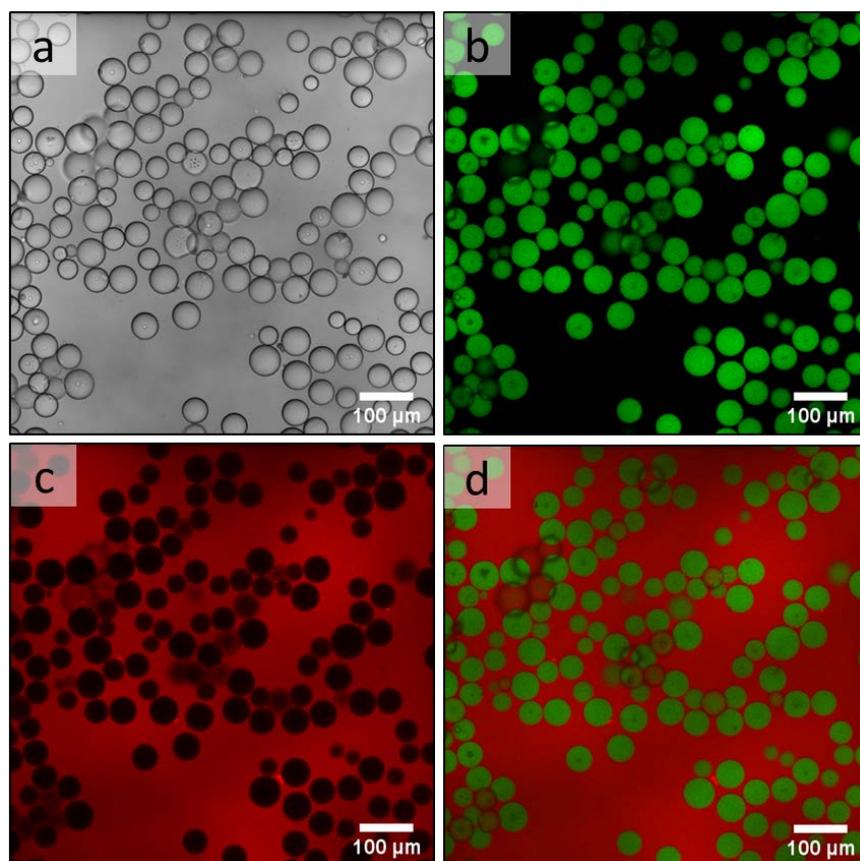


Figure 5. 16 : Emulsion directe H/E en présence de FY131SC dans le MIP, et de bleu de toluidine dans la phase aqueuse, observation au microscope confocal : a) en champ clair, b) canal vert, c) canal rouge, d, e) superposition du canal vert et rouge.

Pour l'émulsion double, les gouttelettes peuvent facilement être distinguées de la phase intermédiaire par leur coloration intense due au FY131SC (Figure 5. 17 b). La phase intermédiaire polymérisée, qui apparaît rouge est également colorée préférentiellement, par le fluorochrome hydrophile (Figure 5. 17 c). Il est intéressant de noter que la phase continue de l'émulsion double est, elle aussi, faiblement colorée en vert par le FY131SC, indiquant l'occurrence de fuites du MIP des gouttelettes vers le MIP de la phase continue au cours de la deuxième émulsification. Cependant, comme la fluorescence reste assez faible comparée à l'intensité dans les gouttelettes, nous pensons que cette fuite est minime.

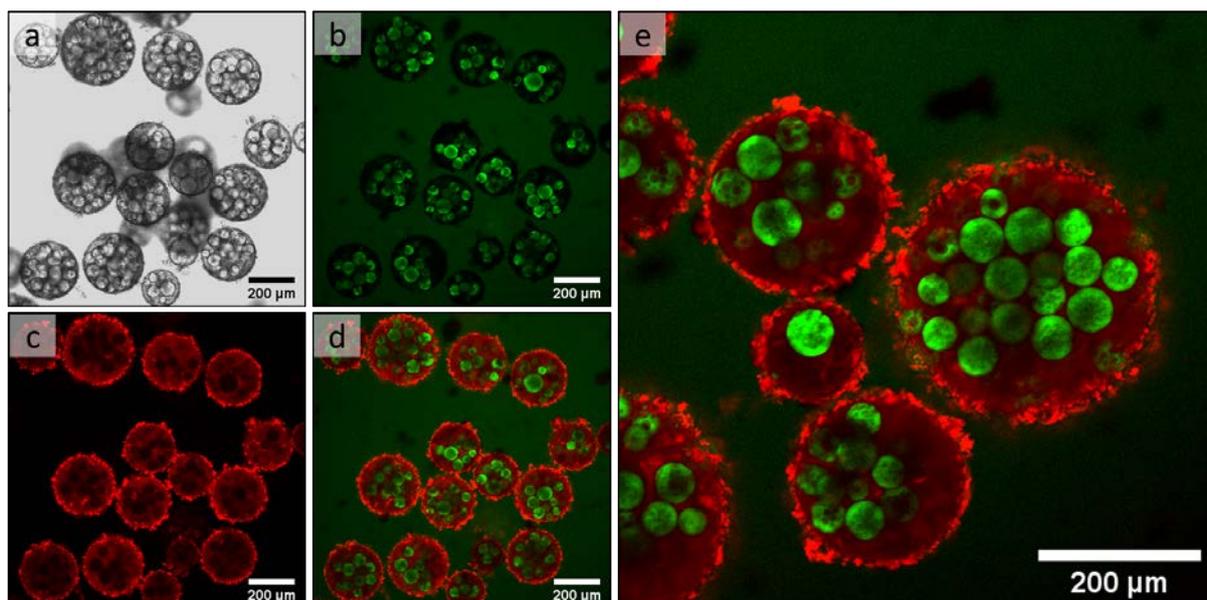


Figure 5. 17 : Emulsion double en présence de FY131SC dans le MIP des gouttelettes et de bleu de toluidine dans la phase aqueuse intermédiaire, observation au microscope confocal : a) en champ clair, b) canal vert, c) canal rouge, d, e) superposition du canal vert et rouge.

Afin de valider cette hypothèse et quantifier la quantité de fluorochrome hydrophobe effectivement encapsulée dans les capsules au sein des gouttelettes, des mesures indirectes de taux d'encapsulation ont été réalisées. Des émulsions doubles ont été formulées, avec le FY131SC dans l'huile des gouttelettes et une concentration de 35% en OEGMA et 5% en TEGDA dans la phase aqueuse. Une de ces émulsions doubles a été polymérisée à 75°C pendant 24 h, et l'autre gardée à température ambiante comme témoin. La quantité de FY131SC dans le MIP continu des émulsions doubles a été mesuré par spectrophotométrie UV-visible au cours du temps. Le taux d'encapsulation pour les deux systèmes a pu être calculé grâce aux mesures UV-visible et à l'Equation 2. 3 qui est rappelée ci-dessous :

$$\text{taux d'encapsulation (\%)} = \left( 1 - \frac{\text{quantité de FY131SC dans la phase continue}}{\text{quantité totale de FY131SC dans l'émulsion double}} \right) * 100$$

Les deux émulsions doubles ont montré de très bons taux d'encapsulation de 90% directement après formulation (Figure 5. 18).

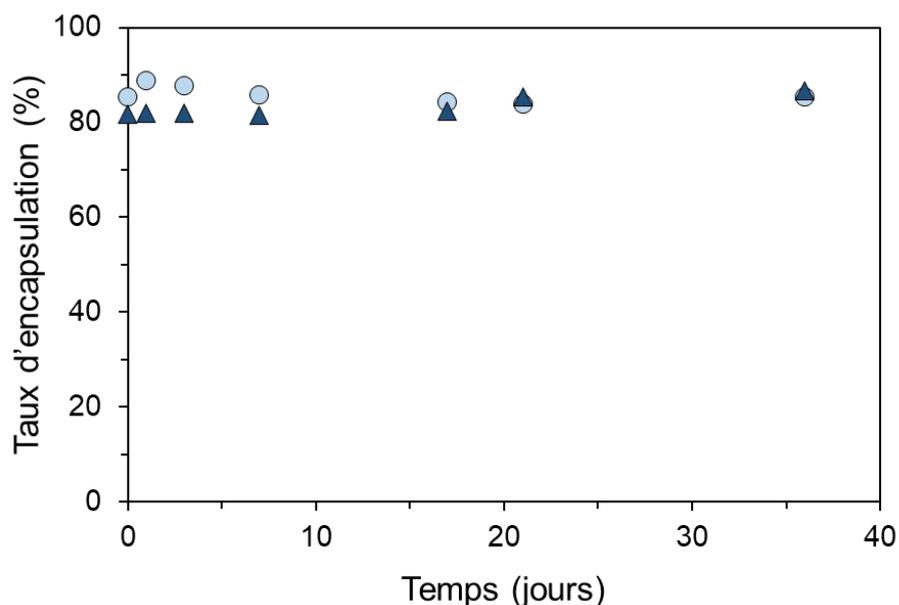


Figure 5. 18 : Suivi du taux d'encapsulation des émulsions doubles formulées avec du FY131SC, avant (cercles bleu clair) ou après (triangles bleu foncé) polymérisation.

La polymérisation de la phase intermédiaire n'a pas perturbé le taux d'encapsulation, puisqu'après 24h à 75°C le taux était toujours de 90% (bleu foncé). L'effet de la température sur le FY131SC a également été vérifié par spectrophotométrie UV-visible (Figure 5. 19). L'absorbance du fluorochrome en solution dans le MIP a été mesurée à 530 nm sur une période de 24 h au cours de laquelle la solution a été chauffée à 75°C. La valeur de l'absorbance étant inchangée, il peut être conclu que la température n'a pas eu d'effet sur la fluorescence du FY131SC et donc que l'absence de FY131SC dans la phase continue des émulsions doubles est bien significatif d'un taux d'encapsulation élevé.

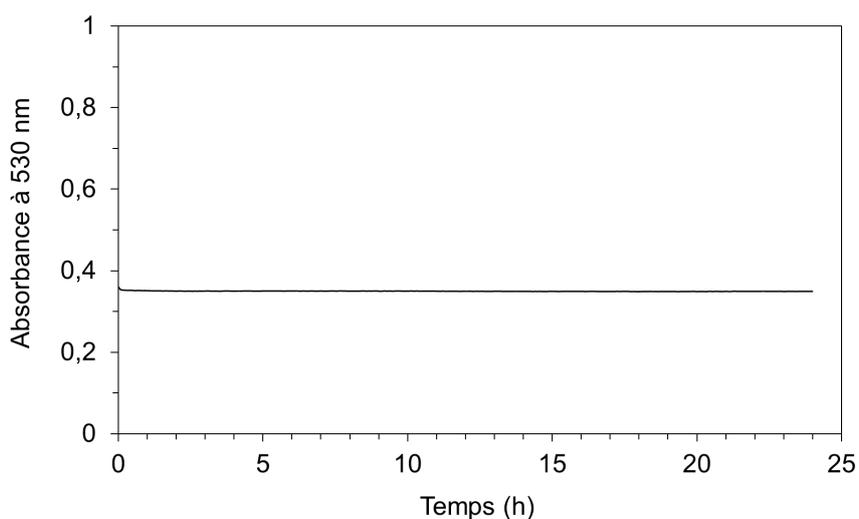


Figure 5. 19 : Absorbance à 530 nm du FY131SC dans le MIP à 75°C pendant 24 h.

L'encapsulation est restée constante pendant plus d'un mois, pour les deux systèmes d'émulsion double, polymérisée ou non. Ainsi, le procédé de polymérisation des émulsions doubles, bien que nécessitant une température relativement élevée, n'a pas affecté ni la stabilité, ni la capacité d'encapsulation d'une espèce hydrophobe, ce qui est prometteur pour de futures applications en encapsulation et libération contrôlée.

Nous avons pu montrer que des émulsions doubles de Pickering du type H/E/H pouvaient être stabilisées en utilisant uniquement des NCCBr. La phase aqueuse intermédiaire, composée d'OEGMA et de TEGDA, a pu être polymérisée par polymérisation radicalaire. Pour la première fois, des émulsions doubles de Pickering stabilisées uniquement par des NCC ont été polymérisées pour produire des capsules matricielles multi-cœur. Ces capsules conservent les caractéristiques des émulsions initialement formulées, avec un chargement en gouttelettes modulable et une fraction de monomères variable. Ces capsules ont montré une bonne capacité à encapsuler des fluorochromes hydrophobes et hydrophiles en tant qu'actifs modèles dans les gouttelettes et la phase intermédiaire respectivement. Les taux d'encapsulation pour les deux fluorochromes sont satisfaisants, avec 90% d'encapsulation pour le fluorochrome hydrophobe et 100% d'encapsulation pour le fluorochrome hydrophile.

### 5.3 Capsules à libération contrôlée, étude comparative

Dans la suite de cette étude nous nous intéresserons particulièrement à l'utilisation des précédentes émulsions doubles polymérisées en tant que capsules pour la protection et la libération d'actifs. Pour cela, deux systèmes de polymérisation seront utilisés, afin de mettre en relation les propriétés des polymères et les propriétés des capsules résultantes. Pour des raisons de limitation de matériel, des NCCBr hydrophobes différents de ceux utilisés en 5.1 et en 5.2 ont dû être utilisés pour la stabilisation des émulsions doubles présentées par la suite. Les NCCBr<sub>80%</sub> seront utilisés à la place des NCCBr<sub>90%</sub>. Leurs caractéristiques sont décrites en Tableau 5. 3.

Caractéristiques	NCCBr <sub>20%</sub>	NCCBr <sub>80%</sub>
Temps de réaction (h)	3	14,5
%m de brome	4,4	19,7
TSS (%)	18	80

Tableau 5. 3 : Caractéristiques des lots de NCCBr utilisés pour la stabilisation d'émulsions doubles.

Puisque le changement des particules stabilisantes peut avoir un impact sur les émulsions formulées, l'étude de la formulation et de la stabilité des émulsions doubles avec l'OEGMA et le TEGDA sera à nouveau décrite brièvement.

#### 5.3.1 Formulation des émulsions doubles

##### *i. Système OEGMA/TEGDA*

Suite aux optimisations de formulation et de procédé établies précédemment, des émulsions doubles ont été formulées. Une émulsion directe 25/75<sub>v/v</sub> de MIP dans une phase aqueuse contenant 35%<sub>m</sub> d'OEGMA et 5%<sub>m</sub> de TEGDA a été formulée par sonication, en présence de 16 g/L de NCCBr<sub>20%</sub> par rapport à la quantité de MIP. Cette émulsion a été utilisée comme phase dispersée pour l'élaboration de l'émulsion double H/E/H dans du MIP en présence d'une quantité en NCCBr<sub>80%</sub> variable, grâce à une homogénéisation par vortex. Par observation au microscope optique, on remarque qu'une grande partie des NCCBr<sub>80%</sub> n'est pas adsorbée à l'interface (Figure 5. 20 b). La concentration en NaCl dans la phase aqueuse a donc été augmentée afin d'écranter davantage les interactions répulsives électrostatiques entre les NCCBr<sub>80%</sub> à la surface des globules et faciliter ainsi leur adsorption. La concentration en NaCl dans la solution aqueuse a été augmentée de 20 à 60 mM. Il a dans un premier temps été vérifié que ce changement de concentration en sel ne modifiait pas les propriétés de l'émulsion directe. Par observation au microscope optique on remarque que ce changement de salinité n'induit pas de changement de diamètre moyen qui passe de 38 ± 9 µm à 34 ± 9 µm (Figure

5. 20 a, c). Ce changement permet néanmoins d’obtenir des globules pour lesquelles les NCCBr<sub>80%</sub> sont mieux adsorbés, à l’échelle des émulsions doubles (Figure 5. 20 d)

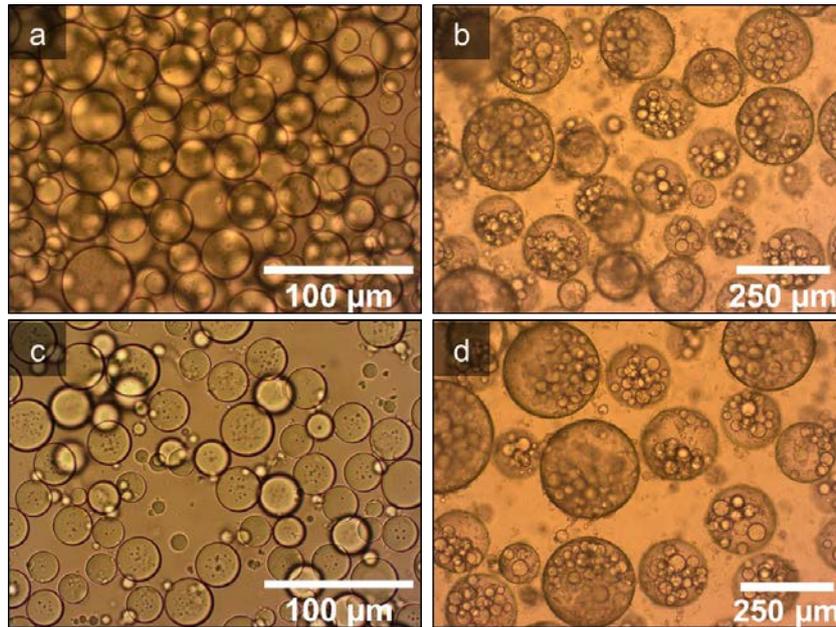


Figure 5. 20 : Emulsions directe et double avec différentes concentrations en sel dans la phase aqueuse : a, b) 20 mM, c, d) 60 mM.

La relation entre l’inverse du diamètre des globules et la concentration en NCCBr<sub>80%</sub> a ensuite été étudiée (Figure 5. 21). Sur cette figure on observe que, comme avec les NCCBr<sub>90%</sub>, les émulsions doubles présentent une forme sphérique bien définie, qu’elles sont remplies de gouttelettes qui adhèrent aux parois des globules par interactions de van der Waals, et que leur diamètre décroît avec l’augmentation de la concentration en NCCBr<sub>80%</sub>. A titre de comparaison avec le système précédemment décrit avec les NCCBr<sub>90%</sub>, les NCCBr<sub>80%</sub> apparaissent comme davantage dispersés et donc davantage disponibles pour la stabilisation des globules, ce qui se traduit par un diamètre moyen inférieur pour une même concentration en NCCBr, soit une diminution du taux de couverture dans le domaine de coalescence limitée. D’une valeur de 21 pour les NCCBr<sub>90%</sub>, le taux de couverture est estimé à 10 pour le système formulé avec les NCCBr<sub>80%</sub>.

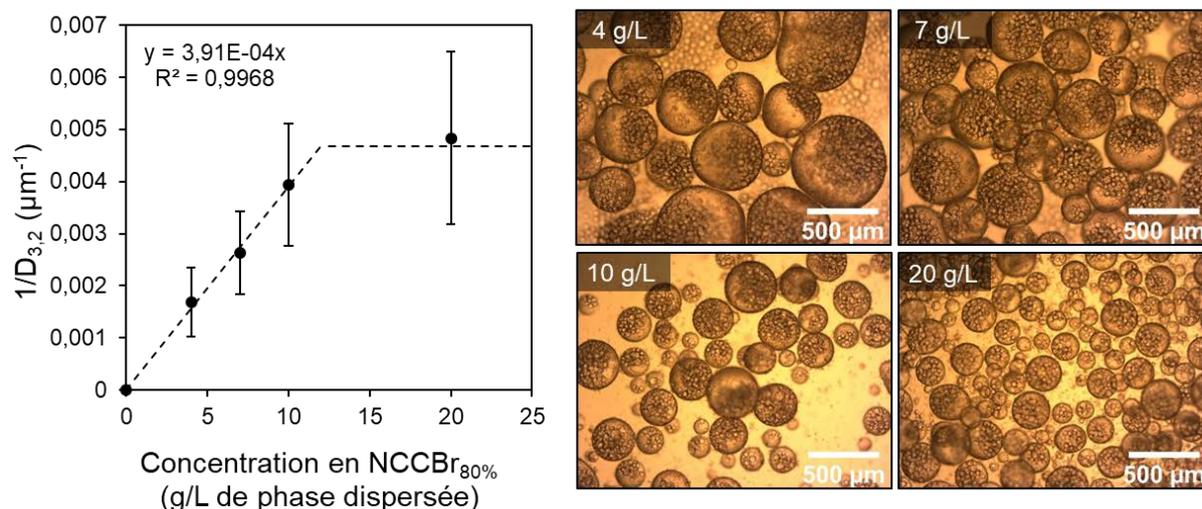


Figure 5. 21 : Gauche, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>80%</sub> dans la phase organique. Tous les paramètres sont constants : fraction MIP/solution aqueuse=25/75<sub>v/v</sub>, fraction émulsion directe/MIP=25/75<sub>v/v</sub>, OEGMA 35%<sub>m</sub>, TEGDA 5%<sub>m</sub>. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Droite, émulsions inverses correspondantes.

## ii. Système MAM/MbA

Un autre système de polymérisation a également été étudié afin d'évaluer l'influence des propriétés des polymères sur le comportement des capsules. Le méthacrylamide (MAM) comme monomère et le *N,N*-méthylène-bis-acrylamide (MbA) comme réticulant ont donc été choisis. Leur concentration dans la phase aqueuse a été établie à 15%<sub>m</sub> au total, avec 5%<sub>mol</sub> de réticulant par rapport à la quantité totale de monomère, soit des fractions massiques dans la phase aqueuse de 14%<sub>m</sub> en MAM et 1%<sub>m</sub> en MbA. Ces concentrations ont été largement limitées par la solubilité des monomères solides dans l'eau. Suivant la même formulation et le même procédé, des émulsions directes, puis doubles ont pu être formulées. Les émulsions directes stabilisées par les NCCBr<sub>20%</sub> sont décrites Figure 5. 22. Leur diamètre est légèrement inférieur à celui des émulsions directes avec l'OEGMA et le TEGDA pour une même concentration en NCCBr<sub>20%</sub>, de 16 g/L par rapport à la quantité de MIP. D'un diamètre de  $34 \pm 9 \mu\text{m}$  pour le système OEGMA/TEGDA, le diamètre est abaissé à  $23 \pm 4 \mu\text{m}$  pour le système MAM/MbA (Figure 5. 22). Ceci peut s'expliquer par l'absence d'affinité du MAM pour l'interface contrairement à l'OEGMA.

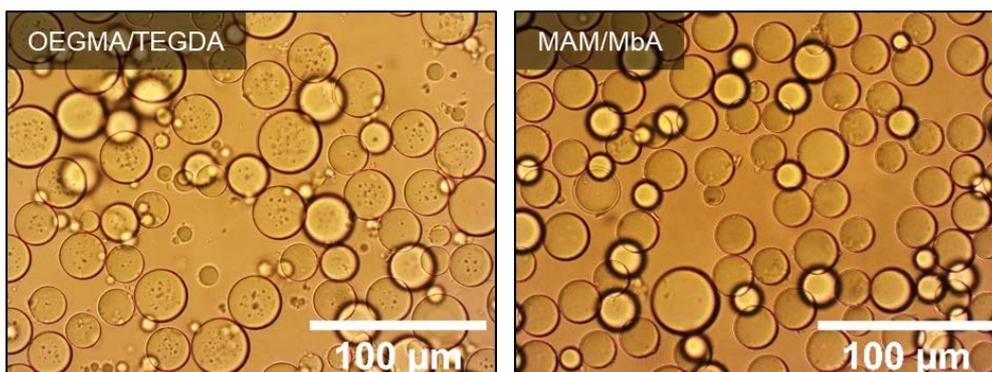


Figure 5. 22 : Emulsions directes stabilisées par des NCCBr<sub>20%</sub> avec de l'eau à 60 mM en NaCl, pour le système OEGMA/TEGDA et MAM/MbA.

Pour les émulsions doubles, les diamètres moyens des globules sont légèrement supérieurs à ceux pour le système OEGMA/TEGDA. Néanmoins, l'inverse du diamètre suit toujours une évolution linéaire avec la concentration en NCCBr<sub>80%</sub> caractéristique de la coalescence limitée. Le taux de couverture de NCCBr<sub>80%</sub> qui peut en être extrait est estimé à 15. Les globules des émulsions doubles formulées avec le MAM et le MbA sont sphériques, bien définis, et remplis de gouttelettes qui adhèrent aux parois des globules par interactions de van der Waals.

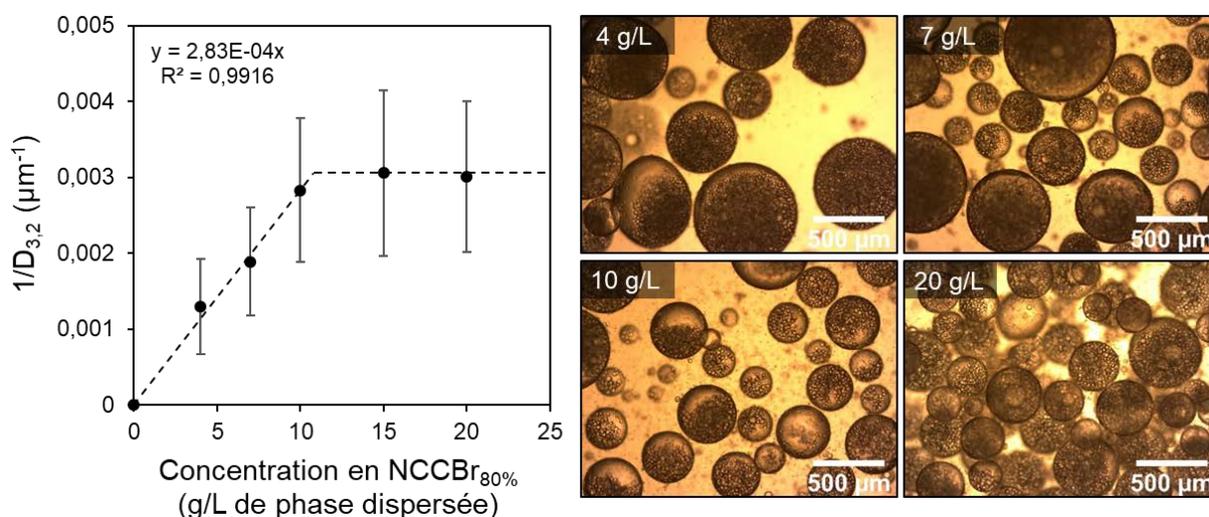


Figure 5. 23 : Gauche, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>80%</sub> dans la phase organique. Tous les paramètres sont constants : fraction MIP/solution aqueuse=25/75<sub>v/v</sub>, fraction émulsion directe/MIP=25/75<sub>v/v</sub>, MAM 14%<sub>m</sub>, MbA 1%<sub>m</sub>. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. Droite, émulsions inverses correspondantes.

### 5.3.2 Polymérisation des émulsions doubles

Afin de pouvoir comparer les deux systèmes dans la suite de l'étude, le choix a été fait de maintenir une taille de globules commune. Le système de MAM/MbA étant celui limité dans l'accès à des diamètres moyens de globules faibles, la concentration maximale de

NCCBr<sub>80%</sub> permettant d'accéder à un diamètre minimum des globules tout en restant dans le domaine de coalescence limitée a été choisi. Ainsi, la concentration en NCCBr<sub>80%</sub> pour le système MAM/MbA sera fixée pour la suite de l'étude à 10 g/L, permettant de produire des globules d'environ 350 µm de diamètre. Un diamètre équivalent a donc été ciblé pour le système OEGMA/TEGDA. En reprenant l'équation du domaine linéaire (Figure 5. 21), une concentration en NCCBr<sub>80%</sub> de 7 g/L a été déterminée pour produire des globules d'environ 350 µm de diamètre.

*i. Polymérisation du système OEGMA/TEGDA*

Les émulsions d'OEGMA et de TEGDA ont été polymérisées par immersion dans un bain d'huile à 75°C. On retrouve les mêmes observations qui avaient été faites pour les émulsions doubles d'OEGMA/TEGDA stabilisées par les NCCBr<sub>90%</sub> : la morphologie sphérique a été maintenue après polymérisation, les gouttelettes sont toujours localisées aux niveau d'une des parois des globules par effet du crémage (Figure 5. 24 b). Par observation au MEB, on retrouve la morphologie sphérique qui se maintient même sous l'effet d'un vide poussé et la présence des NCC en surface (Figure 5. 24 c).

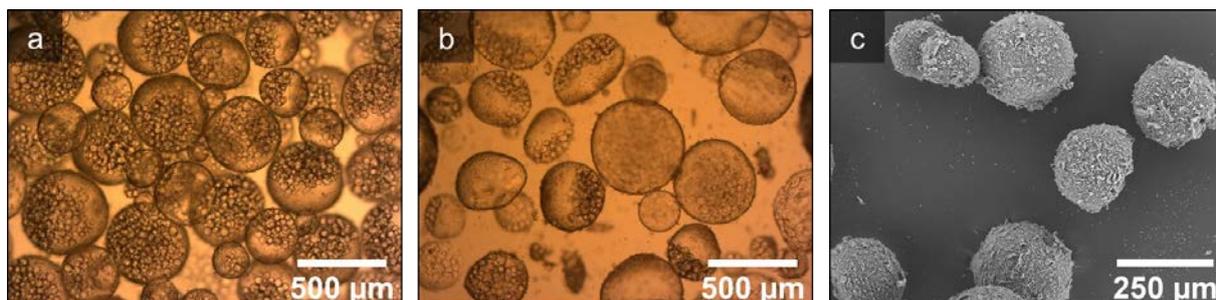


Figure 5. 24 : Emulsions doubles d'OEGMA/TEGDA a) avant et b, c) après polymérisation. La concentration en NCCBr<sub>80%</sub> est fixée à 7 g/L par rapport à la phase dispersée.

La conversion finale des monomères a été évaluée par gravimétrie couplée à des analyses en ATG. Une émulsion double a été lavée à l'éthanol puis séchée dans une étuve afin de déterminer la masse de polymère. Une analyse ATG a également été conduite sur une portion de cette émulsion double séchée afin de déterminer les taux d'eau et de MIP résiduels. En comparant les températures de dégradation du MIP, des NCCBr et du polymère seul, à la température de dégradation pour l'émulsions double (Figure 5. 25 a), il est possible d'attribuer les premières pertes de masse à la présence d'eau et de MIP dans l'échantillon, à hauteur de 13,8% (Figure 5. 25 b). Ainsi, une conversion finale de 65% peut être calculée. Cette plus faible conversion par rapport aux émulsions inverses pourrait s'expliquer par une gêne stérique induite par la présence des gouttelettes dans la phase aqueuse, agissant comme des obstacles à l'accessibilité des sites réactifs.

Par comparaison des thermogrammes d'ATG des émulsions doubles avec ceux des émulsions inverses (Chapitre 4, 4.2.2), on remarque que le MIP est davantage présent pour les émulsions doubles, pour un même procédé de lavage et de séchage. Ce MIP peut donc éventuellement être attribué au MIP des gouttelettes qui est plus difficile à retirer. On remarque également que la température de dégradation du polymère OEGMA-co-TEGDA est de 370°C. Cette température de dégradation se situe entre celle mesurée pour le système d'émulsions inverses avec l'OEGMA seul à 350°C et celle à 395°C pour les émulsions inverses avec l'OEGMA-co-TEGDA à 90% de conversion.

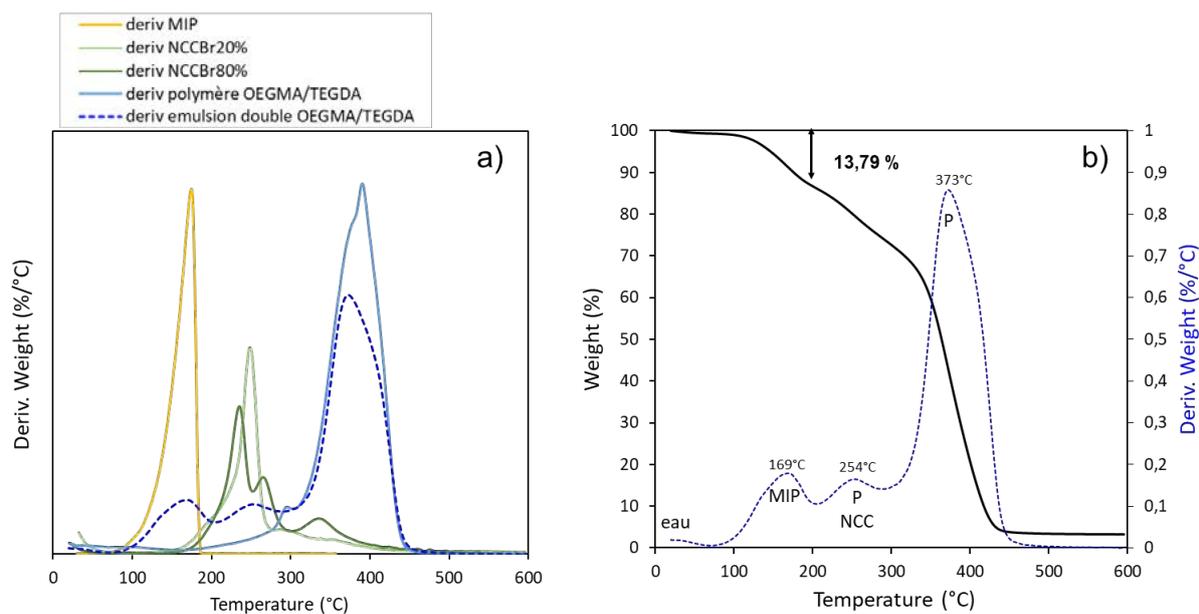


Figure 5. 25 : Analyses ATG, a) des constituants de l'émulsion double seuls, b) de l'émulsion double, pour le système OEGMA/TEGDA.

Une caractérisation complémentaire par DSC a été réalisée sur ces émulsions doubles (Figure 5. 26). Les thermogrammes sont en tous points semblables à ceux obtenus pour les émulsions inverses polymérisées en présence d'OEGMA seul (Chapitre 4, 4.2.2). En effet, on retrouve les pics de cristallisation et de fusion à respectivement -7°C et 5°C caractéristiques des motifs PEG, ainsi qu'une température de transition vitreuse d'environ -50°C. Cependant, lorsque l'on avait ajouté le TEGDA dans la formulation des émulsions inverses, les pics de cristallisation et de fusion s'étaient estompés, ce qui n'est pas le cas ici pour les émulsions doubles. On peut donc supposer que le TEGDA a réagi en plus faible proportion que dans le cas des émulsions inverses. Cette hypothèse serait en accord avec les observations précédentes, notamment avec le taux de conversion global plus faible mesuré pour les émulsions doubles, la température de dégradation intermédiaire des capsules de seulement 370°C déterminée par ATG (contre 395°C pour

les émulsions inverses d'OEGMA-co-TEGDA à 90% de conversion et 350°C pour les inverses d'OEGMA seul), ainsi que la rétention des pics de fusion et de cristallisation sur les thermogrammes de DSC.

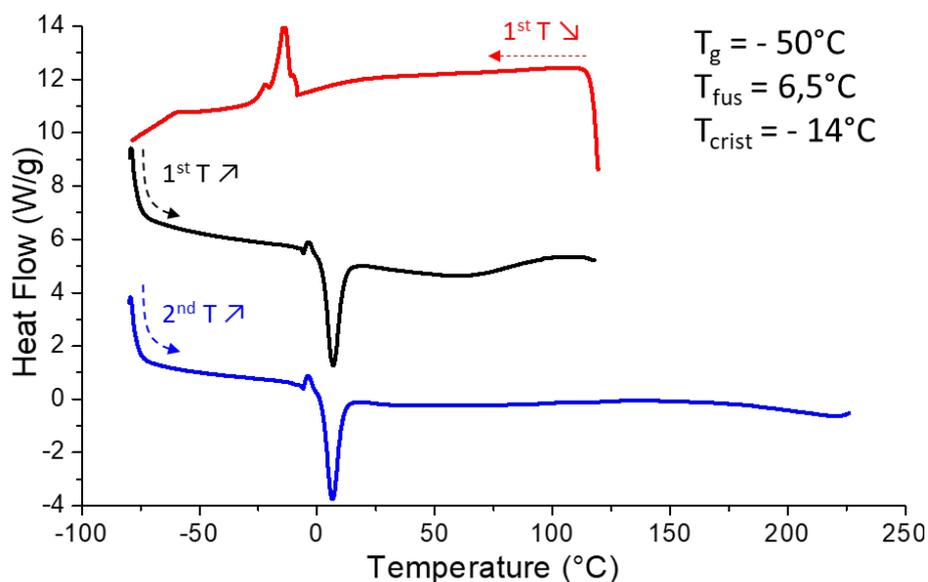


Figure 5. 26 : Analyse DSC de l'émulsion double OEGMA/TEGDA.

#### ii. Polymérisation du système MAM/MbA

Les émulsions de MAM/MbA ont été polymérisées par immersion dans un bain d'huile à 75°C pendant 24 h selon un protocole identique à celui des émulsions de OEGMA/TEGA. Les émulsions sont stables avec la température et la conversion des monomères, la taille des globules et des gouttelettes étant quasi inchangée avant et après polymérisation (Figure 5. 27, Figure 5. 28). On retrouve le même phénomène de séparation spatiale des gouttelettes au sein du globule après polymérisation déjà observé pour le système OEGMA/TEGDA (Figure 5. 28)

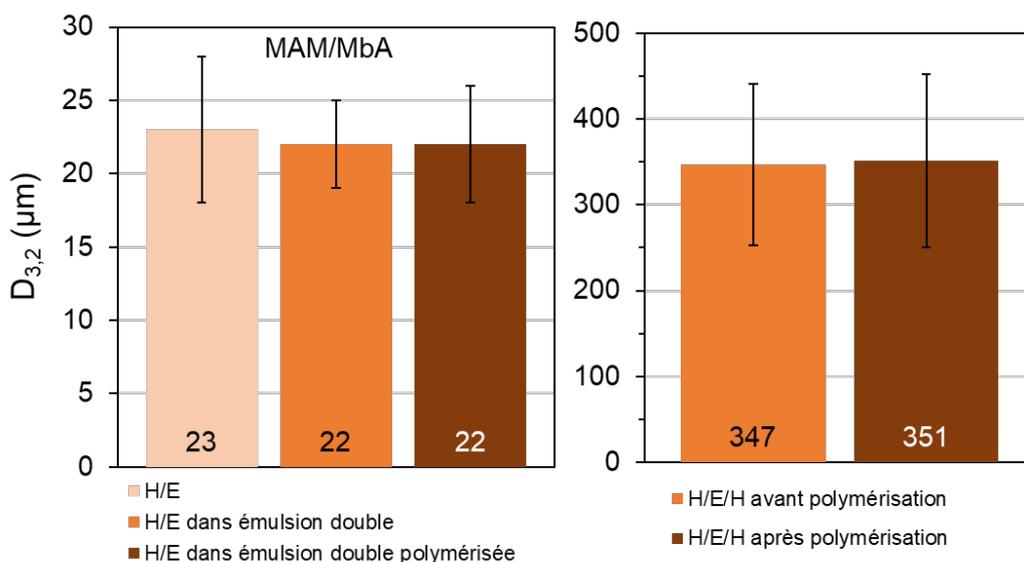


Figure 5. 27 : Gauche) distribution de taille des gouttelettes après formulation, après incorporation dans l'émulsion double, après polymérisation de l'émulsion double. Droite) distribution de taille de l'émulsion double avant et après polymérisation. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de la distribution.

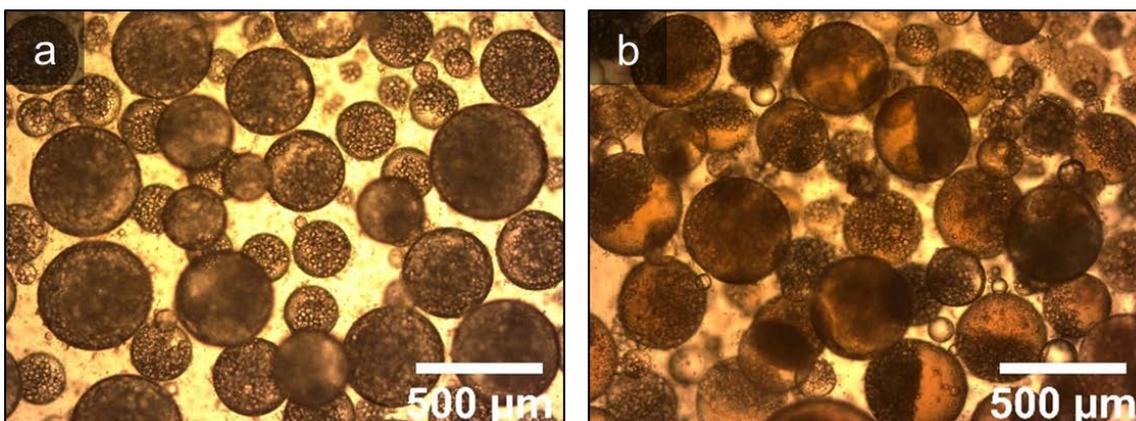


Figure 5. 28 : Emulsions doubles de MAM/MbA a) avant et b) après polymérisation. La concentration en NCCBr<sub>80%</sub> est fixée à 10 g/L par rapport à la phase dispersée.

Les capsules de MAM/MbA ont été observées au MEB afin de tester leur capacité à résister à un vide poussé et d'observer leur morphologie (Figure 5. 29). On remarque que de façon similaire aux capsules d'OEGMA/TEGDA, les capsules de MAM/MbA ne s'affaissent pas et sont recouvertes d'une écorce de NCCBr<sub>80%</sub>. En révélant l'intérieur des capsules par coupe, on retrouve la structure « Janus » observée en microscopie optique, avec une ségrégation entre une zone riche en gouttelettes et une zone riche en polymère.

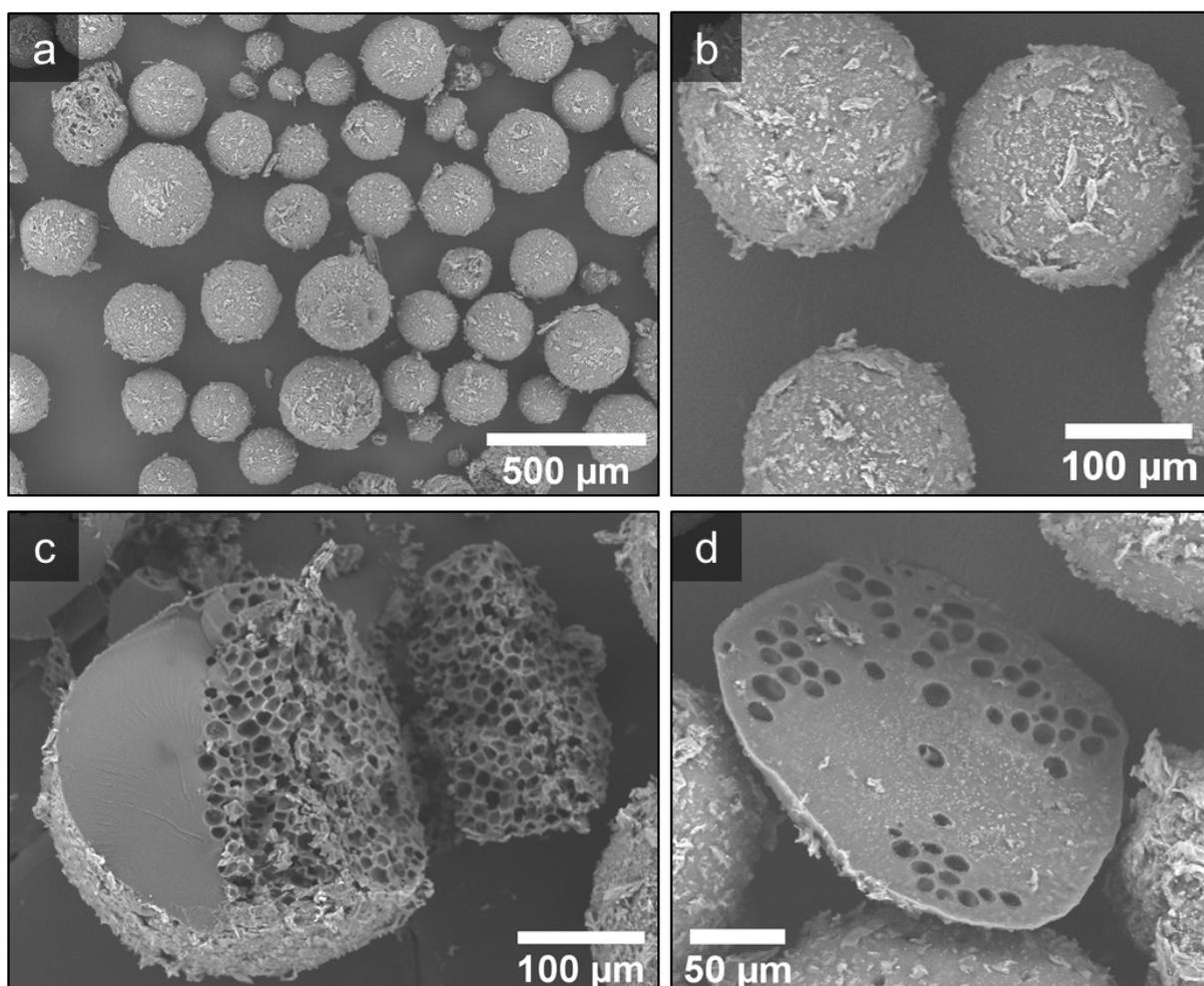


Figure 5. 29 : Emulsions doubles polymérisées avec le système MAM/MbA. a) vue d'ensemble, échantillon homogène, b) vue rapprochée des capsules avec écorce de NCCBr<sub>80%</sub>, c et d) coupes des capsules et visualisation des cavités.

La conversion du MAM et du MbA a été évaluée par gravimétrie couplée à de l'ATG (Figure 5. 30). De façon similaire à ce qui avait été réalisé pour le système OEGMA/TEGDA, une conversion « quasi » totale de 86% a été calculée. Cette conversion est supérieure à celle obtenue pour le système OEGMA/TEGDA. Le thermogramme révèle également la présence de plusieurs pics correspondants au polymère, dont 2 pics majoritaires à 282°C et 395°C. Ce phénomène peut s'expliquer du fait que la polymérisation n'est pas contrôlée, et que le MAM présente une réticulation qui peut être de nature chimique par la présence de MbA, mais également de nature physique par liaisons hydrogène<sup>28</sup>. Le polymère formé peut donc continuer à réticuler physiquement.

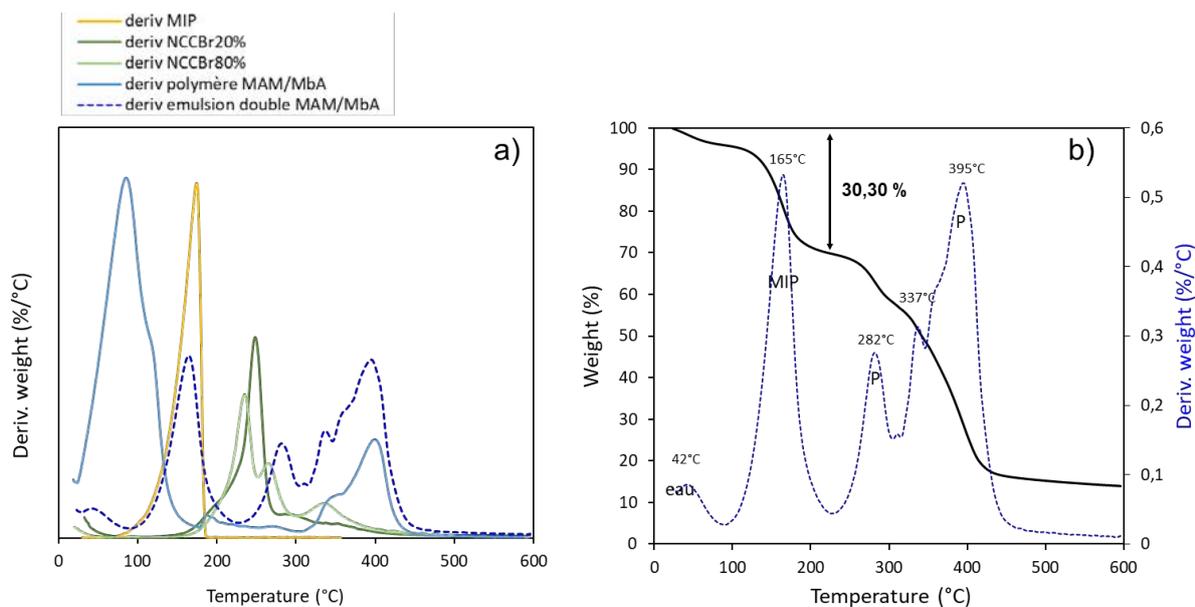


Figure 5. 30 : Analyses ATG, a) des constituants de l'émulsion double seuls, b) de l'émulsion double, pour le système MAM/MbA.

Par ailleurs, on remarque également que les capsules de MAM/MbA, qui ont préalablement été lavées à l'éthanol puis séchées, présentent une forte teneur en MIP de 26%<sub>m</sub> (pic à 165°C). Ce MIP peut être attribué à deux sources, soit provenant du MIP externe qui aurait été mal retiré par lavage, ou provenant du MIP encapsulé dans les gouttelettes. D'après l'aspect macroscopique « sec » des capsules (Figure 5. 31 a), on peut émettre l'hypothèse que la quasi-totalité du MIP externe a été retiré par le lavage. Le MIP résiduel visible en ATG des capsules de MAM/MbA serait donc attribué au MIP interne des gouttelettes. La fraction de MIP interne attendue dans l'émulsion double d'après la formulation est de 22%<sub>m</sub>, et correspond relativement bien au pourcentage obtenu par ATG de 26%<sub>m</sub>. Par conséquent on peut supposer que le MIP détecté en ATG correspond principalement au MIP interne des gouttelettes. Si tel est le cas, ces capsules pourraient bénéficier d'un intérêt supplémentaire, étant donné qu'elles pourraient être lavées à l'éthanol et stockées à l'état sec, tout en gardant leur chargement liquide intact.

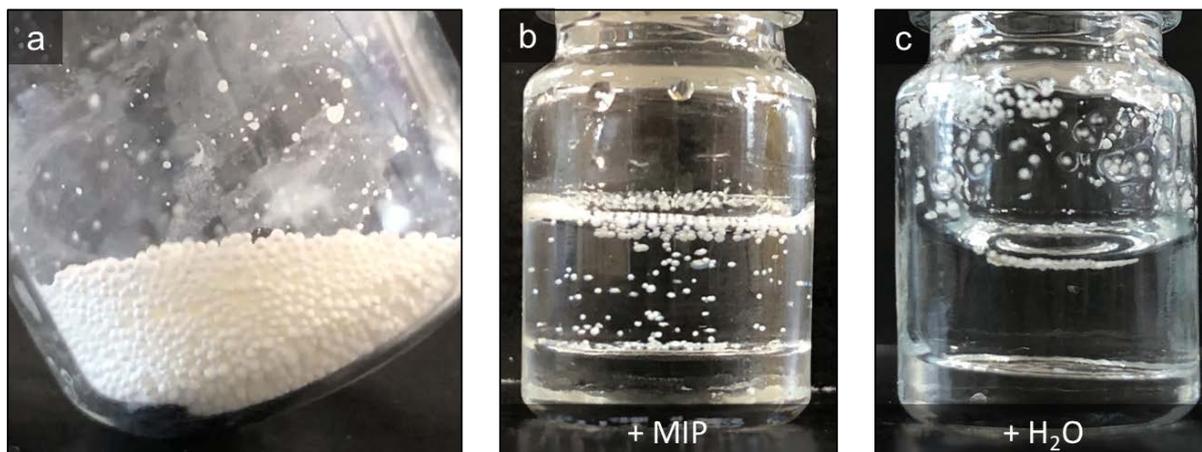


Figure 5. 31 : a) Aspect macroscopique des émulsions doubles de MAM/MbA polymérisées, lavées à l'éthanol et séchées, b) redispersées dans le MIP, c) redispersées dans l'eau.

Concernant l'affinité des capsules, celles-ci ne sont pas redispersables dans l'eau mais uniquement en milieu organique, comme pour leurs homologues d'OEGMA et TEGDA, et ce avant ou après séchage (Figure 5. 31 b, c).

Des analyses thermiques complémentaires ont été réalisées par DSC (Figure 5. 32). On remarque une transition de phase visible lors de la première chauffe qui disparaît lors de la deuxième chauffe. Ce phénomène peut être expliqué par la réticulation physique du méthacrylamide, déjà amorcée pendant la polymérisation, mais qui continue à s'opérer *in-situ*, et contribue à l'immobilisation totale des chaînes<sup>29</sup>. L'obtention d'un polymère totalement réticulé lors de la deuxième chauffe explique donc l'obtention d'un thermogramme totalement plat, à l'exception du pic d'évaporation de l'eau résiduelle.

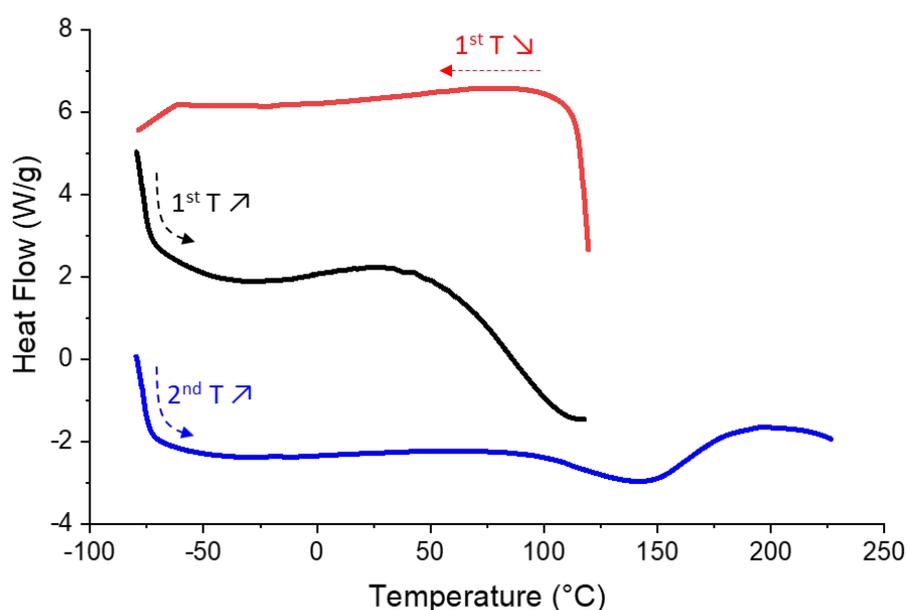


Figure 5. 32 : Thermogrammes de DSC de l'émulsion double MAM/MbA.

### 5.3.3 Propriétés mécaniques

Les deux types de capsules obtenues par polymérisation des émulsions doubles d'OEGMA/TEGDA et de MAM/MbA ont été comparées vis-à-vis de leurs propriétés mécaniques par compression. Le dispositif de compression utilisé est identique à celui présenté pour la compression des émulsions inverses (voir Chapitre 2, Chapitre 4 section 4.5).

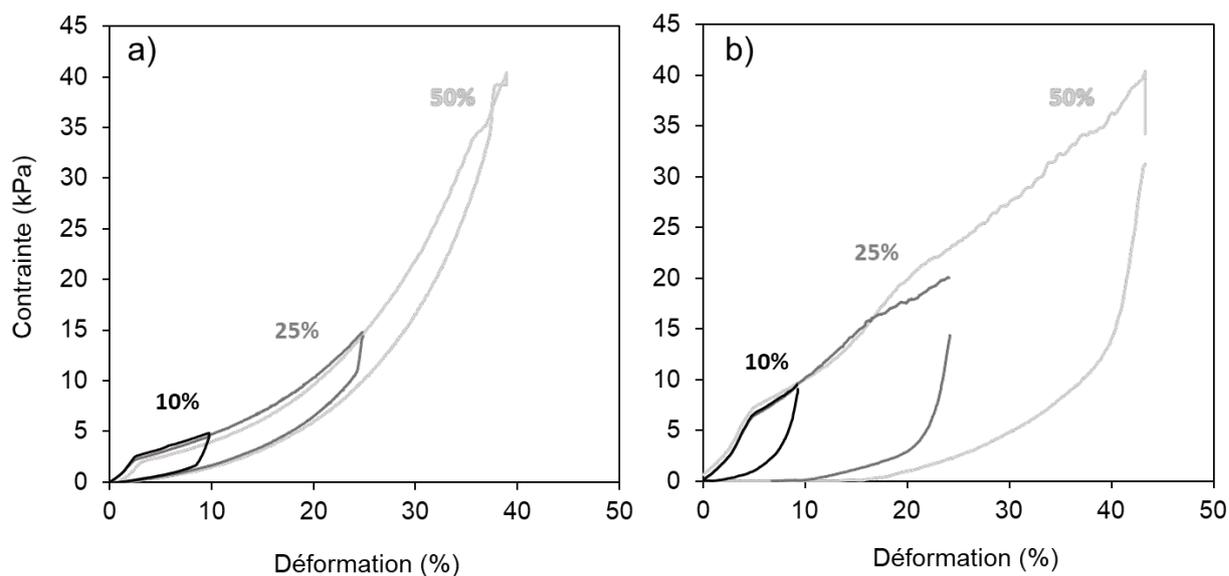


Figure 5.33 : Courbes de contrainte déformation pour différentes déformations imposées, 10%, 25%, 50%. Pour les systèmes d'émulsions doubles avec a) l'OEGMA/TEGDA, et b) le MAM/MbA.

On remarque que les cycles de compression-relaxation pour les émulsions doubles d'OEGMA/TEGDA (Figure 5.33 a) sont semblables à ceux obtenus pour les émulsions inverses. En effet, on retrouve un domaine élastique linéaire, suivi d'un domaine de déformation plastique et une densification. De la même façon, la déformation imposée est réversible puisque les objets réussissent à recouvrir leur forme initiale après déformation, ce qui peut également être observé par microscopie optique ou électronique à balayage (Figure 5.34 b, c). Cette absence de déformation est également notable par la superposition des trois cycles de compression successifs.

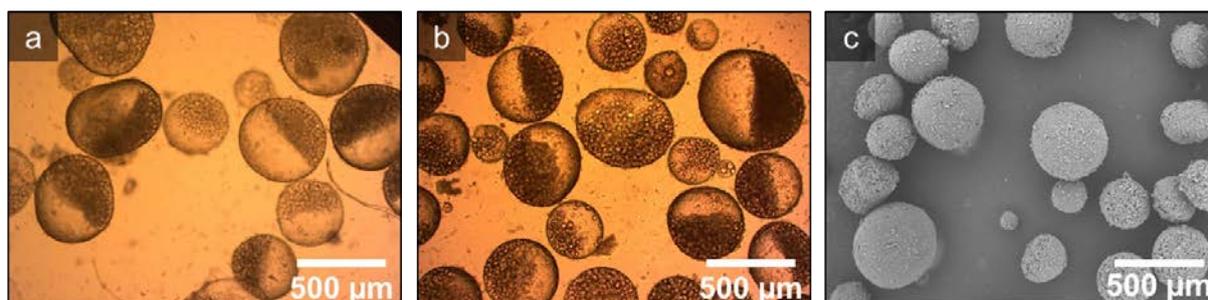


Figure 5.34 : Emulsion double d'OEGMA/TEGDA a) avant compression, b, c) après compression.

Concernant le module de compression, celui-ci est évalué à  $85 \pm 16$  kPa, à partir de la pente du domaine linéaire. Cette valeur de module est légèrement supérieure au module obtenu précédemment pour les émulsions inverses d'OEGMA/TEGDA entre 56 et 61 kPa, mais reste du même ordre de grandeur. Les systèmes sont cependant difficilement comparables puisqu'en dépit d'une composition en polymère identique (35%*m* OEGMA, 5%*m* TEGDA), de nombreux paramètres diffèrent. Parmi ces paramètres, on retrouve notamment un changement de la conversion (90% pour les inverses, 65% pour les doubles), du diamètre des globules (500  $\mu\text{m}$  pour les inverses, 350  $\mu\text{m}$  pour les doubles), du nombre de couches de NCCBr (15 couches pour les inverses, 10 couches pour les doubles) et enfin de la composition interne du fait de la présence des gouttelettes d'huile dans le cas des émulsions doubles.

Concernant le système d'émulsions doubles avec le MAM/MbA, le comportement en compression-relaxation est quelque peu différent (Figure 5. 33 b). En effet, la concavité de la courbe est moins affirmée et si on retrouve un domaine élastique linéaire pour de faibles déformations, il n'est plus possible de distinguer un domaine de déformation plastique d'une zone de densification aux plus hautes déformations. Cependant, la capacité du système à être hautement déformé et à recouvrir sa forme initiale est conservée, avec une légère déformation irréversible visible pour les cycles à 25 et 50% de déformation (Figure 5. 33 b, Figure 5. 35 b, c).

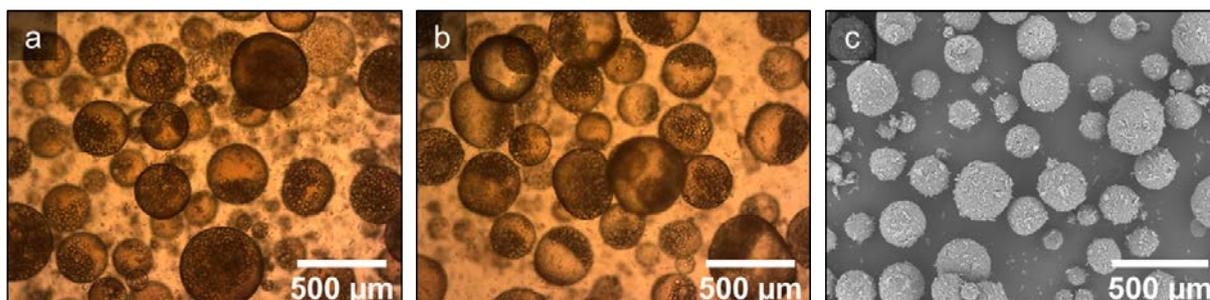


Figure 5. 35 : Emulsion double de MAM/MbA a) avant compression, b, c) après compression.

Contrairement aux matériaux élastiques, les matériaux viscoélastiques ne sont pas capables de stocker la totalité de l'énergie apportée par la déformation. Une partie de cette énergie est donc perdue, ou dissipée, sous forme de chaleur. Cette quantité d'énergie dissipée peut être évaluée par l'hystérèse formée par la boucle des courbes de contrainte et de relaxation. En effet, l'aire sous la courbe de compression peut être assimilée à la totalité de l'énergie mécanique apportée par la compression. L'aire sous la courbe de relaxation correspond, quant à elle, à la part d'énergie stockée qui est restaurée par le système. Ainsi, l'aire comprise entre les deux courbes correspond à l'énergie qui n'a pas

pu être stockée et est dissipée par le système. Une dissipation d'énergie importante est souvent recherchée pour des applications à valeur ajoutée nécessitant une résistance au choc, comme pour les revêtements d'équipement sportifs ou la composition d'emballages par exemple. Dans le cadre de cette étude, on remarque que le système MAM/MbA dissipe une quantité d'énergie bien plus importante par rapport au système OEGMA/TEGDA quel que soit le taux de déformation (Figure 5. 36).

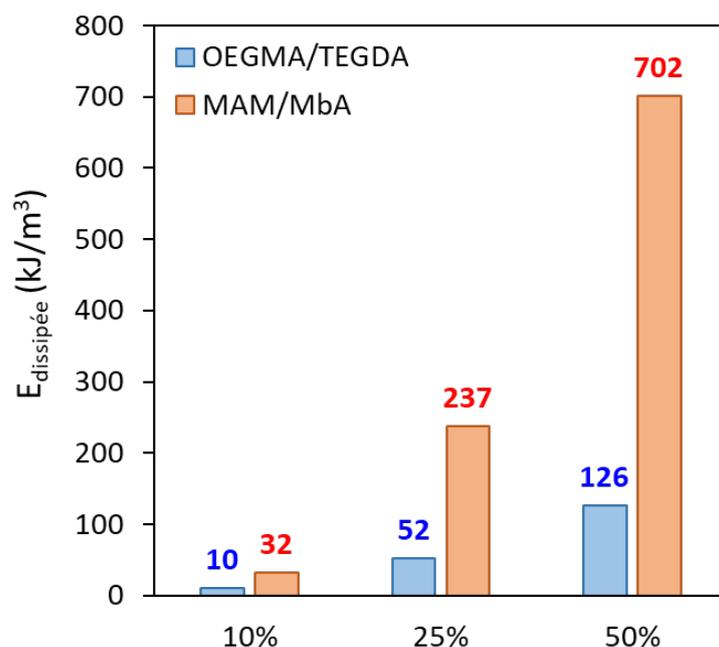


Figure 5. 36 : Energie dissipée en fonction de la déformation imposée pour chacun des systèmes de polymérisation OEGMA/TEGDA, MAM/MbA. Les aires ont été approximées par la méthode des trapèzes.

Ce comportement s'accompagne également d'un module de compression important, de  $144 \pm 26$  kPa, plus élevé que le module obtenu pour le système OEGMA/TEGDA en présence de 40 couches de NCCBr, alors qu'ici, dans le cas des émulsions doubles MAM/MbA, seules 15 couches de NCCBr<sub>80%</sub> sont présentes. Ces propriétés mécaniques plus importantes peuvent être mises en lien avec la  $T_g$  plus élevée du poly(MAM) de 210°C, mais également avec la double réticulation du réseau MAM/MbA. En effet, en plus de réticulation chimique apportée par le monomère bifonctionnel MbA, la réticulation physique apportée par le MAM *via* des liaisons hydrogène<sup>28</sup> permettrait de générer un réseau plus dense et plus robuste.

### 5.3.4 Encapsulation et libération

#### i. Encapsulation

Les deux types de capsules ayant montré une stabilité à la polymérisation et à la compression l'étude comparative d'encapsulation d'une espèce active a été menée. Nous avons montré précédemment que le système OEGMA/TEGDA pouvait encapsuler des fluorochromes hydrophobes et hydrophiles (respectivement le FY131SC et le bleu de toluidine) avec des taux d'encapsulation de 90% et 100%. Cette étude sera donc menée pour le système MAM/MbA afin d'évaluer sa capacité à encapsuler un actif modèle comme le fluorochrome hydrophobe FY131SC. Une seconde étude sera menée sur les deux systèmes de polymérisation en parallèle et leur capacité à encapsuler la curcumine, un actif anti-inflammatoire et anti-oxydant.

#### a) Encapsulation molécule modèle

De façon similaire à ce qui a été fait sur le système OEGMA/TEGDA, des émulsions directes puis doubles ont été formulées en présence de FY131SC. L'ajout du fluorochrome au MIP n'a pas affecté la formulation des émulsions directes ou doubles qui ont conservé leurs diamètres respectifs de  $23 \pm 5$  et  $351 \pm 101$   $\mu\text{m}$  sans FY131SC, à  $27 \pm 3$   $\mu\text{m}$  et  $405 \pm 102$   $\mu\text{m}$  en présence de FY131SC (Figure 5. 37).

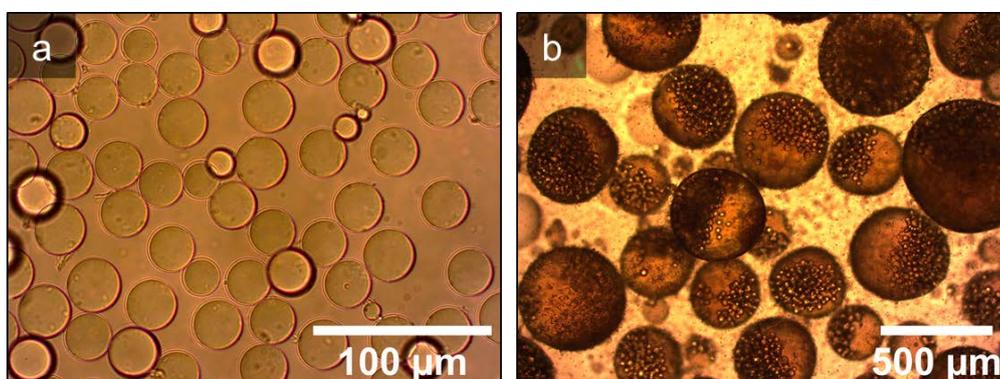


Figure 5. 37 : Emulsions a) directe et b) double avec le système de polymérisation MAM/MbA, en présence de FY131SC dans le MIP interne. Observation en microscopie optique.

L'observation de ces mêmes émulsions en microscopie confocale permet de visualiser la localisation du fluorochrome (Figure 5. 38). Dans le cas des émulsions simples, le fluorochrome est bien localisé dans les gouttelettes et ceci est également valable pour les émulsions doubles. Une coloration peu intense de la phase continue est visible, révélatrice qu'une partie du FY131SC n'a pas pu être encapsulé (Figure 5. 38 c)

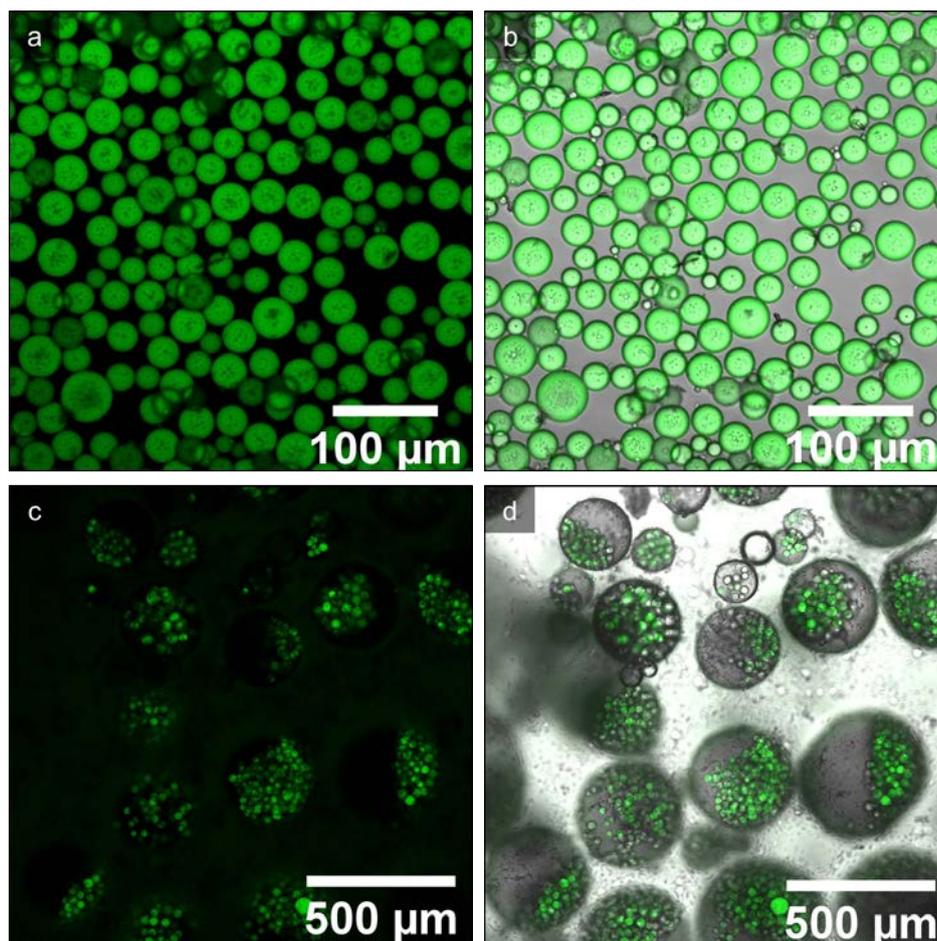


Figure 5. 38 : Emulsion a,b) directe et c, d) double en présence de FY131SC dans le MIP des gouttelettes. Observation au microscope confocal : a, c) en canal vert, b, d) en superposition du champ clair et du canal vert.

Afin de quantifier la quantité de FY131SC effectivement encapsulée dans les émulsions doubles, un suivi indirect du taux d'encapsulation a également été réalisé. De façon identique au système OEGMA/TEGDA, une émulsions double contenant du FY131SC dans les gouttelettes a été polymérisée et une seconde a été gardée à température ambiante en tant que témoin. La phase continue des deux émulsions a été dosée à différents temps par UV-visible afin de quantifier la quantité de fluorochrome libre (Figure 5. 39). Après formulation, 80% de l'actif a pu être encapsulé dans les émulsions doubles de MAM/MbA. La polymérisation n'affecte pas la capacité des capsules à retenir le FY131SC dans les gouttelettes puisqu'après 24 h à 75°C ce taux reste constant. L'encapsulation reste stable pendant plus de deux semaines pour les capsules de MAM/MbA et pour les émulsions doubles témoin.

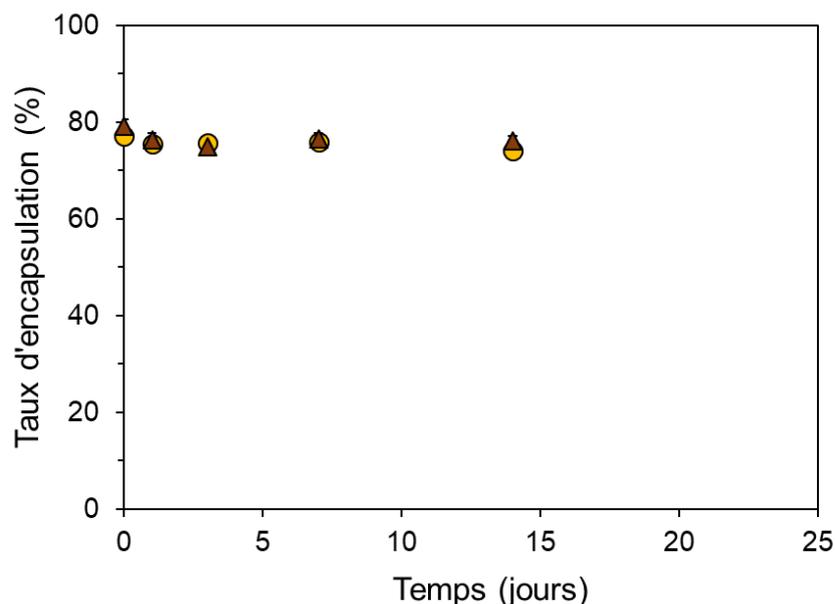


Figure 5. 39 : Suivi du taux d'encapsulation des émulsions doubles de MAM/MbA formulées avec du FY131SC, avant (cercles jaunes) ou après (triangles marrons) polymérisation.

#### b) Encapsulation d'une espèce active : la curcumine

L'encapsulation d'une molécule modèle ayant bien fonctionné pour les deux systèmes de polymérisation, l'encapsulation d'une espèce active a été considérée. Le choix de l'espèce à encapsuler s'est orienté vers une molécule hydrophobe, ayant des propriétés valorisables en application topique. En effet, une orientation cosmétique, biomédicale a été retenue afin de valoriser la biocompatibilité du système. De plus, étant donnée la taille importante des objets synthétisés, des applications nécessitant l'injection sont à exclure. Une application topique semble donc prometteuse au vu des propriétés mécaniques de ces objets. La curcumine a été choisie comme molécule d'intérêt pour ses propriétés anti-oxydantes et radio protectrices. Des études ont de plus montré que l'application de curcumine sur la peau pouvait avoir un effet bénéfique sur la réparation de blessures cutanées<sup>30</sup>. Par ailleurs, cette molécule peut être facilement détectée par UV-visible et possède un maximum d'absorption à 417 nm ne se superposant pas aux pics d'absorption du MIP (Figure 5. 40).

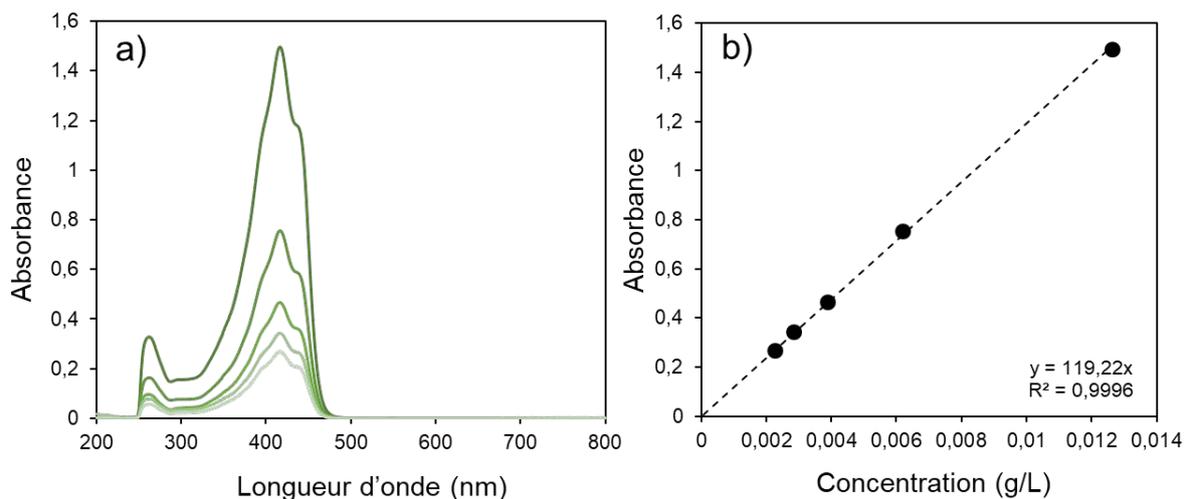


Figure 5. 40 : a) Spectre d'absorbance de la curcumine dans le MIP pour plusieurs concentrations, b) courbe de calibration résultante en prenant en compte l'absorbance à 417 nm.

La curcumine a donc été ajoutée au MIP à une concentration de 0,01 g/L afin de formuler des émulsions directes puis doubles et d'évaluer sa capacité à être encapsulée dans nos systèmes. Les émulsions directes et doubles formulées en présence de curcumine sont stables, avec peu de variation de taille, indépendamment du système de polymérisation (Figure 5. 41). Pour le système OGEMA/TEGDA les diamètres respectifs sont de  $34 \pm 9 \mu\text{m}$  et  $353 \pm 118 \mu\text{m}$  sans curcumine et de  $27 \pm 6 \mu\text{m}$  et  $310 \pm 70 \mu\text{m}$  avec curcumine. De la même façon pour le système MAM/MbA, les diamètres sont respectivement de  $23 \pm 5 \mu\text{m}$  et  $351 \pm 101 \mu\text{m}$  sans curcumine et de  $21 \pm 4 \mu\text{m}$  et  $285 \pm 85 \mu\text{m}$  avec curcumine.

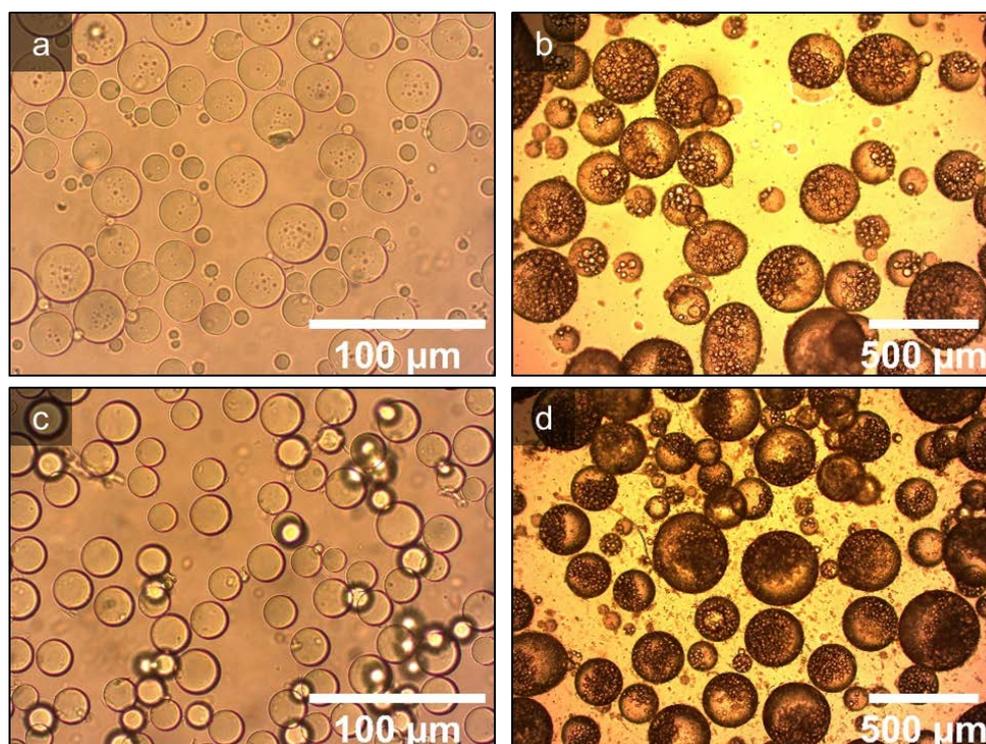


Figure 5. 41 : Emulsions directe et double en présence de curcumine dans les gouttelettes à 0,01 g/L avec le système de polymérisation a, b) OEGMA/TEGDA, c, d) MAM/MbA.

Le taux d'encapsulation a été évaluée pour chacun des deux systèmes par UV-visible, de façon similaire au FY131SC, en utilisant la courbe de calibration précédemment établie (Figure 5. 40, Figure 5. 42). On remarque deux comportements différents pour les deux systèmes. En effet, pour le système MAM/MbA (Figure 5. 42 b), la polymérisation des émulsions doubles a peu d'impact sur le taux d'encapsulation de la curcumine qui reste constant à environ 75%. Cependant, on remarque que les émulsions polymérisées permettent de retenir plus efficacement la curcumine, avec un taux d'encapsulation qui reste constant, contrairement aux émulsions non polymérisées dont le taux d'encapsulation diminue de 20-30% dès 3 jours de stockage. La polymérisation de la phase aqueuse intermédiaire a donc bien un impact positif sur la durée de l'encapsulation, et permet de retenir plus efficacement l'actif.

Pour le système contenant l'OEGMA/TEGDA (Figure 5. 42 a), le comportement est drastiquement différent. En effet, le taux d'encapsulation à  $t=0$  est assez faible, de 40% que ce soit pour le système polymérisé ou non. Ce qui est remarquable est que ce taux d'encapsulation augmente dans le temps pour les deux systèmes, avec une propension d'autant plus importante lorsque la phase intermédiaire est polymérisée (40% à  $t=0$ , puis respectivement 70% et 90% à  $t=7$  jours pour le système non polymérisé et le système polymérisé).

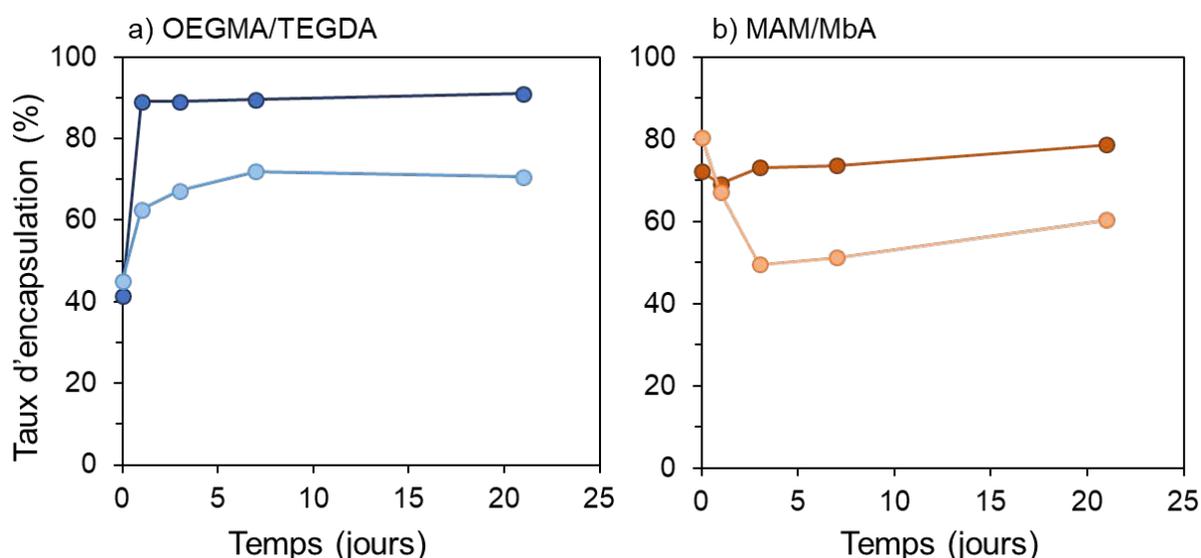


Figure 5. 42 : Taux d'encapsulation des émulsions doubles polymérisées. Les émulsions polymérisées sont symbolisées en couleurs foncées, les émulsions non polymérisées en couleur claire. a) système OEGMA/TEGDA, b) système MAM/MbA.

Afin de pouvoir expliquer ce comportement, il est nécessaire de rappeler que la mesure du taux d'encapsulation consiste à doser la quantité de curcumine dans le MIP continu. C'est donc une méthode indirecte. De fait, l'augmentation apparente du taux

d'encapsulation peut être expliquée de différentes façons. La première hypothèse est que la curcumine peut avoir été dégradée dans la phase continue. Cette dégradation induirait une diminution du signal en absorbance, donc une diminution de la concentration calculée dans le MIP continu et ainsi une augmentation du taux d'encapsulation. Cette hypothèse a pu être écartée par différents essais témoins (Figure 5. 43). L'effet de la température sur la curcumine et en particulier sur son absorbance a été vérifiée (Figure 5. 43 a) et montre que la température n'a pas d'influence. La curcumine n'a donc pas été dégradée pendant le procédé de polymérisation conduit à 75°C pendant 24 h. L'effet de la lumière a également été évalué, la curcumine étant une molécule sensible à la lumière<sup>30</sup> (Figure 5. 43 b). Deux émulsions doubles non polymérisées contenant de la curcumine ont été comparées vis-à-vis de leur taux d'encapsulation, l'une étant stockée à l'abri de la lumière. Cependant les profils restent similaires aux résultats décrits en Figure 5. 42 a, avec une augmentation globale du taux d'encapsulation dans le temps, écartant l'hypothèse d'une dégradation par la lumière.

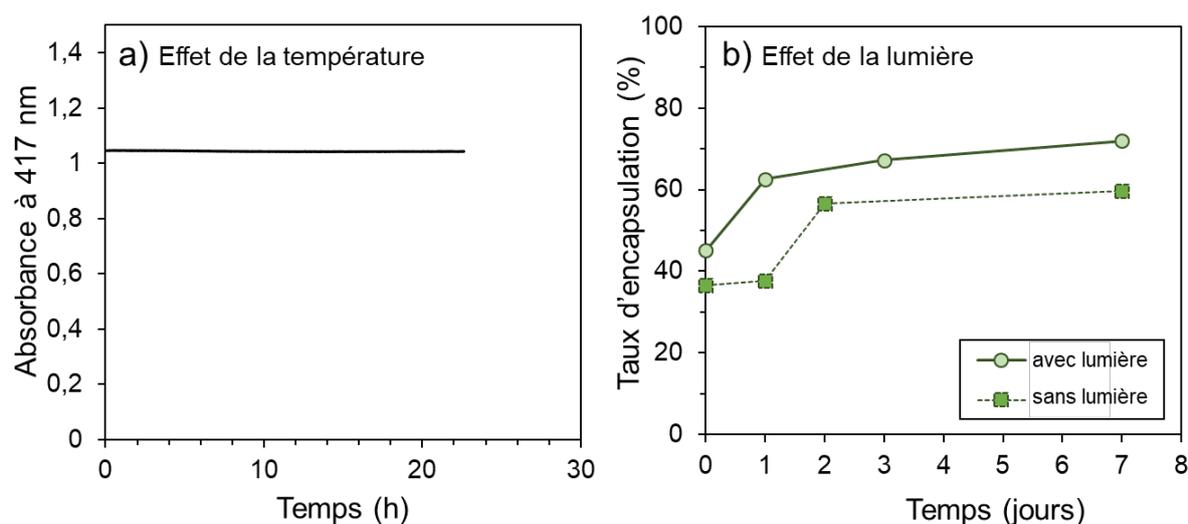


Figure 5. 43 : a) Effet de la température (75°C, 24 h) sur l'absorbance de la curcumine à 417 nm. b) Influence de l'exposition à la lumière sur le taux d'encapsulation de la curcumine.

La seconde hypothèse qui peut être avancée pour expliquer l'augmentation du taux d'encapsulation de la curcumine par les émulsions doubles d'OEGMA/TEGDA dans le temps, est que la curcumine est réabsorbée par les globules. Dans un premier temps, afin de vérifier cette hypothèse, des gels d'OEGMA ont été synthétisés par polymérisation radicalaire d'une solution d'OEGMA dans l'eau à 40%*m* (gels similaires à ceux obtenus en Chapitre 4, Section 4. 2. 2 Figure 4. 14) et introduits dans une solution de MIP contenant de la curcumine (Figure 5. 44). On remarque que le gel initialement transparent devient jaune au cours du temps. De la même façon la couleur jaune de la solution de curcumine

diminue en intensité avec le temps. La concentration en curcumine dans la solution de MIP a donc été dosée par UV-visible au cours du temps (Figure 5. 44) et montre une absorption significative de la molécule par le gel d'OEGMA. L'hypothèse d'une réabsorption par les globules de la curcumine non encapsulée peut donc être envisagée.

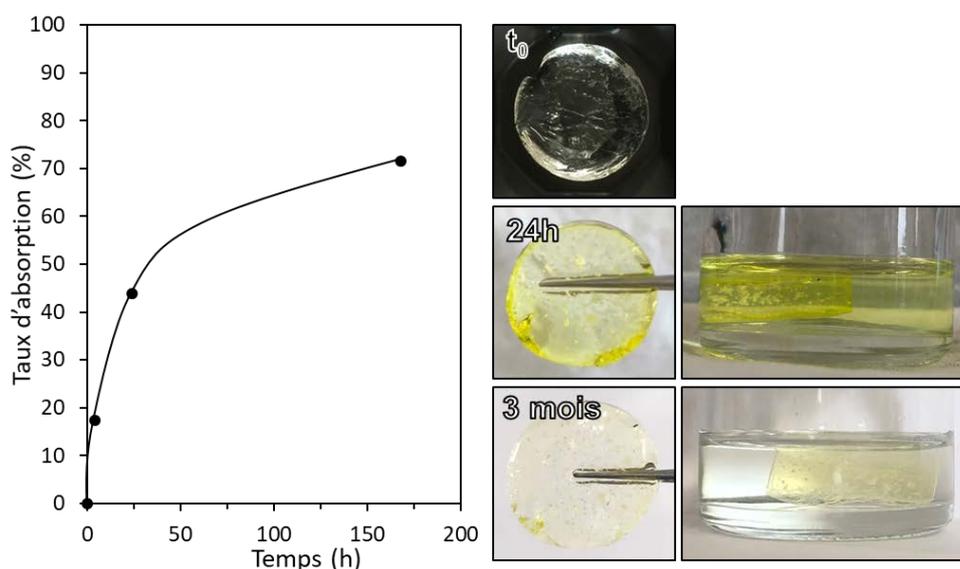


Figure 5. 44 : Absorption de la curcumine par un gel d'OEGMA/TEGDA dans le temps. Photos de l'évolution de l'aspect macroscopique du gel transparent et de la solution jaune de curcumine.

La solubilité de la curcumine dans l'eau est normalement faible, la molécule étant hydrophobe. Cependant cette solubilité peut être augmentée par l'introduction d'espèces ayant une affinité pour l'interface comme le dodécyle sulfate de sodium, certains polysaccharides linéaires, du polyéthylène glycol, des cyclodextrines, entre autres<sup>31</sup>. Ainsi, la présence de l'OEGMA et de ses chaînes de PEG pendantes, peut permettre la solubilisation de la curcumine dans la phase aqueuse intermédiaire et ce phénomène semble être exacerbé lorsque l'OEGMA est polymérisé, possiblement du fait de l'organisation des chaînes pendantes dans le système polymérisé. L'influence de la concentration en OEGMA sur la solubilité de la curcumine a été évaluée en Figure 5. 45, avec une proportion croissante de curcumine solubilisée dans la phase aqueuse avec l'augmentation de la concentration en OEGMA, signifiée par une intensification de la couleur jaune dans la phase aqueuse initialement incolore. La rétention en curcumine dans la phase huileuse a été évaluée par UV-visible.

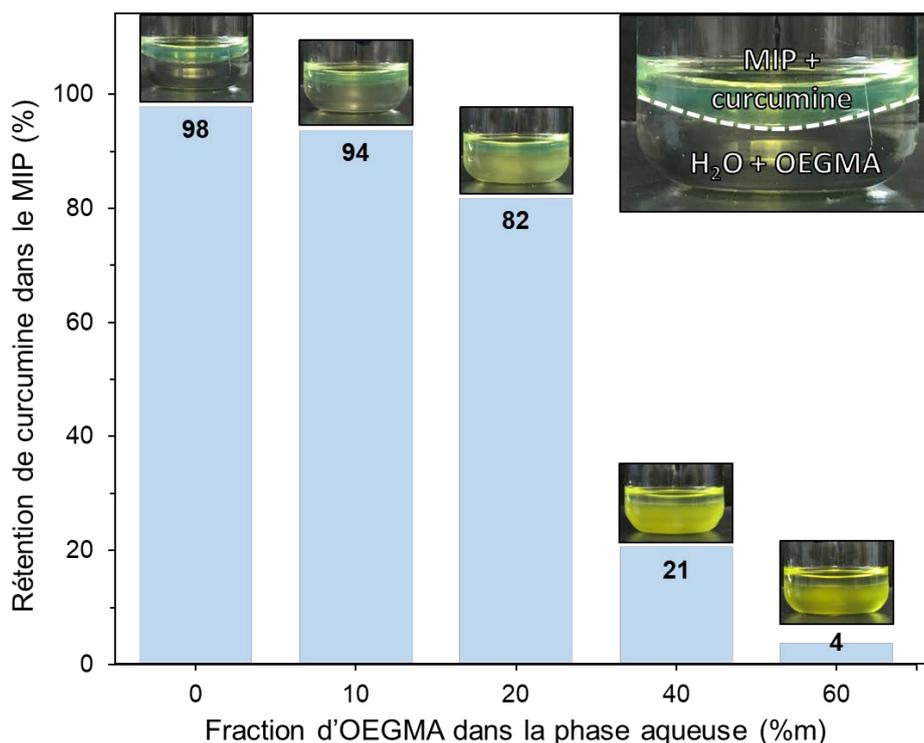


Figure 5. 45 : Diffusion de la curcumine dans la phase aqueuse en fonction de la concentration en OEGMA. Pour chaque fraction d'OEGMA dans l'eau, une photo macroscopique du mélange biphasique à l'équilibre est proposée. La photo présentée en encart en haut à droite représente la répartition initiale des composés.

Le choix de la curcumine est intéressant puisqu'il permet d'induire deux comportements différents selon le système de polymérisation choisi. Lorsque le MAM/MbA est choisi et est polymérisé, ce système permet d'encapsuler la curcumine classiquement et de maintenir de bons taux d'encapsulation d'environ 80% dans le temps. Lorsqu'au contraire le système OEGMA/TEGDA est choisi, la curcumine peut être en partie encapsulée dans les gouttelettes à hauteur de 40%, mais également absorbée par les globules depuis le milieu continu *a posteriori* pour atteindre des taux d'encapsulation totaux de 90%. Cette caractéristique soulève un intérêt vis-à-vis d'applications pour l'absorption sélective, ou pour l'encapsulation en tant que seconde étape après la formation des capsules ou le rechargement de capsules recyclées.

En dépit de ces avantages, l'encapsulation de la curcumine a été mise de côté pour l'étude de la libération d'un actif. En effet, la différence de comportement existante ne permettait pas d'évaluer l'impact seul du système de polymérisation sur la libération de l'actif.

#### ii. Libération sous compression

L'étude de la libération a été conduite sur les systèmes OEGMA/TEGDA et MAM/MbA contenant le fluorochrome FY131SC dans les gouttelettes de MIP internes. L'étude précédemment menée a montré que les deux types de capsules permettaient d'obtenir de

bon taux d'encapsulation dans le temps, au-delà de 70-80% pendant plus d'un mois. Ces deux types de capsules ont également montré des propriétés mécaniques bien distinctes avec un module de compression plus important pour le système MAM/MbA, ainsi qu'une énergie dissipée plus importante. Les essais de libération ont été conduits selon différents modes. Les comportements des capsules d'OEGMA/TEGDA et de MAM/MbA ont été étudiés selon deux modes de compression : en compression confinée, par compression des capsules en seringue (Figure 5. 46) et un mode de compression non confiné en mortier.

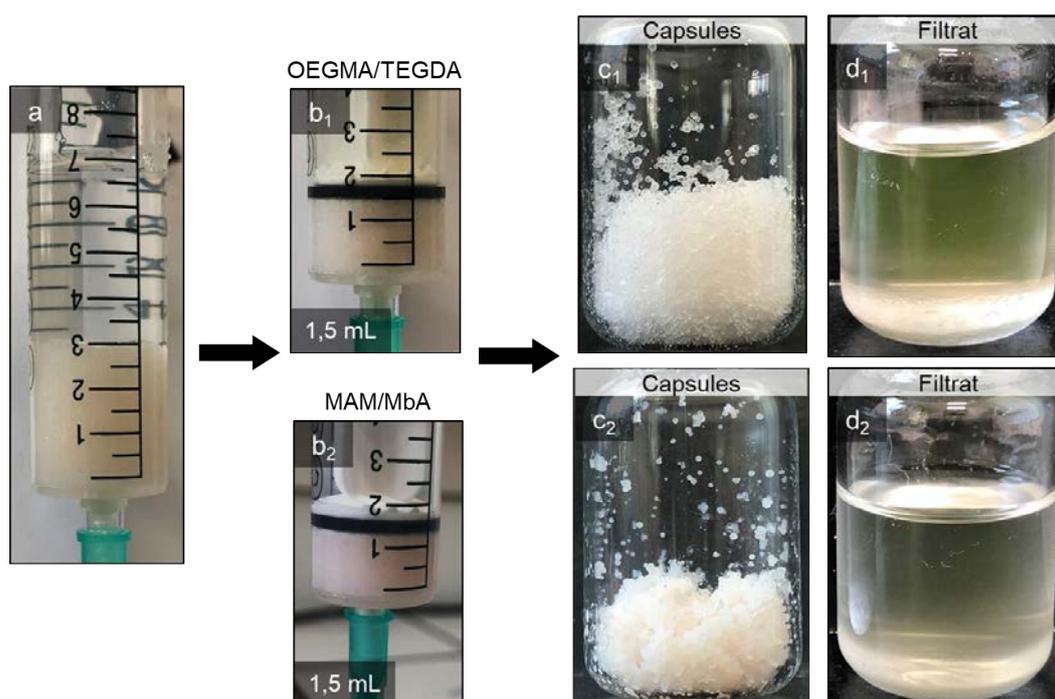


Figure 5. 46 : Procédé de compression des capsules en seringue. a) Mise en place de la suspension dans la seringue, b) suspension à la compression maximale, c) capsules comprimées récupérées, d) filtrat constitué du MIP récolté. L'indice 1 correspond à l'OEGMA/TEGDA, l'indice 2 au MAM/MbA.

Dans un premier temps les capsules ont été comprimées dans une seringue en régime de compression confinée (le cisaillement et l'élongation induit par la seringue ont été bloqués grâce à un insert en coton servant également de filtre). La quantité de FY131SC dans la phase continue de la dispersion de capsules a été évaluée avant et après compression (Figure 5. 47). On observe deux comportements différents selon la composition des capsules. La compression des capsules constituées d'OEGMA/TEGDA a permis une libération partielle du FY131SC, en moyenne de +19%. Tandis que pour les capsules de MAM/MbA, quasi aucune libération n'a été induite par cette compression confinée (en moyenne +7%). Le mode de compression confinée permet cependant de récupérer les capsules intactes, puisqu'après compression elles peuvent être redispersées

dans du MIP et gardent une morphologie sphérique quel que soit le système de polymérisation (Figure 5. 47 a, b), de façon similaire à ce qui avait observé après compression au rhéomètre (Figure 5. 34, Figure 5. 35).

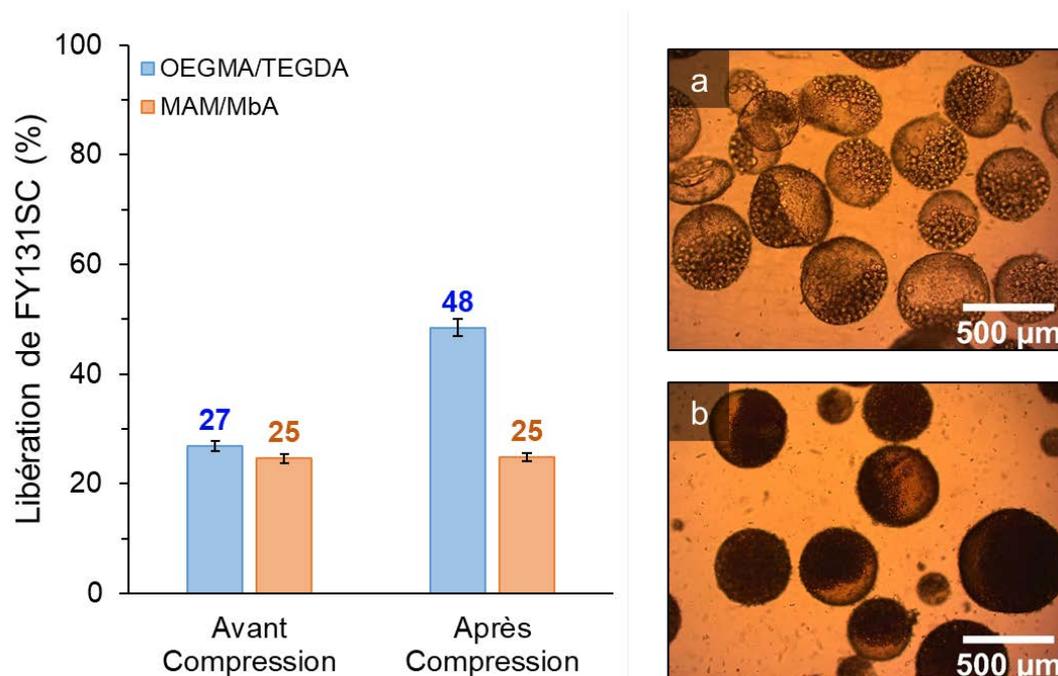


Figure 5. 47 : Quantité de FY131SC présent en dehors des capsules avant et après compression confinée en seringue. Observation des capsules au microscope optique après compression : a) OEGMA/TEGDA, b) MAM/MbA.

Les capsules ont pu être observées en microscopie confocale (Figure 5. 48, Figure 5. 49). On remarque bien que le fluorochrome introduit dans les gouttelettes y est toujours présent et que la phase de MIP externe est, elle aussi, fortement colorée, témoignant de la fuite de l'actif vers l'extérieur des capsules. L'analyse des niveaux de gris sur une tranche de l'échantillon révèle que l'intensité de fluorescence du MIP externe est plus importante dans le cas des capsules d'OEGMA/TEGDA que dans le cas des capsules de MAM/MbA (Intensité de niveau de gris de  $33 \pm 4$  pour l'OEGMA/TEGDA contre  $20 \pm 2$  pour le MAM/MbA, les paramètres d'acquisition étant identiques pour les deux systèmes). Ceci est en accord avec la libération n'ayant eu lieu que dans le cas des capsules d'OEGMA/TEGDA, pour des concentrations initiales en FY131SC équivalentes dans les deux systèmes.

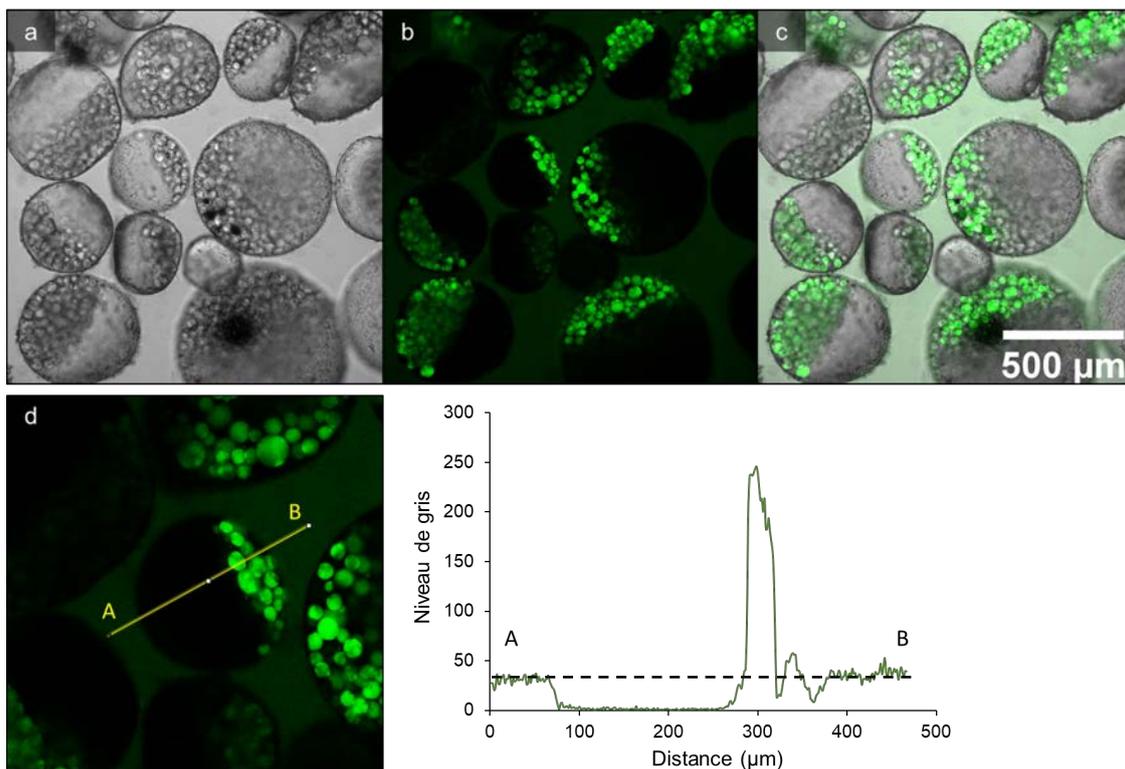


Figure 5. 48 : Observation des capsules de OEGMA/TEGDA au microscope confocal après compression confinée. Visualisation a) en champ clair, b) en canal vert, c) superposition des deux canaux, d) agrandissement de b. Le graphique représente l'intensité du signal sur la longueur de la ligne jaune tracée en d.

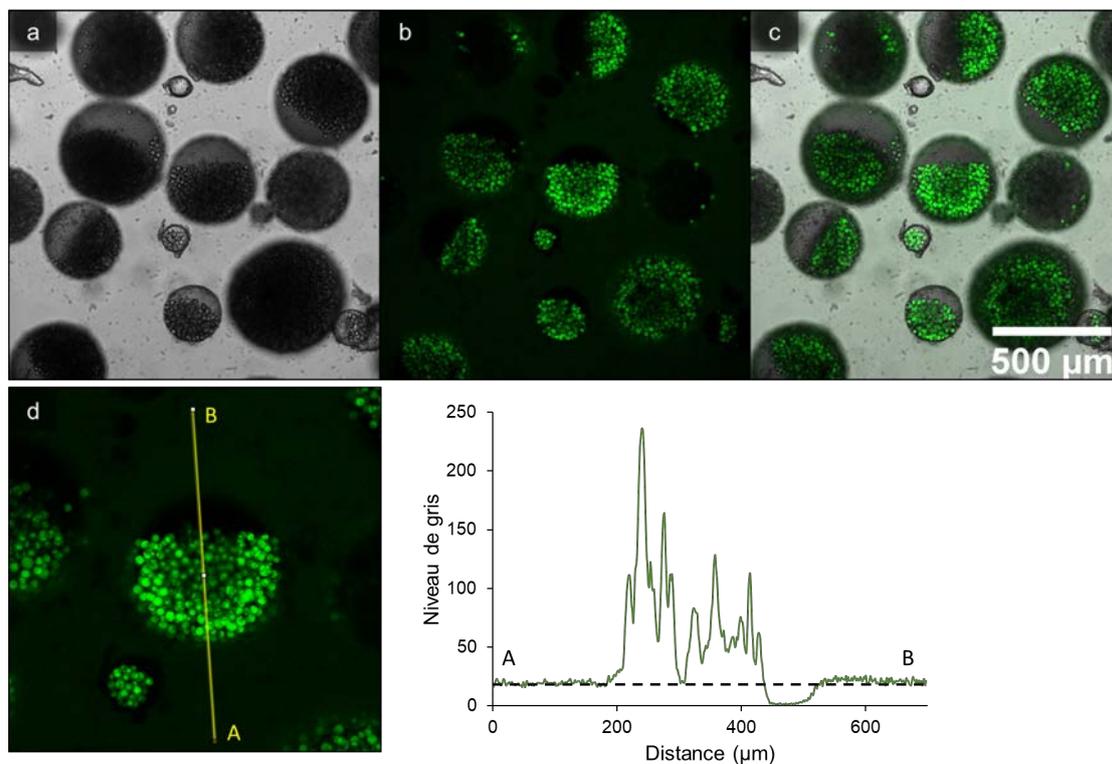


Figure 5. 49 : Observation des capsules de MAM/MbA au microscope confocal après compression confinée. Visualisation a) en champ clair, b) en canal vert, c) superposition des deux canaux, d) agrandissement de b. Le graphique représente l'intensité du signal sur la longueur de la ligne jaune tracée en d.

En parallèle, un mode de compression non confinée a également été étudié. Pour cela, les capsules ont été introduites dans un mortier et ont été écrasées pendant 2 min à l'aide d'un pilon. Ce type de compression soumet les capsules à un mélange de différents types de déformations (cisaillement, élongation...) et leur laisse également davantage de degré de liberté. Concernant la libération de FY131SC, on remarque que les deux systèmes parviennent à libérer partiellement leur contenu, avec une proportion équivalente de +10% pour les deux systèmes. Par ailleurs, contrairement à la compression confinée, le mode de compression par mortier affecte de façon irréversible les capsules d'OEGMA/TEGDA. En effet, si les capsules de MAM/MbA gardent leur morphologie sphérique, la suspension de capsules d'OEGMA/TEGDA après compression change d'aspect et devient davantage visqueuse. L'observation par microscopie optique révèle que la majeure partie des capsules d'OEGMA/TEGDA se sont cassées sous l'effet de la compression au mortier (Figure 5. 50 a).

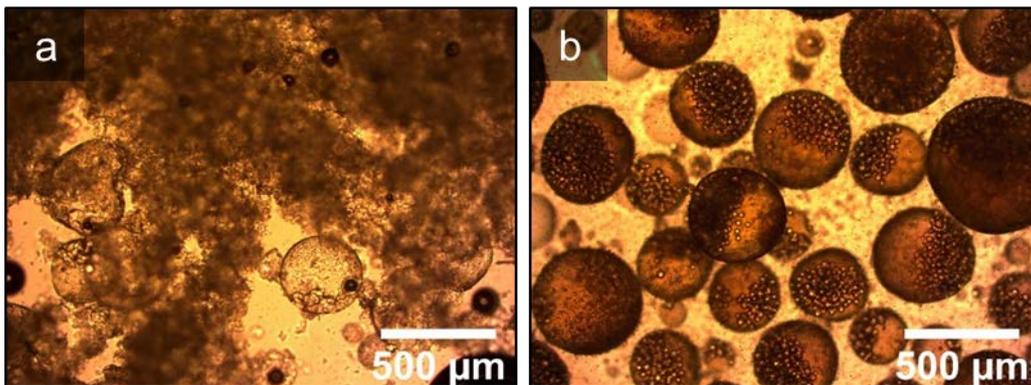


Figure 5. 50 : Observation des capsules au microscope optique après compression : a) OEGMA/TEGDA, b) MAM/MbA.

Au regard des résultats qui avaient été obtenus par compression au rhéomètre (Figure 5. 33) ces résultats semblent surprenants. En effet, il aurait été attendu que les capsules d'OEGMA/TEGDA ne cassent pas. De fait, les capsules d'OEGMA/TEGDA présentent un module de compression plus faible que celui pour le MAM/MbA (85 kPa contre 144 kPa), une déformabilité plus importante pour une contrainte fixée et densité de réticulation plus faible. En effet, le motif de TEGDA est relativement long en comparaison avec le MbA, le système de capsules de MAM/MbA dispose en plus de la réticulation chimique d'une réticulation physique et d'une  $T_g$  plus élevée. Par ailleurs, les capsules de MAM/MbA disposent également d'une capacité plus importante à dissiper l'énergie par rapport à celles d'OEGMA/TEGDA comme établi en Figure 5. 36. Cette différence de comportement

pourrait rentrer en compte dans une explication sur le fait que les capsules de MAM/MbA ne cassent pas.

Néanmoins, il reste difficile d'établir un lien direct entre les résultats obtenus sur le dispositif de compression confiné au rhéomètre et les résultats acquis en compression non confinée au mortier. En effet, la rupture n'a jamais pu être atteinte au rhéomètre et la contrainte imposée au mortier est hétérogène et non contrôlée (cisaillement et élongation, application manuelle de la contrainte). Indépendamment de ces considérations, la compression au mortier reste intéressante, puisqu'elle permet d'accéder à la rupture préférentielle d'un type de capsules et d'induire une libération provoquée.

En regard des résultats de compression, il est intéressant également de noter que la rupture des capsules d'OEGMA/TEGDA s'accompagne d'une libération relativement faible de FY131SC dans la phase continue. En effet, au vu de la destruction des capsules, on s'attendrait à avoir une libération quasi-totale de l'actif dans le milieu extérieur. Cependant, les capsules synthétisées étant des capsules matricielles multi-cœur, la rupture des objets ne se produit pas forcément au niveau des gouttelettes. Par ailleurs, la composante liquide induite par la faible conversion pourrait également influencer sur la transmission de la contrainte au travers des globules sur les gouttelettes. On remarque également que seulement une portion de l'échantillon a cassé, certaines capsules étant encore intactes dans le milieu (Figure 5. 51).

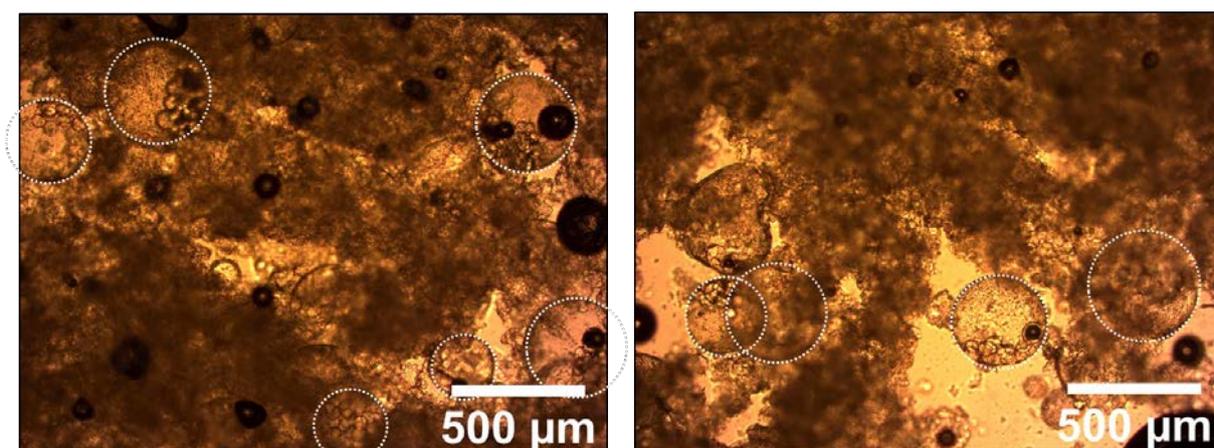


Figure 5. 51 : Capsules d'OEGMA/TEGDA après compression non confinée en mortier. Les cercles blancs en pointillés indiquent la présence de capsules intactes.

#### 5.4 Conclusion du chapitre

Nous avons pu montrer dans ce chapitre qu'il était possible de stabiliser des émulsions doubles uniquement à l'aide de NCCBr. Des émulsions doubles H/E/H constituées de MIP en tant que phase interne et externe ont pu être formulées en faisant varier la nature du monomère et du réticulant en phase aqueuse intermédiaire. Des dérivés de polyéthylène glycol, l'OEGMA comme monomère et le TEGDA comme réticulant, ont été choisis pour étudier des émulsions doubles modèles. Ces émulsions doubles ont par la suite pu être polymérisées par voie radicalaire, pour produire des capsules matricielles de type multi-cœur. Ces objets ont montré une bonne capacité à encapsuler des molécules hydrophobes et hydrophiles, avec de bons taux d'encapsulation entre 90 et 100% sur plus d'un mois, mettant en avant le potentiel de ces objets pour des applications en encapsulation et libération d'actifs.

Notre étude s'est ensuite focalisée sur la comparaison du comportement de deux types de capsules : des capsules obtenues par polymérisation de la phase intermédiaire composée d'OEGMA et de TEGDA ou de MAM et de MbA. Les deux types de capsules ont pu être produites avec succès. L'étude de leurs propriétés mécanique a pu mettre en évidence des comportements bien différents. En effet, les capsules d'OEGMA/TEGDA, avec un module de compression de 85 kPa, ont montré avoir une capacité importante à absorber l'énergie reçue, comme il avait pu être observé pour les émulsions inverses d'OEGMA/TEGDA. *A contrario*, les capsules de MAM/MbA se sont distinguées avec un module de compression plus important de 144 kPa, ainsi qu'une très grande capacité à dissiper l'énergie. Les deux types de capsules ont pu être comprimées sans se casser et recouvrer leur morphologie initiale après compression. La compression des capsules a été investiguée plus en détail pour établir la capacité des capsules à libérer un actif encapsulé au sein de gouttelettes de MIP. Des modes de compression confinée et non confinée ont été différenciés. La compression confinée des capsules a mis en évidence que seules les capsules d'OEGMA/TEGDA étaient en mesure de libérer partiellement leur contenu à hauteur de +20%. Les deux types de capsules n'ont pas été affectées au niveau de leur morphologie par cette compression. Par ailleurs, la compression non confinée simulée par un mélange au mortier a montré un autre comportement, à savoir que les deux systèmes ont pu libérer partiellement leur contenu à hauteur de +10%, cependant seules les capsules de MAM/MbA ont été en mesure de résister à la compression imposée, les globules

d'OEGMA/TEGDA étant quasi intégralement détruits, mais pas les gouttelettes qu'ils contenaient.

Ces études préliminaires de libération ont été réalisées en utilisant comme actif le *Fluorescent Yellow* (FY131SC), un fluorochrome, capable d'être encapsulé préférentiellement dans les gouttelettes internes pour les deux systèmes de polymérisation. Un autre actif, la curcumine, reconnu pour ses propriétés anti-inflammatoires, a également été étudié. Cependant, du fait de son affinité pour les dérivés de polyéthylène glycol, il a été mis en évidence que l'encapsulation était partagée entre les gouttelettes internes et la phase intermédiaire, avec une capacité de réabsorption de l'actif présent en phase continue de la part des capsules d'OEGMA/TEGDA.

D'autres voies exploratoires mériteraient d'être étudiées, comme l'encapsulation d'un actif à valeur ajoutée au sein des gouttelettes, afin d'en étudier la libération, en fonction de sa masse molaire par exemple. La libération de l'actif pourrait être étudiée selon un procédé de compression-relaxation comme il a été fait pour l'étude des propriétés mécaniques, afin d'évaluer la capacité de réabsorption de l'actif par les capsules. Enfin, le système de polymérisation pourrait être modifié, pour un polymère thermosensible comme l'OEGMA terminé  $-CH_3$  présentant une LCST (*Lower Critical Solution Temperature*). Ce choix permettrait d'étudier la libération d'un actif encapsulé par « auto-compression thermorégulée ». Le choix de monomères hydrophobes pourrait également être envisagé, dans le cadre de la formulation d'émulsion double de type E/H/E (avec du styrène Figure 5. 52, ou du méthacrylate de méthyle Figure 5. 53).

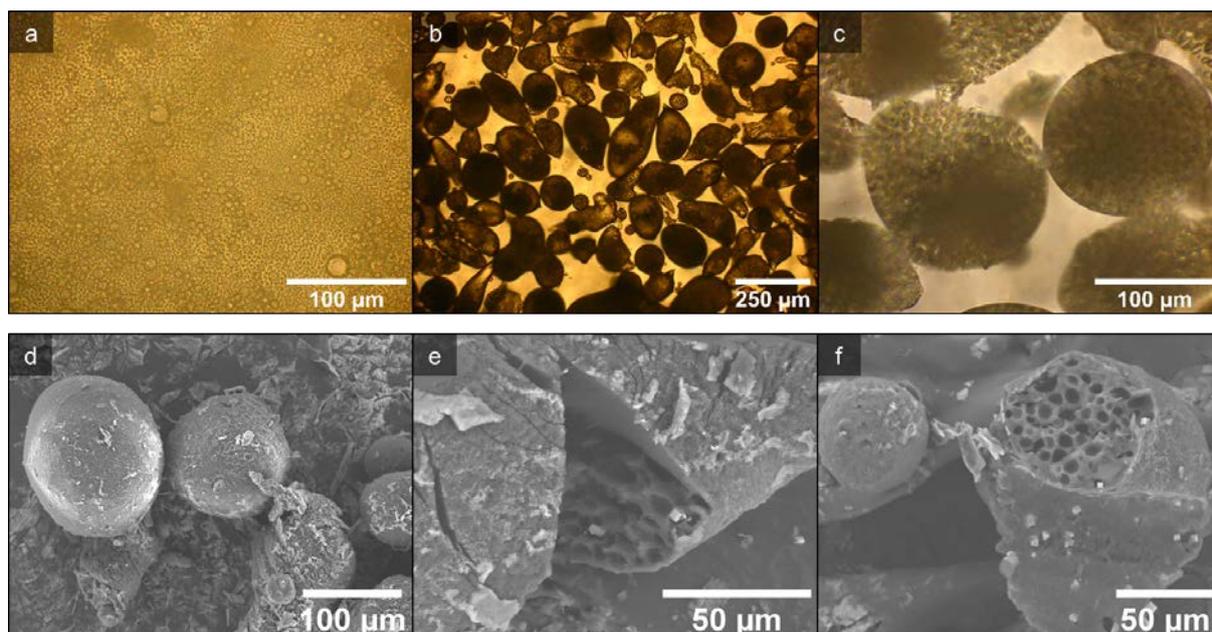


Figure 5. 52 : Emulsions double E/H/E stabilisées uniquement avec des NCCBr, avec une phase intermédiaire composée de styrène. a) Émulsion inverse E/H, b, c) émulsion double E/H/E. d) Emulsion double E/H/E après polymérisation observée par MEB, e, f) visualisation des empreintes de gouttelettes à l'intérieur des capsules.

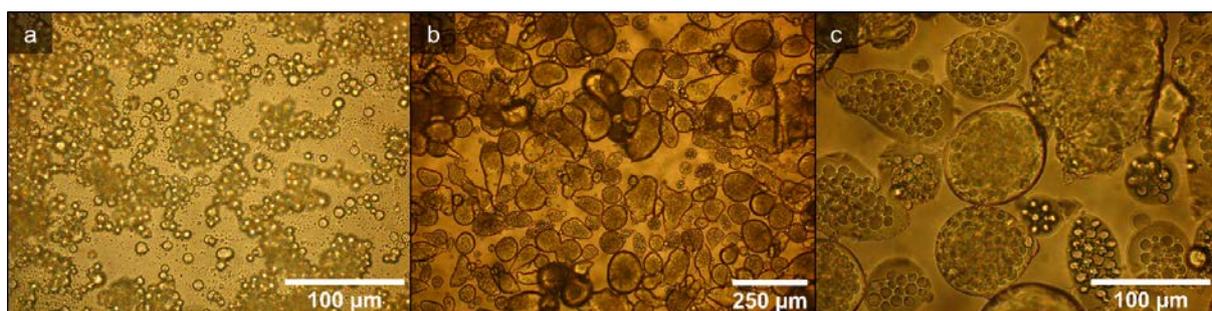


Figure 5. 53 : Emulsions double E/H/E stabilisées uniquement avec des NCCBr, avec une phase intermédiaire composée de méthacrylate de méthyle. a) Émulsion inverse E/H, b, c) émulsion double E/H/E.

## Références

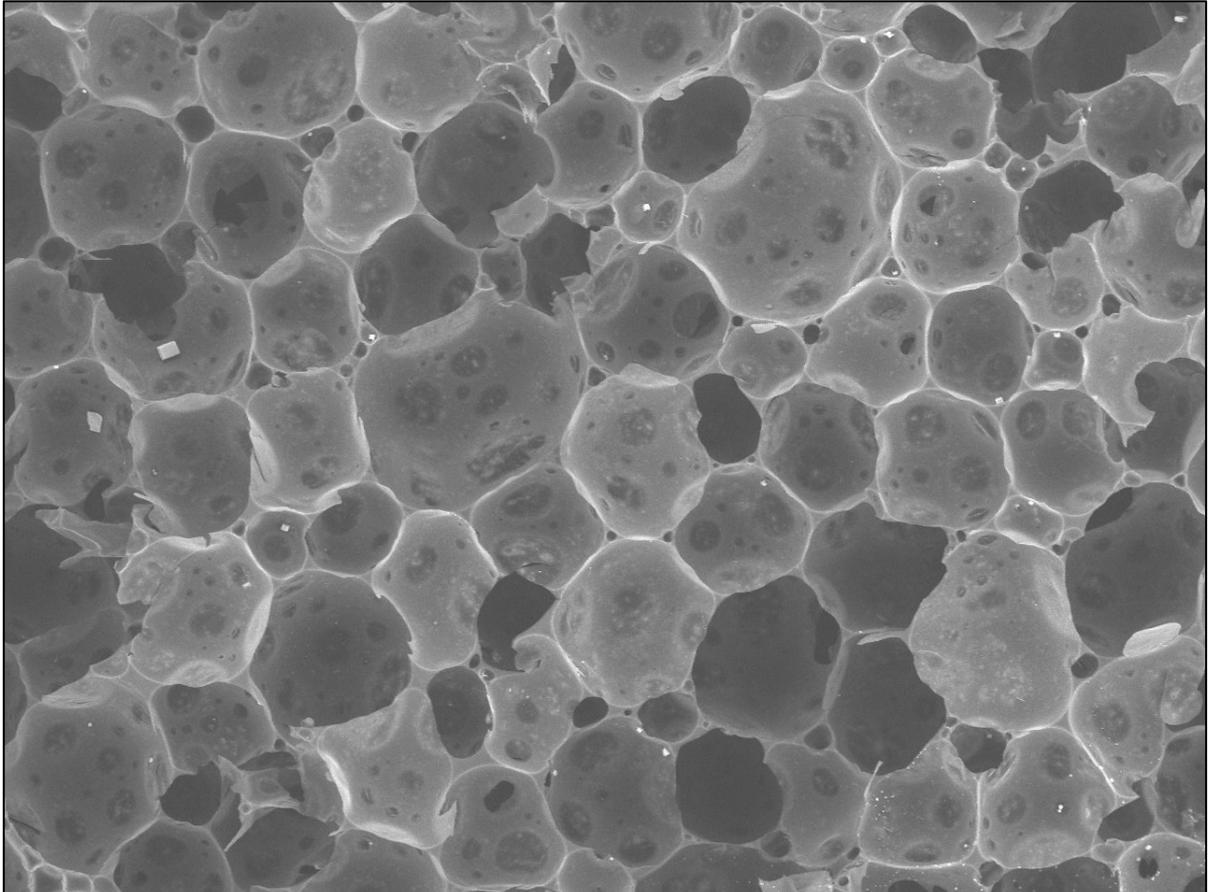
- (1) Green, B. K.; Lowel, S. Oil-Containing Microscopic Capsules and Method of Making Them, June 30, 1953.
- (2) Patel, H. M.; Ryman, B. E. Oral Administration of Insulin by Encapsulation within Liposomes. *FEBS Lett.* **1976**, *62* (1), 60–63. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(76\)80016-6](https://doi.org/10.1016/0014-5793(76)80016-6).
- (3) Castro, K. C. de; Costa, J. M.; Campos, M. G. N. Drug-Loaded Polymeric Nanoparticles: A Review. <https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1080/00914037.2020.1798436> **2020**. <https://doi.org/10.1080/00914037.2020.1798436>.
- (4) Casanova, F.; Santos, L. Encapsulation of Cosmetic Active Ingredients for Topical Application-A Review. *J. Microencapsul.* **2016**, *33* (1), 1–17. <https://doi.org/10.3109/02652048.2015.1115900>.
- (5) Ammala, A. Biodegradable Polymers as Encapsulation Materials for Cosmetics and Personal Care Markets. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2013**, *35* (2), 113–124. <https://doi.org/10.1111/ICS.12017>.
- (6) Hougeir, F. G.; Kircik, L. A Review of Delivery Systems in Cosmetics. *Dermatol. Ther.* **2012**, *25* (3), 234–237. <https://doi.org/10.1111/J.1529-8019.2012.01501.X>.
- (7) Timilsena, Y. P.; Haque, M. A.; Adhikari, B.; Timilsena, Y. P.; Haque, M. A.; Adhikari, B. Encapsulation in the Food Industry: A Brief Historical Overview to Recent Developments. *Food Nutr. Sci.* **2020**, *11* (6), 481–508. <https://doi.org/10.4236/FNS.2020.116035>.
- (8) Arenas-Jal, M.; Suñé-Negre, J. M.; García-Montoya, E. An Overview of Microencapsulation in the Food Industry: Opportunities, Challenges, and Innovations. *Eur. Food Res. Technol.* **2020**, *246* (7), 1371–1382. <https://doi.org/10.1007/S00217-020-03496-X>.
- (9) Valdes, A.; Ramos, M.; Beltran, A.; Garrigos, M. C. Recent Trends in Microencapsulation for Smart and Active Innovative Textile Products. *Curr. Org. Chem.* **2018**, *22* (12), 1237–1248. <https://doi.org/10.2174/1385272822666180430130528>.
- (10) Hirech, K.; Payan, S.; Carnelle, G.; Brujes, L.; Legrand, J. Microencapsulation of an Insecticide by Interfacial Polymerisation. *Powder Technol.* **2003**, *130* (1–3), 324–330. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00211-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00211-5).
- (11) Sopeña, F.; Maqueda, C.; Morillo, E. Controlled Release Formulations of Herbicides Based on Micro-Encapsulation. *Cienc. e Investig. Agrar.* **2009**, *36* (1), 27–42. <https://doi.org/10.4067/S0718-16202009000100002>.
- (12) Cui, J.; Van Koeverden, M. P.; Müllner, M.; Kempe, K.; Caruso, F. Emerging Methods for the Fabrication of Polymer Capsules. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *207* (1), 14–31. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2013.10.012>.
- (13) Gaitzsch, J.; Huang, X.; Voit, B. Engineering Functional Polymer Capsules toward Smart Nanoreactors. *Chem. Rev.* **2015**, *116* (3), 1053–1093. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00241>.
- (14) Zou, S.; Liu, H.; Yang, Y.; Wei, Z.; Wang, C. Multihollow Nanocomposite Microspheres with Tunable Pore Structures by Templating Pickering Double Emulsions. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 1231–1241. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.06.006>.
- (15) Yang, Y.; Ning, Y.; Tong, Z.; Wang, C. *Multiple Pickering Emulsions for Functional Materials*; Royal Society of Chemistry, 2015; Vol. 2015-Janua. <https://doi.org/10.1039/9781782620143-00180>.
- (16) Ning, Y.; Wang, C.; Ngai, T.; Tong, Z. Fabrication of Tunable Janus Microspheres with Dual Anisotropy of Porosity and Magnetism. *Langmuir* **2013**, *29*, 5138–5144. <https://doi.org/10.1021/la400053g>.
- (17) Yang, Y.; Wang, C.; Tong, Z. Facile, Controlled, Large Scale Fabrication of Novel Capsule Clusters. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4514. <https://doi.org/10.1039/c3ra22821e>.
- (18) Yang, Y.; Ning, Y.; Wang, C.; Tong, Z. Capsule Clusters Fabricated by Polymerization Based on Capsule-in-Water-in-Oil Pickering Emulsions. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (21), 5407–5415. <https://doi.org/10.1039/c3py00620d>.
- (19) Cunha, A. G.; Mougél, J.-B.; Cathala, B.; Berglund, L. A.; Capron, I. *Preparation of Double Pickering Emulsions Stabilized by Chemically Tailored Nanocelluloses*; 2014; Vol. 30. <https://doi.org/10.1021/la5017577>.
- (20) Pan, J.; Yin, Y.; Gan, M.; Meng, M.; Dai, X.; Wu, R.; Shi, W.; Yan, Y. Fabrication and Evaluation of Molecularly Imprinted Multi-Hollow Microspheres Adsorbents with Tunable Inner Pore Structures Derived from Templating Pickering Double Emulsions. *Chem. Eng. J.* **2015**, *266*, 299–308. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.11.126>.
- (21) Finkle, P.; Draper, H. D.; Hildebrand, J. H. The Theory of Emulsification. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45* (12), 2780–2788.
- (22) Ding, S.; Serra, C. A.; Vandamme, T. F.; Yu, W.; Anton, N. Double Emulsions Prepared by Two-Step Emulsification: History, State-of-the-Art and Perspective. *Journal of Controlled Release*. Elsevier B.V.

- February 10, 2019, pp 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.12.037>.
- (23) Sengupta, A. K.; Papadopoulos, K. D. Van Der Waals Interaction between a Colloid and the Wall of Its Host Spherical Cavity. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *152* (2), 534–542.
- (24) Wen, L.; Cheng, J.; Zou, H.; Zhang, L.; Chen, J.; Papadopoulos, K. D. Van Der Waals Interaction between Internal Aqueous Droplets and the External Aqueous Phase in Double Emulsions. *Langmuir* **2004**, *20*, 8391–8397. <https://doi.org/10.1021/la049353s>.
- (25) Stasse, M.; Laurichesse, E.; Vandroux, M.; Ribaut, T.; Héroguez, V.; Schmitt, V. Cross-Linking of Double Oil-in-Water-in-Oil Emulsions: A New Way for Fragrance Encapsulation with Tunable Sustained Release. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *607*, 125448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125448>.
- (26) Stasse, M.; Ribaut, T.; Schmitt, V.; Héroguez, V. Encapsulation of Lipophilic Fragrance by Polymerization of the Intermediate Aqueous Phase of an Oil-in-Water-in-Oil (O/W/O) Double Emulsion. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (30), 4154–4162. <https://doi.org/10.1039/C9PY00528E>.
- (27) Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Kolen'ko, Y. V.; Rivas, J.; Rojas, O. J.; Kolen'ko, Y. V.; Rivas, J.; Rojas, O. J.; Nypelö, T.; Rodriguez-Abreu, C.; Kolen'ko, Y. V.; Josérivas, J.; Rojas, O. J. Microbeads and Hollow Microcapsules Obtained by Self-Assembly of Pickering Magneto-Responsive Cellulose Nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (19), 16851–16858. <https://doi.org/10.1021/am504260u>.
- (28) Kuo, S. W.; Kao, H. C.; Chang, F. C. Thermal Behavior and Specific Interaction in High Glass Transition Temperature PMMA Copolymer. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (22), 6873–6882. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2003.08.026>.
- (29) Isobe, Y.; Suito, Y.; Habaue, S.; Okamoto, Y. Stereocontrol during the Free-Radical Polymerization of Methacrylamides in the Presence of Lewis Acids. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41* (7), 1027–1033. <https://doi.org/10.1002/POLA.10647>.
- (30) Kim, J.; Park, S.; Jeon, B.-S.; Jang, W.-S.; Lee, S.-J.; Son, Y.; Rhim, K.-J.; Lee, S. I.; Lee, S.-S. Therapeutic Effect of Topical Application of Curcumin during Treatment of Radiation Burns in a Mini-Pig Model. *J. Vet. Sci.* **2016**, *17* (4), 435. <https://doi.org/10.4142/JVS.2016.17.4.435>.
- (31) Jankun, J.; Wyganowska-Świątkowska, M.; Dettlaff, K.; Jelińska, A.; Surdacka, A.; Wątróbska-Świetlikowska, D.; Skrzypczak-Jankun, E. Determining Whether Curcumin Degradation/Condensation Is Actually Bioactivation (Review). *Int. J. Mol. Med.* **2016**, *37* (5), 1151–1158. <https://doi.org/10.3892/IJMM.2016.2524>.



## Chapitre 6

### Mousses solides, relation structure-propriétés





<b>Chapitre 6 : Mousses solides, relation structure-propriétés.....</b>	<b>213</b>
<b>6.1 Formulation des émulsions très concentrées .....</b>	<b>215</b>
6.1.1 Détermination des paramètres de formulation .....	215
6.1.2 Formulation de la HIPE.....	215
6.1.3 Influence de la concentration en NCCBr .....	217
<b>6.2 Polymérisation de la HIPE .....</b>	<b>219</b>
6.2.1 PolyHIPE de référence .....	219
i. Synthèse et Morphologie de la polyHIPE .....	219
ii. Nature de la porosité de la polyHIPE .....	221
iii. Propriétés mécaniques de la polyHIPE .....	225
6.2.2 Variation de la quantité de NCCBr à rapport E/H fixé .....	227
i. Influence de la concentration en NCCBr sur la morphologie.....	227
ii. Influence de la concentration en NCCBr sur la porosité.....	229
iii. Influence de la concentration en NCCBr sur les propriétés mécaniques .....	231
6.2.3 Variation du rapport E/H à concentration en NCCBr fixée.....	234
i. Influence du rapport E/H sur la morphologie des polyHIPE.....	235
ii. Influence du rapport E/H sur la porosité.....	237
iii. Influence du rapport E/H sur les propriétés mécaniques .....	238
<b>6.3 Autres voies exploratoires.....</b>	<b>241</b>
6.3.1 Exacerbation de la porosité .....	241
6.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée.....	242
<b>6.4 Conclusion du chapitre .....</b>	<b>245</b>



## Chapitre 6 : Mousses solides, relation structure-propriétés

Les mousses solides, dotées d'une porosité ouverte et d'une faible densité sont des matériaux attractifs pour une grande variété d'applications comme la catalyse, l'ingénierie tissulaire, l'acoustique, l'isolation thermique ou encore la filtration<sup>1-3</sup>. L'utilisation des émulsions comme gabarit a émergé comme un moyen plus aisé de synthétiser des matériaux poreux en comparaison avec des techniques physiques<sup>4-9</sup>. Cette méthode réside dans l'utilisation d'émulsions hautement concentrées, connues sous l'acronyme HIPE pour *High Internal Phase Emulsion* et la successive polymérisation de leur phase continue afin de figer leur structure. Une HIPE est obtenue lorsque la phase dispersée de l'émulsion constitue plus de 64%v de l'échantillon total, dans le cas d'émulsions monodisperses et 71%v pour des émulsions polydisperses. En effet, une fraction volumique de 64%v représente un empilement aléatoire compact pour des sphères dures, ainsi au-delà de cette fraction, les gouttes sont au contact et commencent à se déformer<sup>4</sup>. Les premières polyHIPE, ou *polymerized HIPE*, ont été synthétisées et décrites par l'entreprise Unilever, en 1982<sup>10</sup>. Les polyHIPE se caractérisent par une morphologie complexe, possédant des cavités appelées cellules ou espaces vides et des pores aussi dénommés trous ou fenêtres qui permettent l'interconnexion des cellules<sup>11</sup>. La surface spécifique d'une polyHIPE est donc très importante et nécessite une grande quantité d'agent de stabilisation. Lorsqu'il est fait usage de tensioactif, la quantité d'agent stabilisant mise en jeu peut représenter jusqu'à 30% de la phase continue<sup>7</sup>. L'usage des tensioactifs pour la stabilisation des polyHIPE est donc désavantageuse, d'un point de vue du coût, mais également lors du procédé de fabrication. En effet, la polymérisation ayant souvent lieu à chaud, l'énergie thermique apportée par le chauffage peut induire la désorption des tensioactifs, étant donnée leur faible énergie d'adsorption et donc modifier la structure de la HIPE, notamment vis-à-vis de la taille des gouttes/cellules<sup>12-14</sup>. Par ailleurs, la présence des tensioactifs non réactifs vis-à-vis de la polymérisation peut également induire une hétérogénéité des propriétés mécaniques au sein du matériau et une dépendance du module en fonction de la taille des cellules<sup>15</sup>.

Au cours des deux dernières décennies, l'usage de particules en remplacement des tensioactifs pour la stabilisation de HIPE a soulevé un intérêt croissant<sup>3,7,16-20</sup>. Les matériaux solides obtenus par cette méthode sont dénommés des Pickering polyHIPE, par extension de la dénomination d'émulsions de Pickering utilisée pour les émulsions

stabilisées par des particules. L'usage de particules s'avère être bénéfique pour plusieurs raisons. En effet, en plus d'une stabilité cinétique accrue de l'émulsion avec seulement moins de 5% de particules par rapport à la phase continue, la taille des gouttes de la HIPE peut être facilement contrôlée<sup>21</sup>. Lorsque l'on regarde l'étendue des publications portant sur les Pickering polyHIPE, la majeure partie de ces études porte sur l'utilisation de particules inorganiques<sup>16,17,20,21</sup> et/ou synthétiques<sup>22,23</sup> et peu d'études s'intéressent à l'utilisation de particules à la fois organiques et issues de la biomasse. Parmi ces études on retrouve notamment l'usage de polysaccharides (cellulose<sup>24-33</sup>, amidon<sup>34-36</sup>, chitosan<sup>37</sup>), de lignine<sup>38,39</sup>, de protéines<sup>40-43</sup> ou encore de micro-organismes<sup>37,44,45</sup>. Leur utilisation est souvent justifiée pour la production d'un matériau « vert » biocompatible<sup>35</sup>, ou pour accompagner la polymérisation d'un monomère biosourcé, comme l'huile de soja acrylique époxydée (AESO) et maintenir la biocompatibilité du solide poreux<sup>28-30</sup>.

Concernant les NCC, ceux-ci n'ont été que peu étudiés comme stabilisants de polyHIPE. Pourtant, dotés d'un module d'Young élevé et d'une faible densité, ils représentent un intérêt majeur pour une utilisation en tant qu'agents stabilisants de matériaux poreux à faible densité mais dont l'usage est souvent limité en raison de leur fragilité. A notre connaissance, seuls Liu *et al.* ont décrit des polyHIPE obtenues par stabilisation avec uniquement des NCC<sup>27</sup>. Dans leurs travaux, ils décrivent la copolymérisation de méthacrylate de gélatine et de MbA constituant la phase continue d'une HIPE H/E, stabilisée par des NCC modifiés, pour obtenir des gels pour la culture cellulaire. Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration en NCC contribuait à renforcer les propriétés mécaniques des gels en compression. Dans une contribution de Werner *et al.*<sup>24</sup>, des NCC modifiés avaient également été utilisés pour stabiliser des MIPE (*Medium Internal Phase Emulsion*). Dans cette étude la phase continue du MIPE composée de styrène avait été polymérisée par AGET SI-ATRP pour obtenir une polyMIPE (avec une fraction de phase dispersée de l'ordre de 60%v). Cependant l'influence de la présence des NCC sur les propriétés finales du matériau n'avait pas été étudiée.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude sur la synthèse de polyHIPE E/H par polymérisation d'une matrice styrène-divinylbenzène à partir de HIPE stabilisées uniquement par des NCC. Cette étude vise notamment la compréhension de la relation entre la structure du polyHIPE et ses propriétés, en terme de porosité et de propriétés mécaniques.

## 6.1 Formulation des émulsions très concentrées

### 6.1.1 Détermination des paramètres de formulation

L'étude bibliographique révèle que la majeure partie des travaux portant sur l'élaboration de matériaux poreux à partir d'émulsions hautement concentrées, consistent en la synthèse de matériaux organiques, très souvent constitués d'une matrice de styrène, réticulé avec du divinylbenzène<sup>4,19,46-48</sup>. Afin de pouvoir effectuer des comparaisons avec nos objets, le même système de polymérisation a été choisi. La phase organique est donc constituée d'un mélange de St/DVB en rapport 50/50<sub>v/v</sub>. Concernant la phase aqueuse, les conditions établies dans le Chapitre 3 ont été reprises : celle-ci est donc constituée d'eau salée (20 mM, NaCl). Afin de polymériser la phase organique continue et d'accéder à des morphologies de mousses solides, des émulsions inverses E/H très concentrées ont été formulées, en conséquence des NCCBr avec des taux de substitution supérieurs à 50% ont été choisis. Les études précédentes réalisées sur les émulsions inverses ont montré que la dispersibilité des NCCBr hydrophobes est hautement dépendante du solvant. En effet, pour un même lot de NCCBr (donc même taux de modification et même procédé de lavage), les NCCBr sont plus facilement redispersables dans le toluène, un solvant organique apolaire, que dans le MIP, un solvant organique polaire. Dans le cadre de l'étude des polyHIPE, les NCCBr ont été dispersés dans les monomères St et DVB, des solvants organiques apolaires. La dispersion est donc attendue comme relativement bonne, c'est pourquoi un haut taux de substitution a été envisagé pour le choix des NCCBr, n'étant pas limité par leur état d'agrégation. Des NCCBr avec un taux de substitution de 100% ont donc été choisis pour ce chapitre. Les caractéristiques des NCCBr<sub>100%</sub> sont rappelées en Tableau 6. 1.

Caractéristiques	NCCBr <sub>100%</sub>
Temps de réaction (h)	72
%m de brome	26,1
TSS (%)	105

Tableau 6. 1 : Caractéristiques des NCCBr<sub>100%</sub>.

### 6.1.2 Formulation de la HIPE

Afin d'obtenir une HIPE, ou émulsion hautement concentrée, une fraction volumique de phase dispersée de minimum 64%<sub>v</sub> doit être visée, fraction correspondant à un arrangement aléatoire compact de gouttes d'émulsion monodisperse. Plus précisément, un rapport E/H de 79/21<sub>v/v</sub> a été choisi (équivalent à un rapport 80/20<sub>m/m</sub>), comme fraction maximale d'eau facilement dispersable dans le système par un procédé classique

d'émulsification à l'Ultraturrax. Ce procédé tient compte de la formulation d'une pré-émulsion à une fraction E/H de 60/40<sub>m/m</sub>, à laquelle est incorporée le reste de la phase aqueuse sous agitation afin d'atteindre le rapport E/H final de 79/21<sub>v/v</sub>. Néanmoins, des émulsions davantage concentrées ont également été abordées par la suite, obtenues par centrifugation d'émulsions 79/21<sub>v/v</sub> et par retrait de phase continue surnageante. Grâce à cette technique, des fractions E/H de 83/17<sub>v/v</sub> ont pu être atteintes.

En dépit de la qualité du solvant vis-à-vis de la redispersion des NCCBr<sub>100%</sub>, une étape de sonication reste nécessaire afin d'optimiser la dispersion des particules dans le milieu et donc leur disponibilité pour la stabilisation des émulsions. La suspension de NCCBr dans le mélange St/DVB est soniquée grâce à un Bioblock vibra-cell équipé d'une sonde à ultrasons pendant 1 min (cycles de 1 s « on » à une puissance de 20% puis 1 s « off »). A titre de comparaison, deux émulsions ont été formulées. La sonication a conduit à une diminution du diamètre des gouttes d'un facteur 2, de 200 µm à 100 µm à concentration en NCCBr constante (Figure 6. 1).

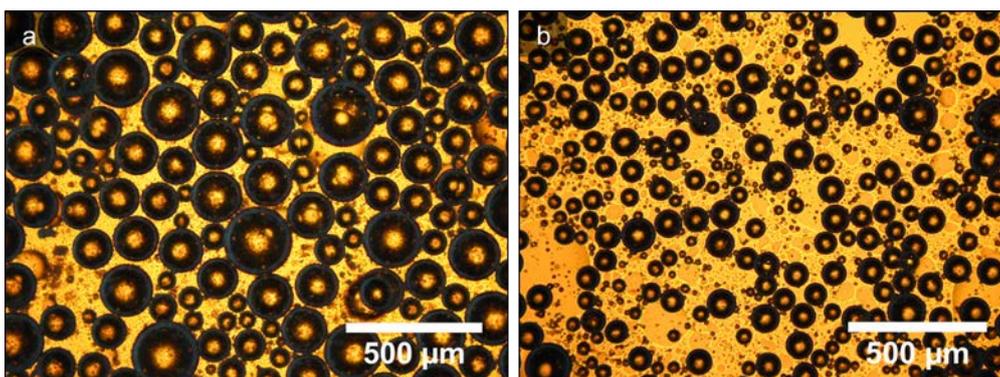


Figure 6. 1 : HIPE E/H en rapport 79/21<sub>v/v</sub>, avec 8 g/L de NCCBr<sub>100%</sub> par rapport à la phase dispersée, a) sans et b) avec sonication préliminaire. Les émulsions ont été diluées avant observation au microscope optique.

Les émulsions formulées sont caractérisées après formulation et montrent une stabilité dans le temps, avec peu voire pas de variation du diamètre au-delà de 48 h après formulation (Figure 6. 2).

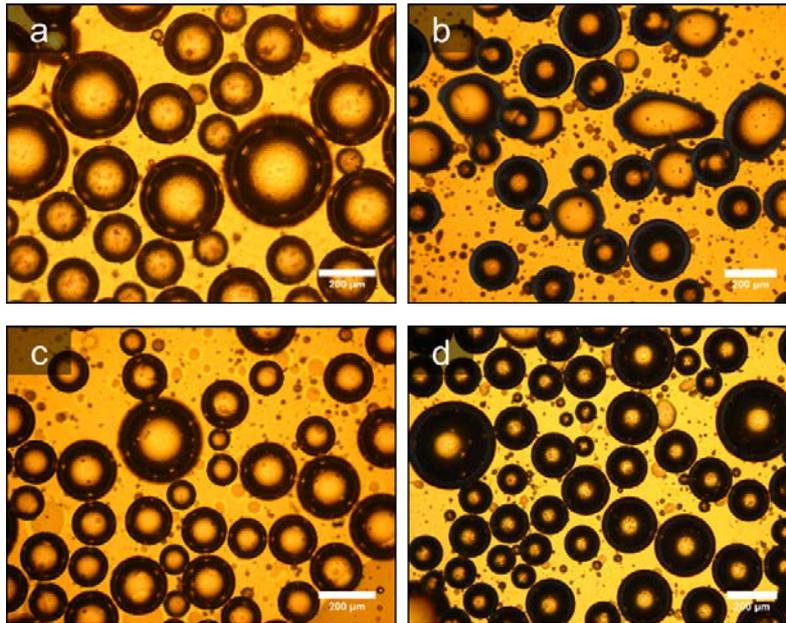


Figure 6. 2 : a) Pré-émulsion après formulation, b) stabilité après 48h. b) HIPE après formulation, d) stabilité après 48h. Les émulsions sont diluées avant observation. Echelle=200 µm.

### 6.1.3 Influence de la concentration en NCCBr

Des HIPE ont été stabilisées avec les NCCBr<sub>100%</sub>, pour des concentrations entre 3 et 20 g/L par rapport à la phase dispersée, avec un rapport E/H de 79/21<sub>v/v</sub> constant. L'inverse du diamètre de Sauter a pu être tracé en fonction de la concentration en particules et révèle une évolution linéaire, caractéristique du phénomène de coalescence limitée (Figure 6. 3).

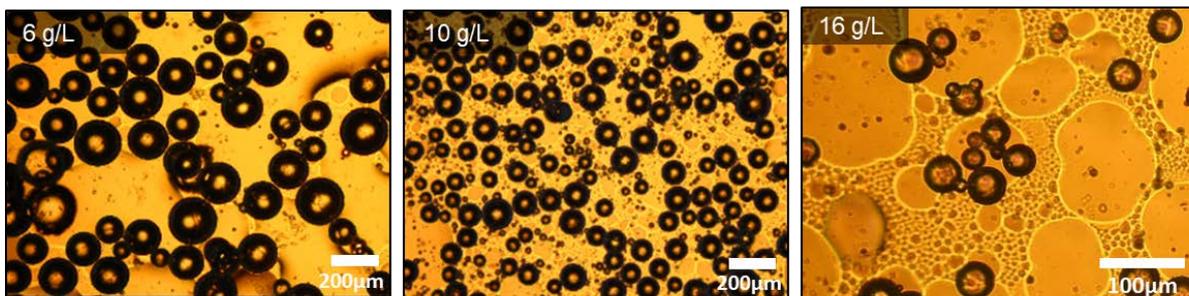
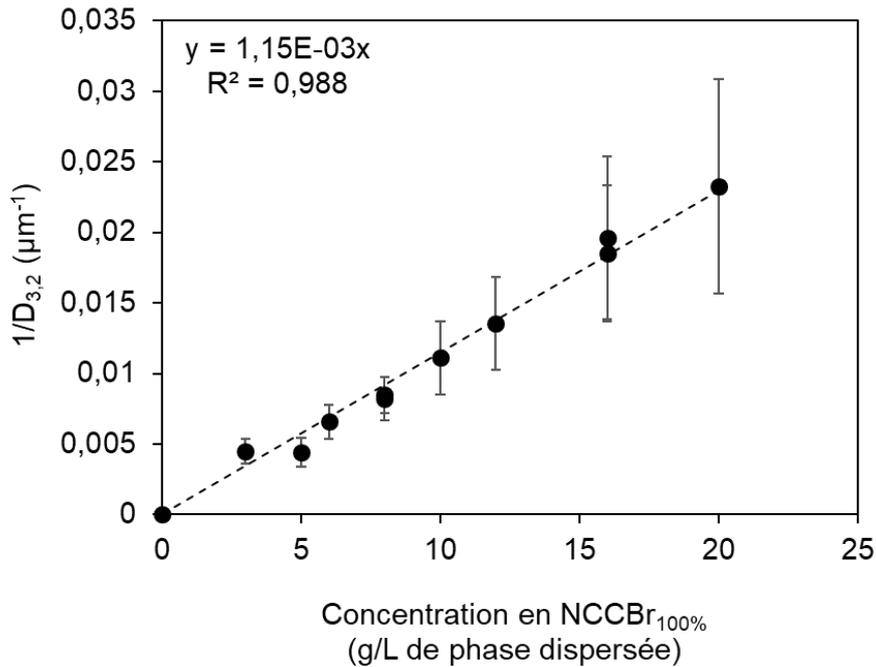


Figure 6. 3 : Haut, Inverse du diamètre en fonction de la concentration en NCCBr<sub>100%</sub>. Tous les paramètres sont constants : fraction E/H 79/21<sub>v/v</sub>. La variation linéaire traduit un phénomène de coalescence limitée dans le domaine pauvre en particules. Les barres d'erreurs reflètent l'écart-type de la distribution. A partir de la pente de la droite, un taux de couverture de 5, soit le nombre de couches de NCCBr peut être évalué. Bas, émulsions correspondantes, diluées avant observation.

A partir de la pente, le taux de couverture des gouttes en NCCBr<sub>100%</sub> peut être extrait et révèle que les gouttes de HIPE sont stabilisées par, en moyenne, 5 couches de NCCBr<sub>100%</sub>. On peut remarquer que cette valeur est inférieure à celle calculée pour les émulsions inverses en présence de MIP avec les NCCBr<sub>90%</sub> qui était de 41 du fait de la moins bonne affinité du solvant polaire avec les NCCBr hydrophobes. Cette valeur se rapproche cependant de celle calculée pour l'émulsion inverse stabilisée par les NCCBr<sub>90%</sub> en présence de toluène qui était de 8.

## 6.2 Polymérisation de la HIPE

### 6.2.1 PolyHIPE de référence

#### *i. Synthèse et Morphologie de la polyHIPE*

Dans un premier temps l'étude de la polymérisation s'est focalisée sur l'étude complète d'un échantillon de référence. Une émulsion type a été formulée dans un pilulier, composée d'un rapport E/H de 79/21<sub>v/v</sub>, avec pour phase continue un mélange de St/DVB 50/50<sub>v/v</sub> stabilisée par 8 g/L de NCCBr<sub>100%</sub> par rapport à la phase dispersée. Cette HIPE est mise à polymériser par voie radicalaire par immersion dans un bain d'huile pendant 24 h à 70°C en présence d'AIBN (azobisisobutyronitrile). Après polymérisation, on obtient un solide cohésif blanc, formant un monolithe (Figure 6. 4). La polyHIPE est obtenue avec un bon taux de conversion des monomères de 85%, mesuré par gravimétrie.



Figure 6. 4 : Monolithe après lavage et séchage obtenu par polymérisation de la HIPE.

L'émulsion supporte la température élevée de 70°C ainsi que la conversion des monomères, donnant des émulsions polymérisées stables. Ayant obtenu des solides après polymérisation, l'observation de l'émulsion polymérisée s'effectue par comparaison des clichés de microscopie optique avant polymérisation et de MEB après polymérisation (Figure 6.5). Il On peut observer que la forme quasi sphérique des gouttes est maintenue, ainsi que leur diamètre moyen. En effet, la taille des gouttes avant et après polymérisation sont de respectivement  $122 \pm 23 \mu\text{m}$  et  $125 \pm 37 \mu\text{m}$ . De plus, l'absence de fracture durant la polymérisation sont d'autres indicateurs qu'aucun phénomène de coalescence n'a eu lieu pendant la polymérisation.

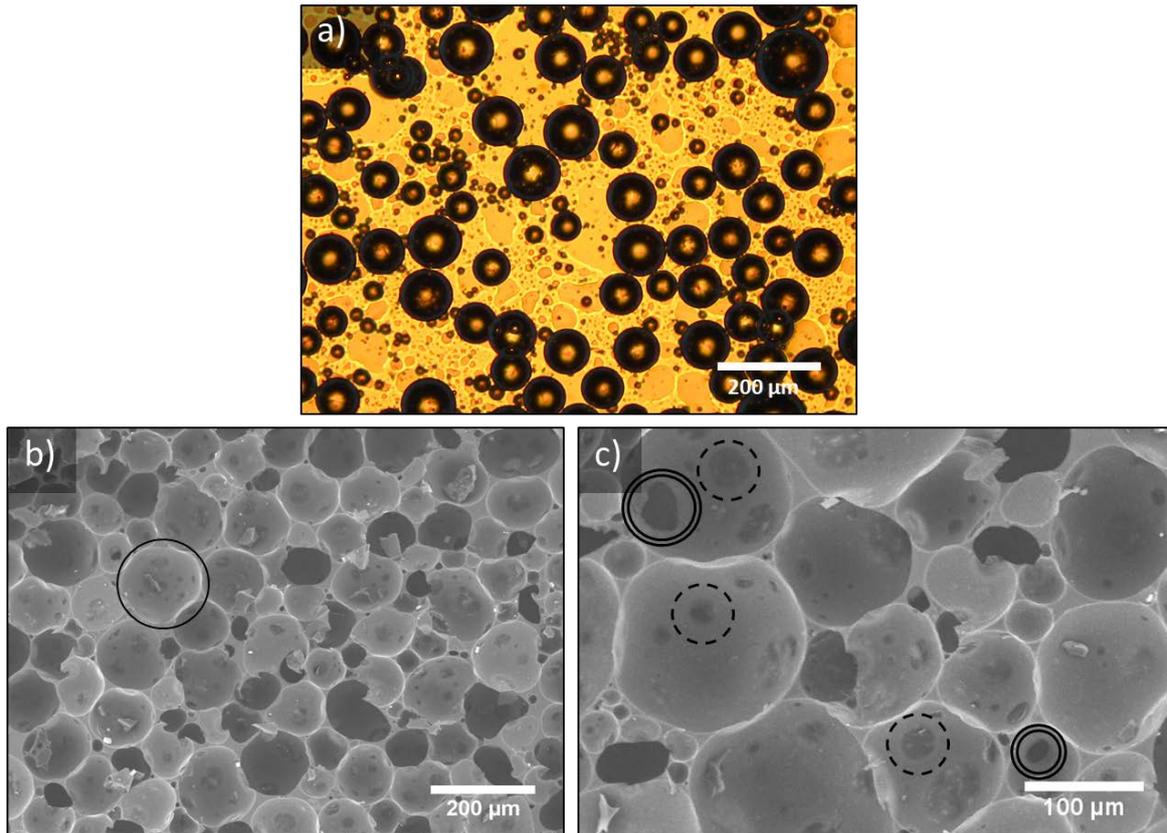


Figure 6. 5 : a) HIPE obtenue par formulation d'une émulsion E/H 79/21<sub>v/v</sub>, avec 8 g/L de NCCBr<sub>100%</sub> et b,c) polyHIPE correspondante avec les cellules (trait continu), les pores ouverts (ligne double), et les pores fermés (ligne pointillée).

La morphologie des polyHIPE synthétisées (Figure 6. 5) diffère des polyHIPE à porosité ouverte usuellement obtenues par polymérisation d'émulsions stabilisées par des tensioactifs et s'apparente à ce qui est obtenu pour des Pickering polyHIPE. En effet, les polyHIPE conventionnelles obtenues avec des tensioactifs et les Pickering polyHIPE obtenues par stabilisation avec des particules possèdent généralement une porosité différente dans le type et dans l'aspect. Avec des tensioactifs, il est commun d'obtenir une porosité ouverte évidente, avec des pores ouverts bien définis (Figure 6. 6).

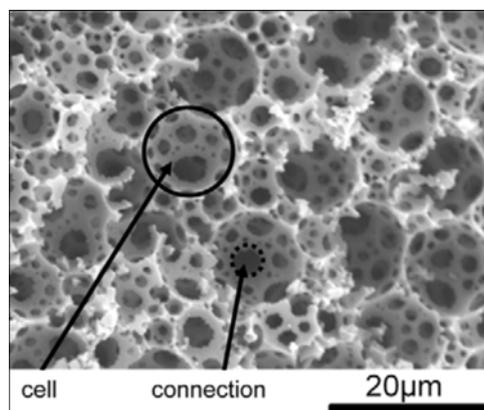


Figure 6. 6 : Morphologie type d'une polyHIPE obtenue à partir d'une stabilisation uniquement avec des tensioactifs. Les interconnexions entre cellules sont bien définies et complètement ouvertes. Extrait de <sup>47</sup>

De nombreuses études se sont intéressées à la relation structure-propriétés de ces matériaux, notamment le mécanisme de formation des pores des polyHIPE. L'hypothèse avancée selon laquelle les pores résulteraient de la rupture du film polymère au cours de la purification<sup>4</sup> a été invalidée par Gitli *et al.*<sup>49</sup>. L'explication la plus commune pour la formation de pores ouverts ou interconnectés est celle de la rupture mécanique du film au cours de la polymérisation<sup>13,50</sup> lorsque les gouttes d'eau sont au plus proche et que le film polymère est le plus fin. Cette hypothèse peut être appuyée par le travail de Ceglia *et al.*<sup>51</sup> qui ont montré une bonne adéquation entre la dimension du film liquide séparant deux gouttes adjacentes (dimension dépendante de la taille des gouttes et de la fraction volumique de phase dispersée) et la taille des interconnexions. De façon alternative, l'origine de la formation des pores pour Barby *et al.* repose sur le retrait des tensioactifs dans chacune des deux phases pendant le lavage des polyHIPE<sup>10</sup>. Finalement Stubenrauch et Drenkan ont étudié le rôle du site d'amorçage sur la formation des pores pour des polyHIPE stabilisées par des tensioactifs, montrant que la phase dans laquelle l'amorceur était solubilisé avait un impact sur la morphologie des pores<sup>52</sup>.

Concernant les Pickering polyHIPE, Cameron *et coll.* ont expliqué que selon eux la contraction durant la polymérisation était limitée au point de gel, de sorte qu'un film polymère est créé au lieu d'un pore ouvert et que ce film pourrait éventuellement s'ouvrir sous l'effet d'une rupture suite à un vide imposé<sup>6</sup>. Ainsi, jusqu'à présent aucune Pickering polyHIPE organique à porosité clairement ouverte n'a encore été décrite<sup>16,17,53,54</sup>, mais des essais pour produire des structures à porosité ouverte ont été menés, par ajout de tensioactif non-ionique en faible quantité en tant que co-stabilisant par exemple<sup>19</sup>.

#### ii. Nature de la porosité de la polyHIPE

D'après les observations de la littérature sur des systèmes semblables, il n'était donc pas surprenant d'observer quelques pores ouverts (Figure 6. 5, ligne double) mais majoritairement des pores fermés couverts par un film de polymère (Figure 6. 5, lignes pointillées). Afin de déterminer si la porosité de la polyHIPE synthétisée est une porosité véritablement ouverte ou fermée, la densité du monolithe et par extension la porosité, ont été calculées par différents moyens et les valeurs comparées entre elles : densité calculée selon les paramètres de formulation, densité mesurée par pesée rapportée au volume, densité obtenue par analyse de porosimétrie à intrusion de mercure (Tableau 6. 2). Pour les calculs, la densité du squelette de la polyHIPE a été calculée comme suit (Eq. 6. 1) :

$$\rho_{squelette} = (1 - \Phi_{eau})(\Phi_{St/DVB}\rho_{poly(St/DVB)}x + \Phi_{NCCBr}\rho_{NCCBr}) \text{ Eq. 6.1}$$

Avec  $\Phi_{\text{eau}}$  la fraction massique d'eau prise égale à 0,8,  $\Phi_{\text{St/DVB}}$  et  $\Phi_{\text{NCCBr}}$  les fractions massiques de St/DVB et de NCCBr prises égales à respectivement 0,968 et 0,032,  $\rho_{\text{poly(St/DVB)}}$  la densité du polymère St/DVB prise égale à 1,06 g/cm<sup>3</sup> et  $\rho_{\text{NCCBr}}$  la densité des NCC prise égale à 1,6 g/cm<sup>3</sup> et  $x$  la conversion prise égale à 0,85.

Plus précisément, la porosité estimée par la composition a été prise égale à la fraction volumique de phase dispersée. La porosité estimée par le rapport de la masse au volume a été déduite d'après la pesée de la masse et la mesure du volume de la polyHIPE.

	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Porosité (%)
Estimées par la composition (100% conversion)	0,21	79
Estimées par la composition (85% conversion)	0,18	79
Estimées par la masse rapportée au volume	0,12	88
Porosimétrie à intrusion de mercure	0,18	81 ± 2

Tableau 6. 2 : Densité et porosité estimées et/ou mesurées pour la polyHIPE de référence.

Les valeurs de densité et de porosité estimées par la composition sont assez proches de celles obtenues par porosimétrie à intrusion de mercure et ce d'autant plus lorsque l'on introduit le taux de conversion de 85%. Les valeurs obtenues par le rapport de la masse au volume sont plus éloignées, ce qui peut être expliqué par les fortes incertitudes liées à la méthode de mesure du volume. Néanmoins, la bonne concordance des différentes méthodes permet de conclure sur une accessibilité de l'ensemble du monolithe et donc révélateur d'une porosité ouverte, d'autant plus qu'aucune de ces techniques n'impose de pression susceptible d'endommager les films polymères pendant la mesure. L'hypothèse d'une porosité ouverte a pu être confirmée par l'intégralité de la mesure effectuée en porosimétrie à intrusion de mercure, en traçant l'intrusion de mercure en fonction de la pression (Figure 6. 7).

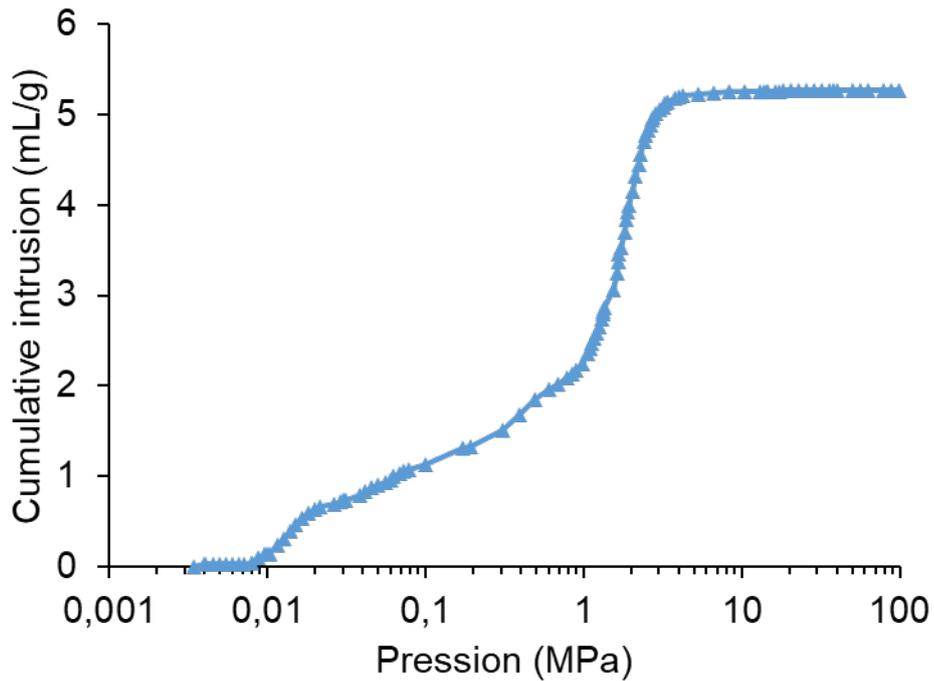


Figure 6. 7 : Intrusion de mercure dans le polyHIPE de référence en fonction de la pression de mercure.

A partir de ce graphique, deux gammes d'intrusion de mercure peuvent être identifiées, une à basse pression (env. 0,02 MPa) et une à des pressions plus importantes (env. 2 MPa). Cette observation est en accord avec l'hypothèse d'une double population de trous : la première correspondant à des trous facilement accessibles pour le mercure et la seconde plus difficile d'accès. Grâce à l'équation de Washburn (Eq. 6. 2), les pressions de mercure peuvent être converties en diamètres de trous (Figure 6. 8):

$$D = -4\gamma \cos \varphi \left( \frac{1}{P} \right) \quad \text{Eq. 6. 2}$$

Avec D le diamètre du trou, P la pression de mercure,  $\gamma$  la tension de surface du mercure (prise égale à 485 mN/m) et  $\varphi$  l'angle de contact du mercure (pris égal à 130°).

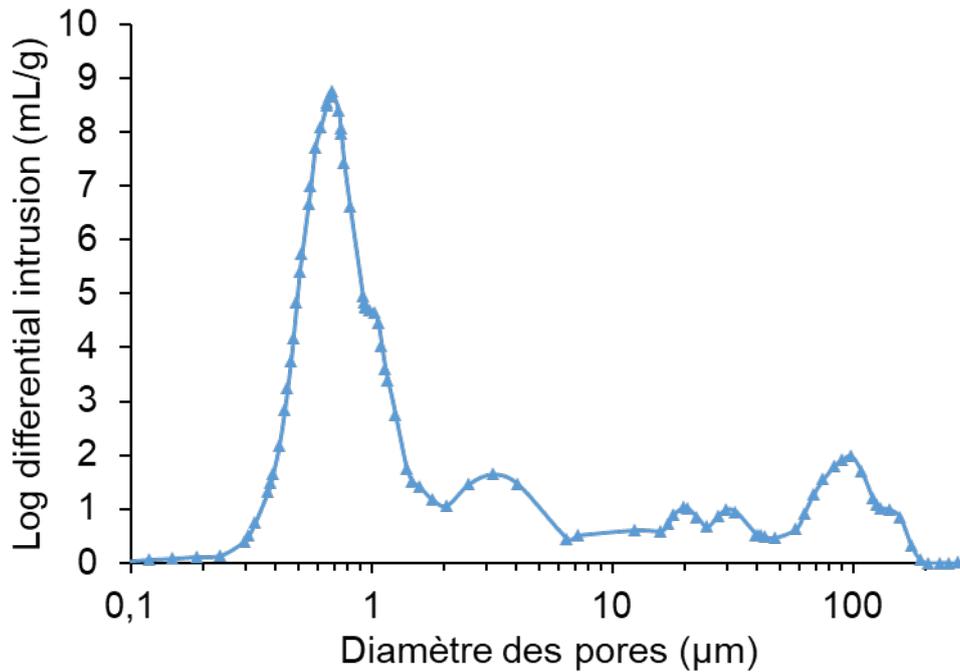


Figure 6. 8 : Intrusion de mercure en fonction de la taille des pores, obtenue par application de l'équation de Washburn sur la Figure 6. 7.

A l'aide de cette équation, il est possible d'attribuer les différentes pression d'intrusion de mercure aux diamètres de trous correspondants. Les faibles pressions d'intrusion de mercure correspondent ainsi à l'accès à des trous de grande taille (env. 110  $\mu\text{m}$ ), correspondant aux cellules du monolithe (125  $\mu\text{m}$ ). A des pression plus élevées, il est possible d'accéder à une seconde population de trous de taille inférieure au micron, pour lesquels les valeurs d'intrusion de mercure sont beaucoup plus importantes. Cette population de trous est difficile à observer au MEB, cependant elle semble être responsable du caractère ouvert de la porosité de la polyHIPE (Figure 6. 8). La question de l'origine de ces pores s'est posée. Grace à l'équation établie par Princen et adaptée par Arditty *et al.* pour une émulsion monodisperse, il a été possible de confronter le diamètre de ces pores à ceux des zones de contact,  $d_{\text{patch}}$ , entre des gouttes adjacentes (Eq. 6. 3, Figure 6. 9)<sup>47</sup>.

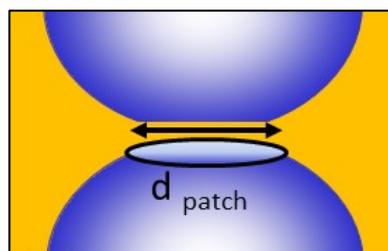


Figure 6. 9 : Visualisation de la zone de contact entre deux gouttes adjacentes.

$$\frac{S_f}{S_0} = \frac{1,097}{\Phi_{eau}^{2/3}} \left[ 1 - \frac{1,74}{\left( \frac{\Phi_{eau}}{1-\Phi_{eau}} + 1,3 \right)^{1/2}} \right] = 3 \times \left( \frac{d_{patch}}{d_d} \right)^2 \quad \text{Eq. 6. 3}$$

Avec  $S_f$  la surface du film déformé,  $S_0$  la surface du film non déformé,  $d_{patch}$  le diamètre des zones de contact et  $d_d$  le diamètre des cellules. Cette relation peut être appliquée dans notre cas puisqu'elle reste valable pour des fractions en eau comprises entre 0,635 et 0,95. Par le calcul, pour une fraction volumique de phase dispersée de 79% et un diamètre de goutte de 125  $\mu\text{m}$ , des zones de contact de diamètre 39  $\mu\text{m}$  sont attendues. Cette valeur est très éloignée de celle évaluée par la porosimétrie à intrusion de mercure de 0,66  $\mu\text{m}$ . Ceci semble indiquer que soit les NCCBr induisent une répulsion à plus grande portée que l'épaisseur conférée par les 5 couches de NCCBr sur chaque goutte, diminuant ainsi la surface des zones de contact, ou bien que les interconnexions ne résultent pas des zones de contact entre les gouttes initiales. Par ailleurs, la présence de cette deuxième population de pores de faible diamètre est en accord et soutient l'hypothèse de Silverstein *et coll.*, établie pour des Pickering polyHIPE stabilisées par des nanoparticules de silice, selon laquelle il existerait une interconnectivité dans les Pickering polyHIPE à une plus petite échelle, en dépit d'une porosité en aspect fermée<sup>18</sup>. La nature de cette porosité n'est pas avancée dans la littérature, et des études complémentaires seraient nécessaire pour déterminer si elle pourrait être générée par les interstices entre les NCC au niveau des films polymères.

Pour ce qui est des matériaux synthétisés dans le cadre de cette thèse, ceux-ci ont pu être facilement lavés et séchés, la capacité à facilement retirer l'eau étant un argument supplémentaire en faveur d'une porosité ouverte<sup>18</sup>. Cet argument est d'autant plus recevable que le lavage et le séchage des polyHIPE présentées ont été effectués dans des conditions douces, ne recourant pas à l'usage du vide, afin d'éviter toute modification de la structure du matériau. De plus, on peut remarquer que le mercure s'est introduit dans la majorité des pores à des pressions supérieures à 1 MPa et que la courbe d'intrusion du mercure reste lisse quelles que soient les pressions. Cela corrobore l'hypothèse d'une absence de rupture du matériau qui aurait été observée à des pressions bien plus faibles étant données ses propriétés mécaniques.

### iii. Propriétés mécaniques de la polyHIPE

Les propriétés mécaniques de la polyHIPE ont été évaluées par compression à température ambiante, à une vitesse de 1 mm/s. Les courbes de contrainte-déformation

sont bien différentes de celles obtenues pour les assemblages de particules de poly(OEGMA-TEGDA) à partir des émulsions inverses ou doubles. En effet, on retrouve la description d'une courbe de contrainte-déformation faite pour des solides poreux, présentant un domaine linéaire élastique pour lequel les déformations sont réversibles, un plateau de déformation plastique et un domaine de densification du matériau pour lesquels le matériau est détérioré irréversiblement (Figure 6. 10).

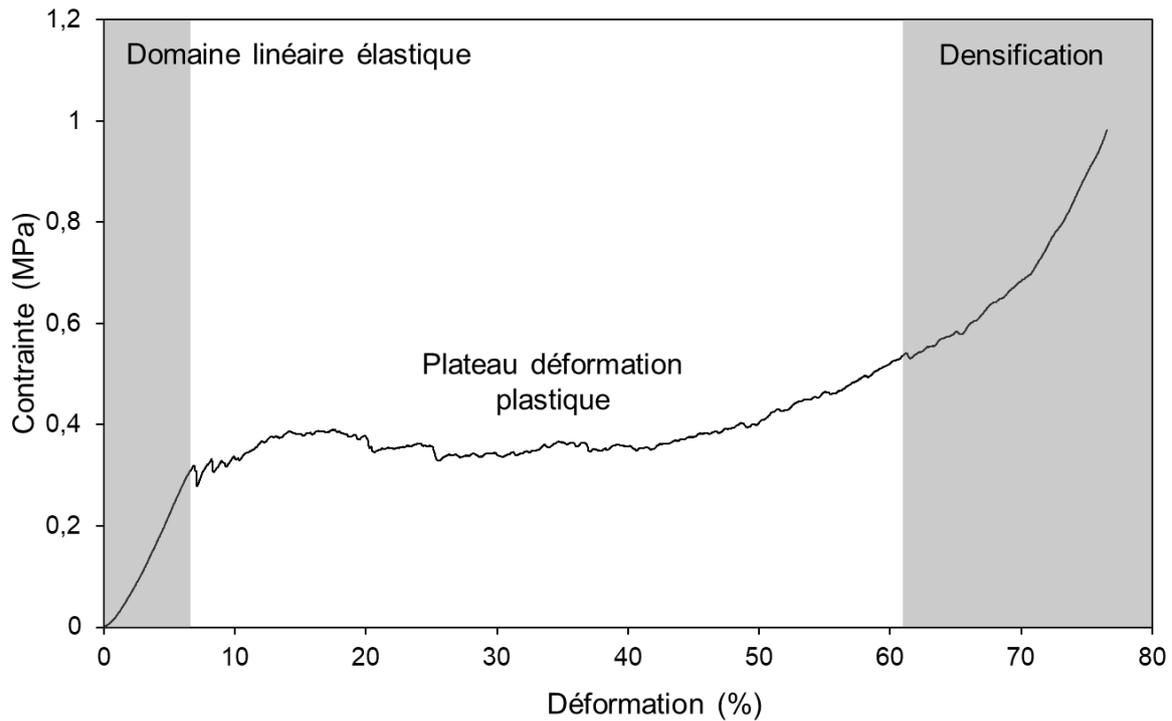


Figure 6. 10 : Courbe de contrainte-déformation pour le polyHIPE de référence.

A partir de la pente du domaine linéaire, il est possible d'extraire le module de compression de la polyHIPE qui atteint 2 MPa pour la polyHIPE de référence étudiée. Ce module est assez faible par rapport aux valeurs attendues pour une polyHIPE renforcée par la présence de particules. De même, comparativement aux données présentes dans la littérature pour des systèmes similaires ce module semble faible. En effet, des valeurs typiques de modules de compression pour des polyHIPE de St/DVB stabilisées par des tensioactifs atteignent 10 MPa<sup>49,55</sup>. Des Pickering polyHIPE uniquement stabilisées par des particules de titane ont présenté des modules de compression bien plus élevés entre 55 et 70 MPa pour un système similaire (matrice de St, porosité de 80%). Le faible module de compression mesuré pour notre système de polyHIPE stabilisée par les NCCBr est d'autant plus surprenant que les particules ont un rapport d'aspect important et une forte rigidité intrinsèque<sup>56,57</sup>.

Cependant, plusieurs auteurs avancent l'hypothèse qu'un renforcement des polyHIPE par la présence des particules nécessite une répartition homogène de ces particules, en tant que charges, dans la matrice, ainsi qu'une adhésion des particules à la matrice. C'est sur cet argument que repose la discussion de Lee *et al.*, sur la synergie entre particules stabilisantes et matrice polymère, sous condition d'une bonne compatibilité entre les particules et la matrice<sup>58</sup>. De même, les observations faites par Liu *et al.* peuvent être rapprochées de ce raisonnement. En effet, ils observent une augmentation des propriétés mécaniques de leur polyHIPE avec l'augmentation de la concentration en particules<sup>27</sup>, lesdites particules pouvant s'associer par liaisons hydrogène intermoléculaires et donc de former un sous-réseau enchevêtré avec la matrice de la polyHIPE. Par un raisonnement différent, mais corroborant les observations précédentes, Bismark *et coll.* ont remarqué que l'agglomération des particules aux interfaces pourrait agir comme des défauts plutôt que de renforcer la matrice polymère<sup>17</sup>.

Ainsi, le système étudié dans ce Chapitre ne dispose pas des caractéristiques *a priori* nécessaire pour transférer les propriétés mécaniques des particules au matériau. En effet, les NCCBr n'étant pas réactifs vis-à-vis de la polymérisation, ils restent accumulés à la surface des gouttes, formant 5 couches de NCCBr autour de chaque goutte.

D'autres études se sont intéressées à la formation de polyHIPE pour lesquelles les particules étaient effectivement compatibilisées avec la matrice polymère. Werner *et al.* se sont par exemple intéressés à la polymérisation par AGET SI-ATRP du styrène à partir de NCCBr stabilisants, pour obtenir des polyMIPE<sup>24</sup>. Les particules ont donc été liées de façon covalente à la matrice. De façon semblable, Lu *et al.* ont également lié leur NCC à la matrice, par réaction des NCC avec un alkoxy silane (3-aminopropyltriéthoxysilane), puis par addition de Michael avec l'AESO (huile de soja acrylique époxydée), constituant leur phase continue<sup>30</sup>. Cependant, aucune de ces deux études ne discute l'effet de cette compatibilisation sur les propriétés mécaniques des objets résultants.

## 6.2.2 Variation de la quantité de NCCBr à rapport E/H fixé

### *i. Influence de la concentration en NCCBr sur la morphologie*

L'influence de la taille des cellules par variation de la concentration en NCCBr<sub>100%</sub> grâce au phénomène de coalescence limitée a été étudiée. Quatre concentrations ont été choisies afin d'obtenir des tailles de gouttes et donc de cellules variant de 50 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre : 5 g/L, 8 g/L, 12 g/L et 16 g/L par rapport à la phase dispersée, en gardant tous les autres paramètres constants à savoir une fraction E/H de 79/21<sub>v/v</sub>. Ces émulsions ont

été polymérisées pour obtenir les polyHIPE correspondantes, dont les caractéristiques sont décrites en Tableau 6. 3.

Echant.	Rapport E/H massique	Rapport v/v équivalent	[NCCBr] (g/L)	D <sub>3,2</sub> HIPE (µm)	D <sub>3,2</sub> polyHIPE (µm)	Diamètre pores secondaires (µm)	Porosité (%)	Densité de mousse (g/cm <sup>3</sup> )	Densité squelette (g/cm <sup>3</sup> )	E (MPa)
PPH-1	80/20	79/21 <sub>v/v</sub>	8	122 ± 23	125 ± 37	0,66	81 ± 2	0,18	0,97	2,05 ± 0,19
PPH-2	80/20	79/21 <sub>v/v</sub>	5	227 ± 53	164 ± 39	0,74	79 ± 2	0,19	0,93	1,68 ± 0,21
PPH-3	80/20	79/21 <sub>v/v</sub>	12	74 ± 18	95 ± 23	0,57	80 ± 2	0,20	0,98	1,94 ± 0,09
PPH-4	80/20	79/21 <sub>v/v</sub>	16	54 ± 14	67 ± 22	0,55	80 ± 2	0,19	0,94	1,79 ± 0,24

Tableau 6. 3 : Caractéristiques des HIPE et polyHIPE stabilisées par différentes concentrations en NCCBr<sub>100%</sub>. Le rapport E/H est maintenu à 79/21<sub>v/v</sub>.

La stabilité des HIPE vis-à-vis de la polymérisation peut être vérifiée par comparaison de la taille des gouttes de la HIPE avec la taille des cellules de la polyHIPE (Figure 6. 11).

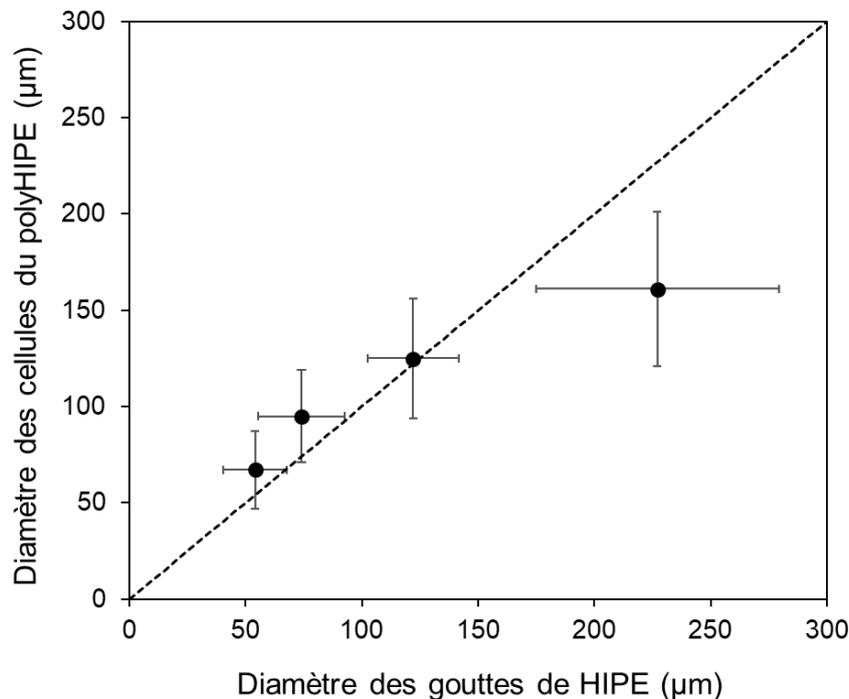


Figure 6. 11 : Evolution du diamètre des cellules de polyHIPE en fonction de la taille initiale des gouttes de la HIPE correspondante. La ligne en trait discontinu de pente 1 correspond à l'égalité et est tracée en tant que guide pour les yeux.

On remarque que pour des concentrations en NCCBr<sub>100%</sub> élevées (diamètres faibles) les tailles de gouttes et de cellules concordent. Cependant, ce constat est plus mitigé pour des concentrations en NCCBr faibles (diamètres élevés), pour lesquels aucune déstabilisation (coalescence, formation de coagulum...) n'a eu lieu au cours de la polymérisation, mais pour lesquels les tailles de cellules sont plus faibles que le diamètre des gouttes de la HIPE initiale. Cette différence peut être expliquée par une sous-estimation du diamètre des cellules induite par la mesure faite à partir des clichés de MEB. En effet, la déformation

des gouttes peut engendrer une erreur dans la mesure, comme on peut le remarquer en Figure 6. 12, car les cellules ne sont pas toujours exposées au niveau de leur diamètre équatorial. La caractérisation au MEB permet également d'affirmer que les polyHIPE sont homogènes vis-à-vis de la distribution de taille des cellules, avec un diamètre moyen décroissant pour une concentration croissante en NCCBr<sub>100%</sub>, comme attendu pour le phénomène de coalescence limitée.

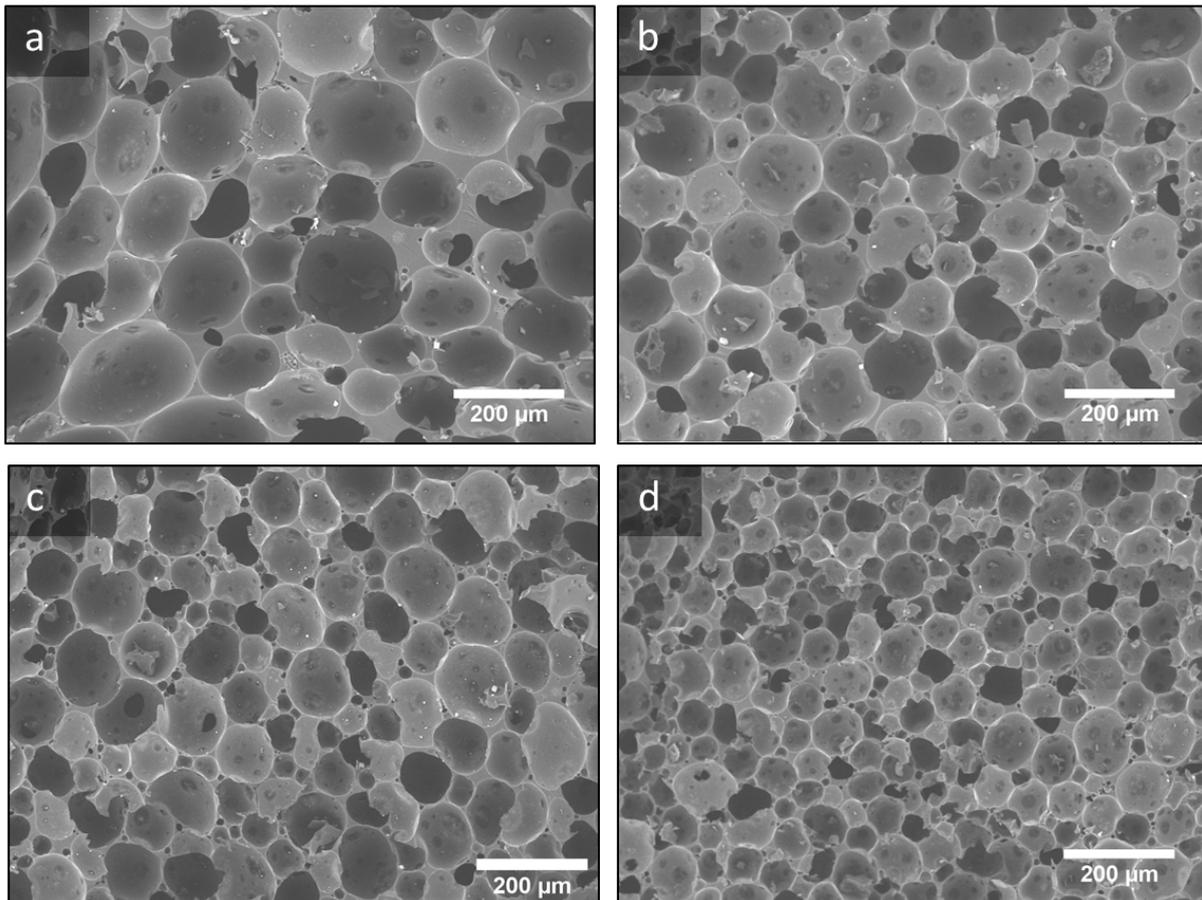


Figure 6. 12 : polyHIPE après lavage et séchage, avec un rapport E/H de 79/21<sub>v/v</sub>, pour différentes concentrations en NCCBr a) 5 g/L, b) 8 g/L, c) 12 g/L, d) 16 g/L par rapport à la phase dispersée.

#### ii. Influence de la concentration en NCCBr sur la porosité

Il peut être remarqué que chaque échantillon dispose également de pores fermés par de fins films polymères comme discuté pour la polyHIPE de référence. Les analyses de porosimétrie à intrusion de mercure ont été conduites sur les différentes polyHIPE afin de déterminer si la concentration en NCCBr<sub>100%</sub> avait un impact sur le comportement et le type de porosité des solides poreux (Figure 6. 13).

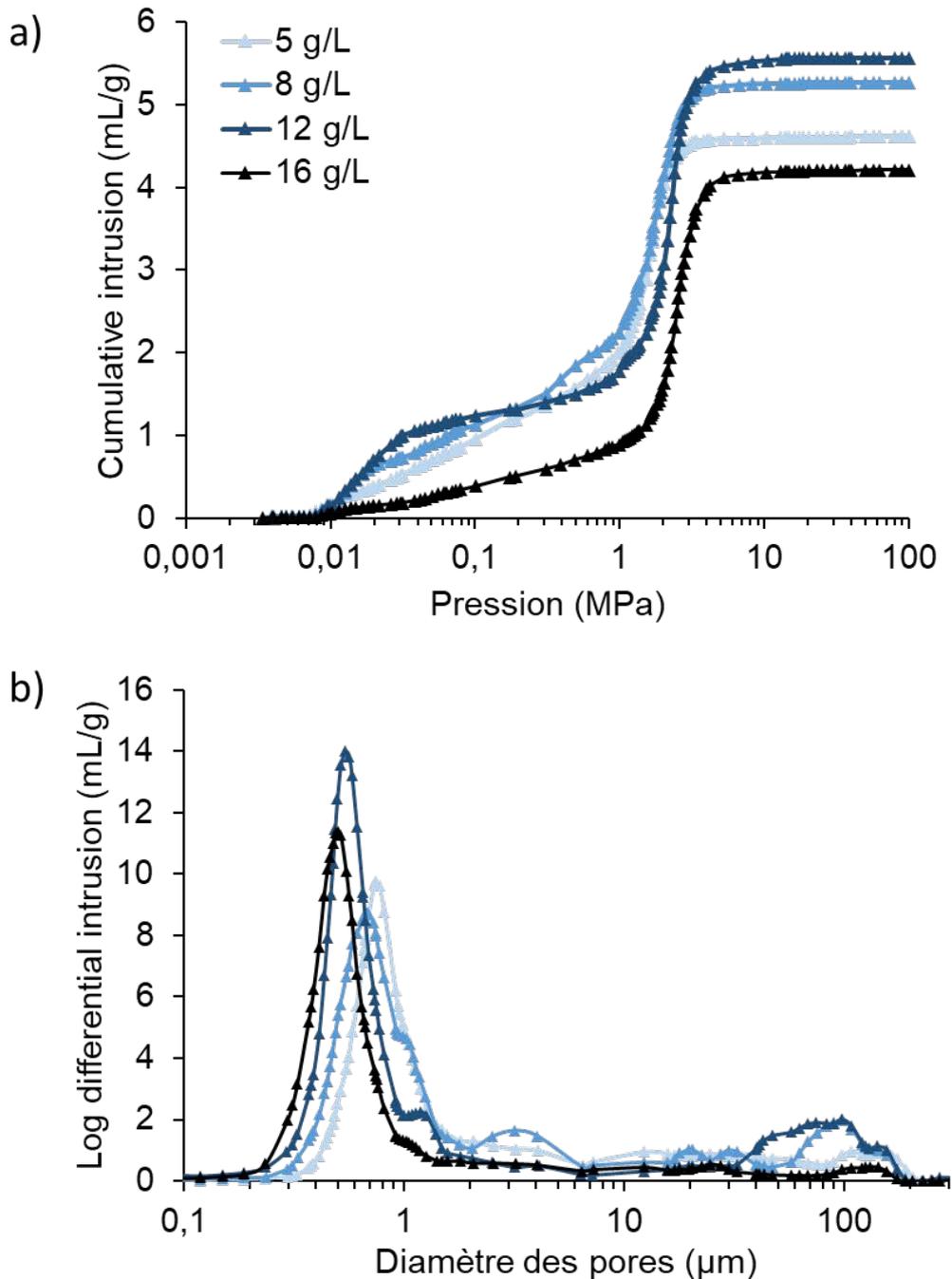


Figure 6. 13 : Porosimétrie à intrusion de mercure dans les polyHIPE PPH-1 à PPH-4, a) en fonction de la pression de mercure, b) en fonction de la taille des pores, pour un rapport E/H fixé à 79/21<sub>v/v</sub>.

Les analyses de porosimétrie sont en accord avec l'hypothèse d'une porosité ouverte quelle que soit la concentration en NCCBr<sub>100%</sub>, comme il avait été montré pour la polyHIPE de référence. De la même façon, chaque échantillon possède deux populations de pores de diamètres distincts, une première population correspondant aux cellules et une deuxième à des pressions de mercure bien plus importantes, suggérée comme responsable de l'interconnectivité du solide. Cette première population, correspondant aux cellules semble suivre la même évolution de taille avec la concentration en NCCBr que

celle observée en microscopie optique et au MEB. Cependant, cette population reste délicate à analyser puisqu'elle se situe aux limites de fiabilité de la mesure, comprises entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ . Concernant la deuxième population, on peut remarquer de façon intéressante que le diamètre moyen de cette seconde population de pores diminue lorsque la concentration en NCCBr<sub>100%</sub> augmente. La couverture des gouttes étant constante pour tous les échantillons, la taille des interstices entre les NCCBr présents sur les films polymères, hypothétiquement responsables de la porosité, devraient en principe également avoir une dimension constante.

*iii. Influence de la concentration en NCCBr sur les propriétés mécaniques*

Les différentes polyHIPE ont été analysées par compression afin d'étudier l'impact d'une concentration croissante de NCCBr sur les propriétés mécaniques des matériaux. Les modules de compression ont été extraits à partir du domaine élastique linéaire, similairement à la polyHIPE de référence (Figure 6. 14).

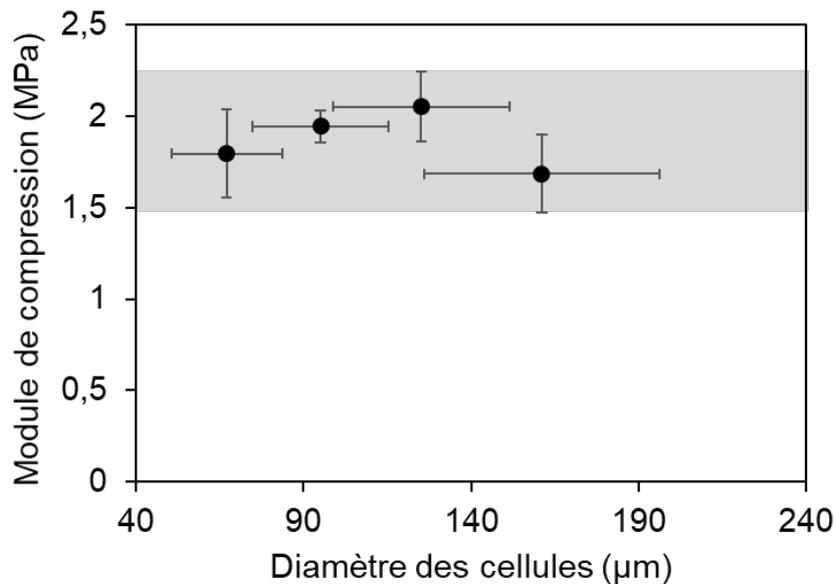


Figure 6. 14 : Influence de la concentration en NCCBr sur les propriétés mécaniques des polyHIPE.

On remarque que la concentration en NCCBr n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques, puisque pour tous les échantillons, le module de compression reste compris entre 1,5 et 2,25 MPa. Contrairement à de précédents matériaux poreux synthétisés à partir de HIPE stabilisées par des tensioactifs<sup>15</sup>, les Pickering polyHIPE semblent avoir un comportement qui peut être rapproché du modèle de Gibson et Ashby. C'est un modèle théorique qui est souvent utilisé pour la description de solides poreux comme les polyHIPE et schématise les structures poreuses comme un réseau cubique de poutres de section carrée (Figure 6. 15) qui se rejoignent au centre. Ce modèle simplifié permet de

comprendre les comportements mécaniques des mousses, en s'affranchissant des constantes liées à la géométrie des gouttes. Grâce à ce modèle, Gibson et Ashby ont pu établir que le module de compression d'un solide poreux ne dépend que de sa fraction en phase continue et est indépendant de la taille.

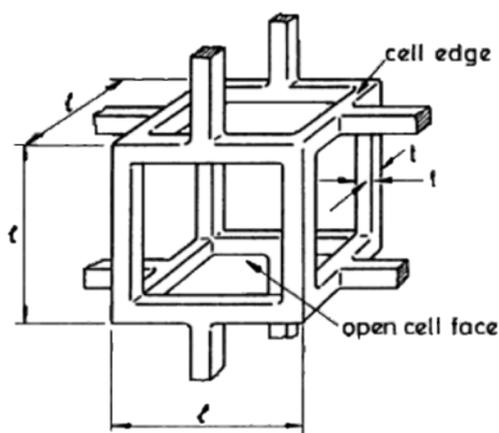


Figure 6. 15 : Schématisation d'une cellule de matériau poreux comme un réseau cubique aux faces ouvertes de poutres de composition homogène. Extrait de <sup>2</sup>.

De cette façon, il est attendu que le module ne varie pas entre les polyHIPE PPH-1 à PPH-4 puisque la fraction de phase continue est maintenue constante à 21%v. Cependant, afin de pouvoir comparer nos échantillons à ce modèle différentes hypothèses doivent être validées : le matériau doit posséder une porosité ouverte et son squelette doit être homogène. Concernant la première hypothèse, celle-ci a pu être vérifiée pour chacune des compositions en NCCBr<sub>100%</sub> par porosimétrie à intrusion de mercure, justifiant du caractère ouvert de la porosité des matériaux (Figure 6. 13, Tableau 6. 3). Pour vérifier la seconde hypothèse, la matrice polymère a été observée au MET. Afin de visualiser l'aspect de la phase continue, des coupes de 70 nm d'épaisseur ont été réalisées dans la polyHIPE par ultra-microtomie couplée à du Cryo-MET. Les clichés permettent de visualiser la matrice polymère (gris foncé) à l'interface entre deux cellules (gris clair). La matrice apparaît avoir un aspect homogène la zone gris foncé a un aspect uniforme (Figure 6. 16 a), sans gradient de densité de polymère ou porosité au sein de la matrice. Un exemple de matrice non homogène obtenue par Ceglia *et al.* par microscopie électronique d'une coupe de monolithe imbibé de résine est présenté en Figure 6. 16 b à titre de comparaison<sup>47</sup>. Sur ce dernier cliché une granulosité de la matrice polymère est nettement visible.

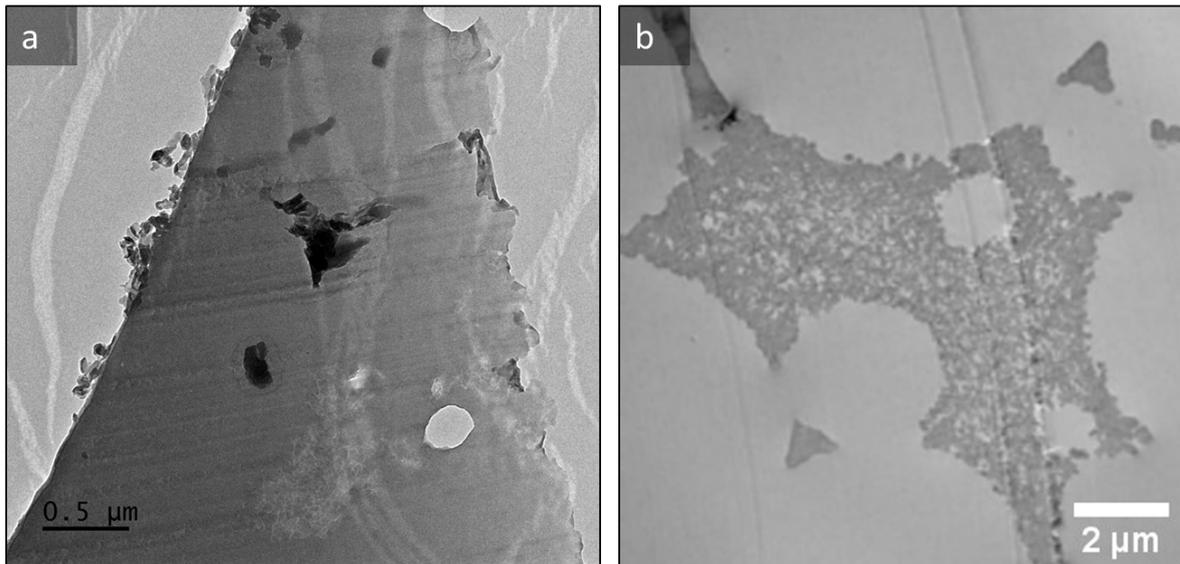


Figure 6. 16 : a) Matrice polymère St/DVB homogène d'une polyHIPE de fraction E/H 80/20<sub>m/m</sub>, b) comparaison avec une matrice inhomogène de la littérature, adapté de <sup>47</sup>. Les images sont centrées sur des zones denses en polymère entre des cellules adjacentes.

Par comparaison avec les polyHIPE stabilisées par des tensioactifs, les Pickering polyHIPE présentées dans le cadre de cette étude ont un comportement bien différent. En effet, dans le cas de polyHIPE stabilisées par des tensioactifs, la concentration en agent de stabilisation a généralement un fort impact sur l'architecture des solides poreux. En effet, l'augmentation de la concentration en tensioactifs permet dans certains cas de passer d'une porosité fermée à une porosité ouverte<sup>4,13</sup>. Cette augmentation peut également affecter les propriétés mécaniques, avec une perte de cohésion du matériau. Celui-ci devient alors friable et ne forme plus de monolithe après le lavage et le séchage, comme ont pu l'observer Williams et Wroblewski pour des polyHIPE stabilisées par du monooléate de sorbitan (Span 80)<sup>13</sup> (Figure 6. 17).

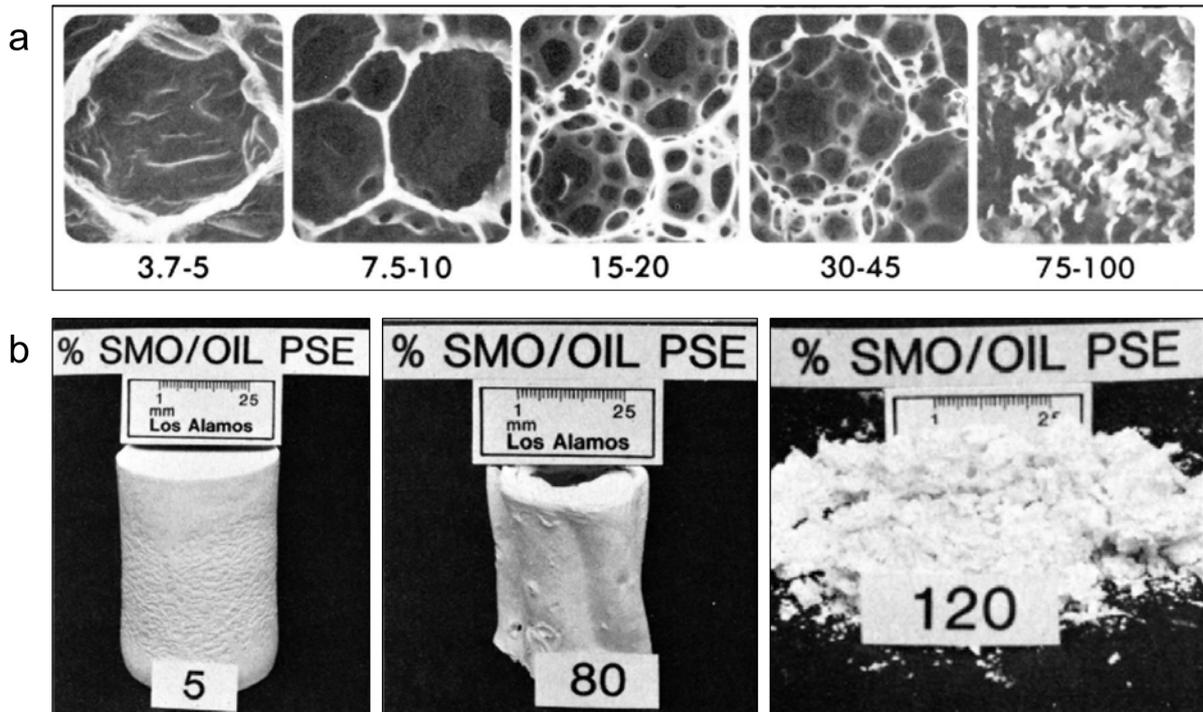


Figure 6. 17 : polyHIPE de St/DVB synthétisées à partir de HIPE stabilisées par du Span 80. a) Pour une fraction E/H constante, la fraction en Span 80 est variée permettant le passage d'une porosité fermée à une porosité ouverte. b) Cette augmentation en Span 80 s'accompagne d'un changement de structure macroscopique des monolithes. La valeur affichée en bas de chaque cliché représente la fraction de tensioactif par rapport à la totalité de la phase huileuse (huile et tensioactif). Adapté de <sup>13</sup>.

Dans le cas des NCCBr, la porosité est restée ouverte et des monolithes solides cohésifs ont été obtenus, quelle que soit la concentration en agent de stabilisation. Comme il a été décrit pour la polyHIPE de référence, l'ajout de NCCBr n'a pas eu d'impact sur les propriétés mécaniques, même à concentration plus importante. Cependant, l'augmentation de la concentration n'a pas non plus induit une diminution du module de compression, contrairement à ce qui avait été observé par Ikem *et al.* pour des polyHIPE stabilisées par des particules de titane<sup>17</sup>.

### 6.2.3 Variation du rapport E/H à concentration en NCCBr fixée

Selon le modèle de Gibson et Ashby, qui semble s'appliquer dans le cadre de cette étude, le module des polyHIPE n'est dépendant que de la fraction en phase continue selon l'équation (Eq. 6. 4) :

$$\frac{E^*}{E_s} \propto \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 = (1 - \phi_{eau})^2 \quad \text{Eq. 6. 4}$$

Avec  $E^*$  et  $\rho^*$  le module de compression et la densité du polyHIPE,  $E_s$  et  $\rho_s$  le module d'Young et la densité du poly(St/DVB) et  $\phi_{eau}$  la fraction volumique d'eau de l'émulsion initiale.  $E_s$  a été pris égal à 500 GPa<sup>15,59</sup>.

Pour tester la validité de la relation précédente, le choix a été fait de modifier la fraction E/H et d'étudier son impact sur la porosité d'une part et sur les propriétés mécaniques d'autre part. Trois rapports E/H distincts ont été sélectionnés, avec une fraction volumique en eau supérieure à 64%v pour rester dans le domaine des émulsions très concentrées : 74/26<sub>v/v</sub>, 79/21<sub>v/v</sub>, 83/17<sub>v/v</sub>. Etant donné que la quantité de NCCBr<sub>100%</sub> détermine le diamètre des gouttes, le choix a été fait de maintenir la concentration en NCCBr<sub>100%</sub> à 8 g/L par rapport à la phase dispersée pour tous les échantillons (correspondant à des tailles de gouttes de l'ordre de 125 µm). Le dernier rapport E/H 83/17<sub>v/v</sub> a été obtenu par centrifugation à 5000 rpm pendant 20min et retrait du surnageant d'une HIPE à 79/21<sub>v/v</sub>. Les différents échantillons sont décrit en Tableau 6. 4.

Echant.	Rapport E/H massique	Rapport v/v équivalent	[NCCBr] (g/L)	D <sub>3,2</sub> HIPE (µm)	D <sub>3,2</sub> polyHIPE (µm)	Diamètre pores secondaires (µm)	Porosité (%)	Densité de mousse (g/cm <sup>3</sup> )	Densité squelette (g/cm <sup>3</sup> )	E (MPa)
PPH-1	80/20 <sub>wt/wt</sub>	79/21 <sub>v/v</sub>	8	122 ± 23	125 ± 37	0,66	81 ± 2	0,18	0,97	2,05 ± 0,19
PPH-5	75/25 <sub>wt/wt</sub>	74/26 <sub>v/v</sub>	8	120 ± 25	122 ± 36	0,50	75 ± 2	0,24	0,96	2,08 ± 0,31
PPH-6	85/15 <sub>wt/wt</sub>	83/17 <sub>v/v</sub>	8	150 ± 38	127 ± 34	1,22	85 ± 2	0,12	0,81	1,48 ± 0,36

Tableau 6. 4 : Caractéristiques des HIPE et polyHIPE de rapport E/H variables. La concentration en NCCBr<sub>100%</sub> est maintenue constante à 8 g/L par rapport à la phase dispersée.

*i. Influence du rapport E/H sur la morphologie des polyHIPE*

Toutes les formulations ont permis d'obtenir des monolithes solides cohésifs, même pour des fractions en eau élevées, pour lesquelles la densité en polymère est faible. L'observation par MEB révèle une structure interne différente de celle observée à des rapports de 79/21<sub>v/v</sub> (Figure 6. 18).

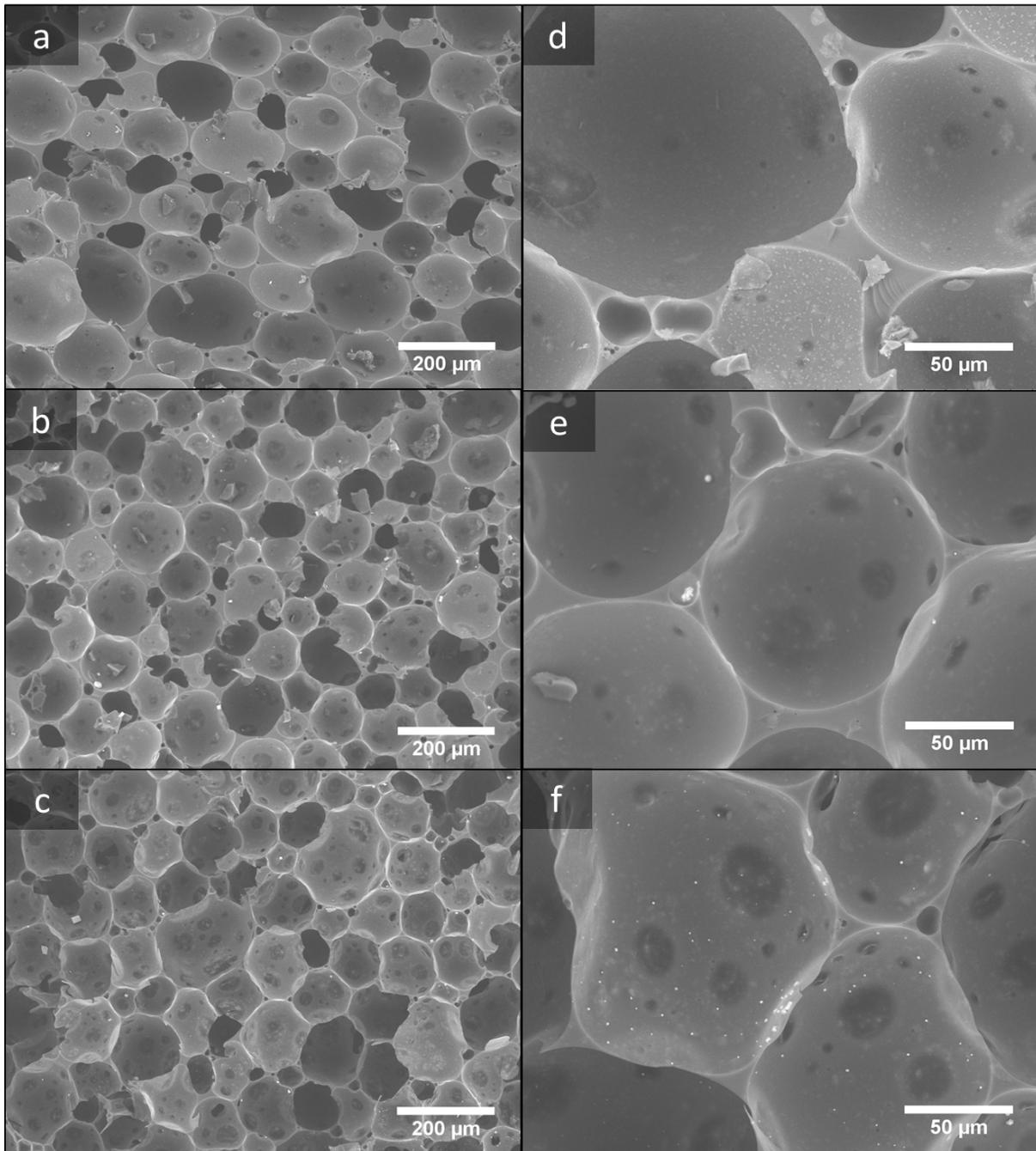


Figure 6.18 : polyHIPE après lavage et séchage, avec une fraction E/H variable. a, d) 74/26<sub>v/v</sub>, b, e) 79/21<sub>v/v</sub>, c, f) 83/17<sub>v/v</sub>. La concentration en NCCBr<sub>100%</sub> est maintenue à 8 g/L par rapport à la phase dispersée.

Comme attendu, lorsque la fraction volumique d'eau augmente, la déformation des cellules de la polyHIPE augmente jusqu'à atteindre une forme quasi polyhédrique. Cette déformation résulte de l'arrangement plus dense des gouttes, menant à une augmentation de la surface de contact entre deux cellules adjacentes, comme on peut le voir pour la PPH-6 en Figure 6.17 c et f, pour laquelle la taille des interconnexions est plus importante.

ii. Influence du rapport E/H sur la porosité

Ces observations sont cohérentes avec les résultats de porosimétrie à intrusion de mercure (Figure 6. 19). En effet, comme pour les échantillons précédents PPH-1 à PPH-4, à un rapport constant de 79/21v/v, les PPH-5 et PPH-6 possèdent également une double population de pores. La première population accessible à des faibles pressions de mercure correspond aux cellules et à plus forte pression on retrouve une population de pores dont le diamètre est de l'ordre du micron.

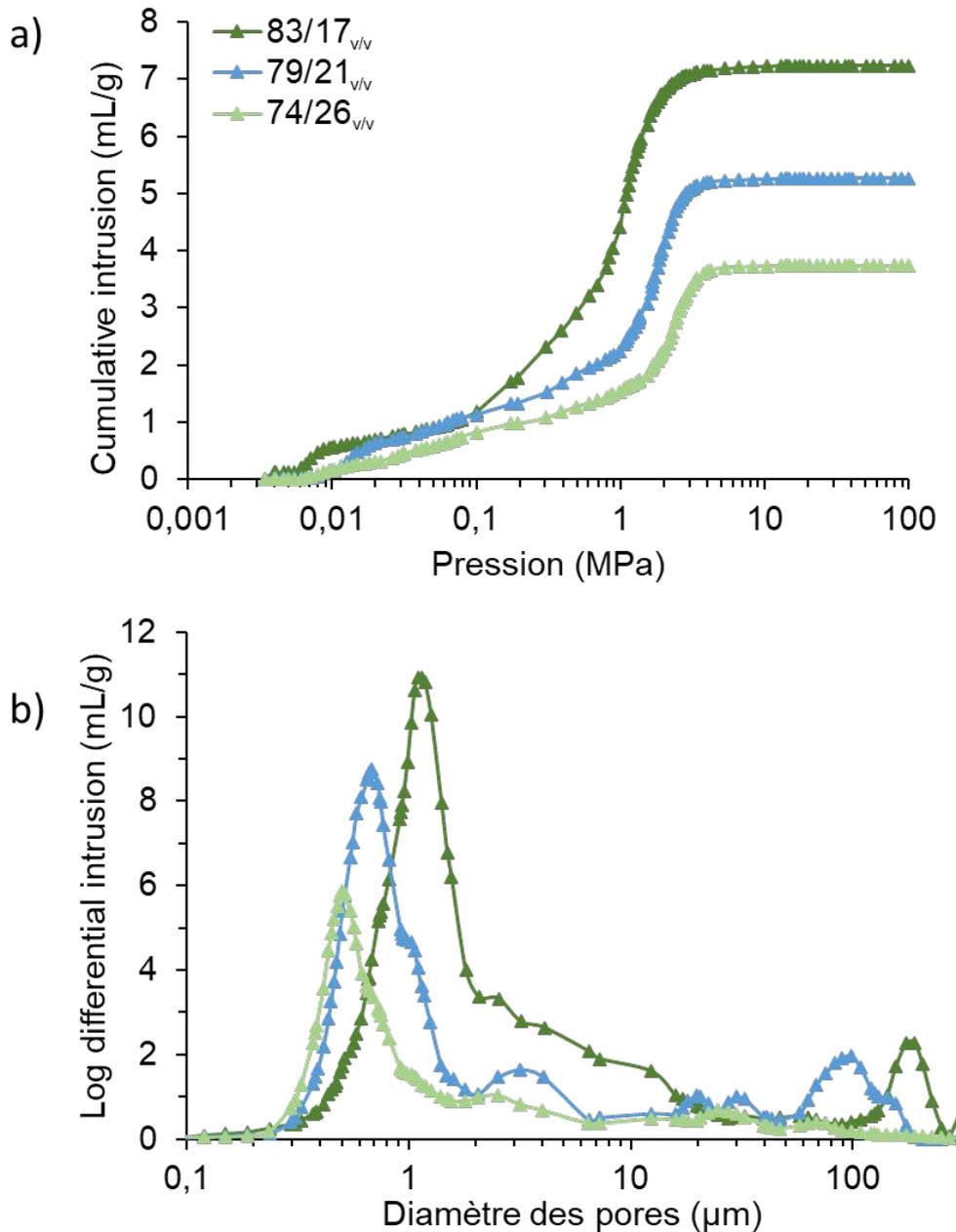


Figure 6. 19 : Porosimétrie à intrusion de mercure dans les polyHIPE PPH-1, PPH-5 et PPH-6, a) en fonction de la pression de mercure, b) en fonction de la taille des pores, pour une concentration enNCCBr<sub>100%</sub> fixée à 8 g/L par rapport à la phase dispersée.

Concernant cette deuxième population, on peut remarquer que lorsque la fraction en eau augmente, l'intrusion de mercure se fait à des pressions plus faibles. Ainsi, lorsque la fraction en eau augmente, la taille des pores augmente également. Cette observation peut être rapprochée de celle faite sur les films polymères recouvrant les pores à partir des clichés de MEB (Figure 6. 18). En effet, l'observation des polyHIPE au MEB avait montré une augmentation similaire de la taille des films polymères avec la fraction en eau. Bien que les films polymères et les pores déterminés par porosimétrie à intrusion de mercure ne se correspondent pas directement, les deux semblent suivre la même évolution.

Ainsi, les valeurs calculées grâce à l'équation de Washburn montrent une corrélation entre fraction en eau et taille des pores avec des pores de 1,2  $\mu\text{m}$  pour la fraction en eau la plus élevée (83/17<sub>v/v</sub>), 0,7  $\mu\text{m}$  pour la fraction intermédiaire (79/21<sub>v/v</sub>) et 0,5  $\mu\text{m}$  pour la fraction la plus faible (74/26<sub>v/v</sub>). De façon plus générale, la porosité totale des échantillons mesurée par cette méthode est en accord avec la formulation de la HIPE et on retrouve bien une valeur systématiquement proche de la fraction volumique d'eau initialement introduite (Tableau 6. 4), attestant de la nature ouverte de la porosité. Concernant la première population de pores, correspondants aux cellules, il est difficile d'extraire des valeurs de diamètres à partir de l'intrusion de mercure puisque la gamme de diamètre est trop proche de la limite de fiabilité de l'appareil qui couvre la gamme entre 0,01 et 150  $\mu\text{m}$ .

### *iii. Influence du rapport E/H sur les propriétés mécaniques*

Les modules de compression ont été déterminés similairement aux autres échantillons. Ces modules ont été tracés en fonction de la fraction d'eau  $\Phi_{\text{eau}}$  (Figure 6. 20 comme suggéré par la loi de dépendance de Gibson et Ashby (Eq. 6. 4).

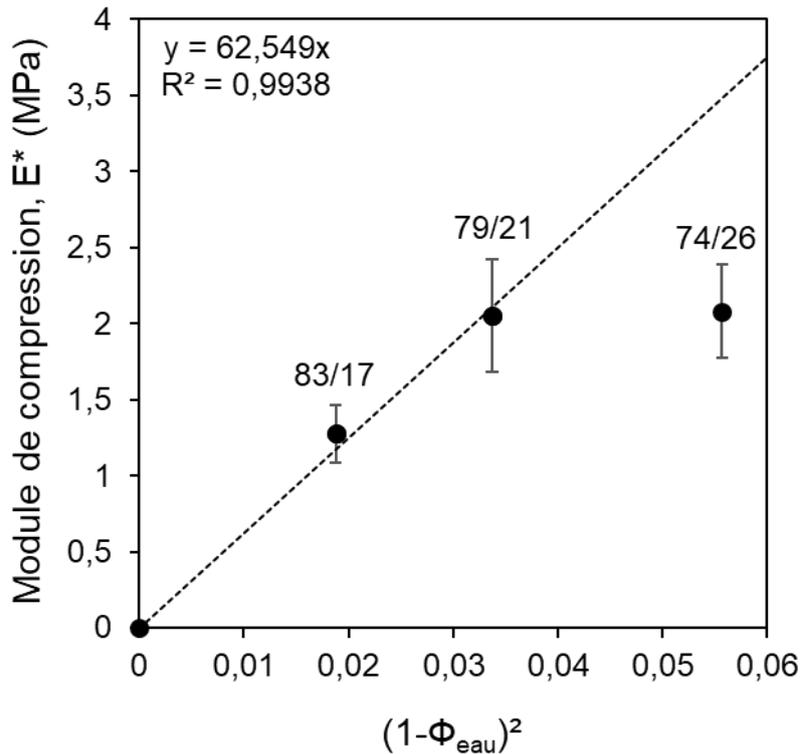


Figure 6. 20 : Evolution du module de compression en fonction de la fraction en eau. La droite en trait discontinu figure la proportionnalité attendue entre les deux paramètres, vérifiée par les échantillons PPH-1 (79/21<sub>v/v</sub>) et PPH-6 (83/17<sub>v/v</sub>).

On remarque que les modules de deux échantillons se place bien sur l'évolution linéaire prédite par le modèle théorique mais que l'échantillon PPH-5 de rapport E/H 74/26<sub>v/v</sub> ne se positionne pas sur la courbe théorique. Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement, dont l'invalidation d'une des deux hypothèses nécessaires à l'application du modèle théorique. En effet, dès lors qu'une des deux hypothèses n'est plus vérifiée, le modèle de Gibson et Ashby ne peut plus être appliqué. C'est également ce qui avait été observé par Ceglia *et al.*<sup>15</sup> dans le cas de matériaux poreux à base d'émulsions stabilisées par des tensioactifs. Ils avaient alors montré que du fait d'une inhomogénéité des parois des polyHIPE, les propriétés mécaniques de leurs monolithes poreux variaient avec la taille des cellules au lieu de rester constantes comme attendu par le modèle.

Une des deux hypothèses a donc été questionnée pour le cas des Pickering polyHIPE stabilisées par les NCCBr. L'hypothèse de la porosité ouverte n'est pas remise en question, étant donnés les résultats apportés par la porosimétrie à intrusion de mercure. Concernant l'homogénéité de la matrice polymère, cela n'avait été vérifiée que pour le système en rapport E/H 79/21<sub>v/v</sub> (Figure 6. 16). Lorsque la fraction en eau diminue, il a été remarqué par les analyses au MEB que l'agencement des gouttes devient moins dense,

les cellules ont des zones de contact plus restreintes et la distance entre cellule devient plus importante. L'épaisseur des films polymère entre deux cellules adjacentes a pu être estimée pour les échantillons PPH-5 (74/26<sub>v/v</sub>) et PPH-6 (83/17<sub>v/v</sub>), d'après les clichés obtenus par MEB (Figure 6. 21).

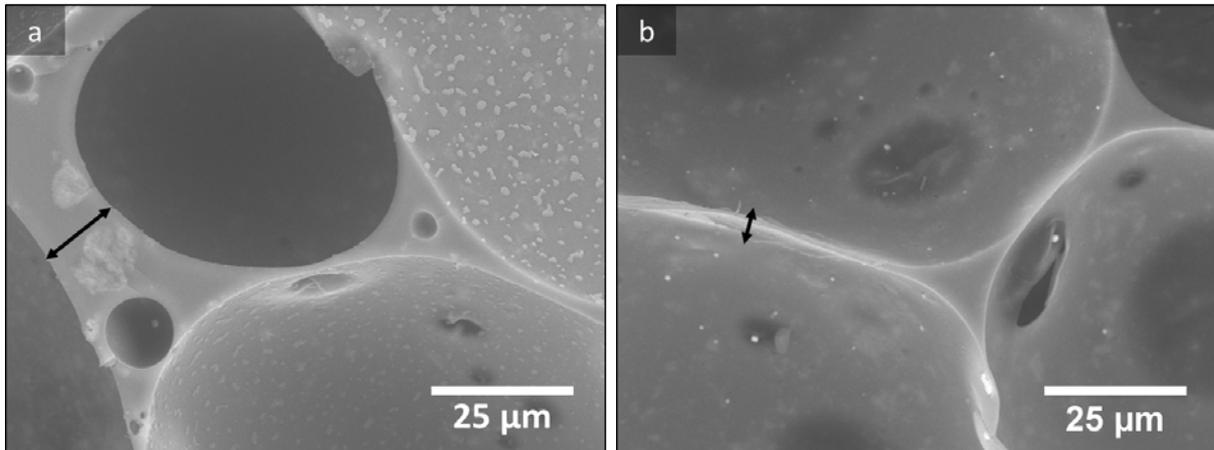


Figure 6. 21 : Epaisseur des films polymères pour les échantillons a) avec une fraction en eau faible, PPH-5 de rapport E/H 74/26<sub>v/v</sub>, et b) une fraction en eau élevée, PPH-6 de rapport E/H 83/17<sub>v/v</sub>.

Etant donné que 5 couches de NCCBr<sub>100%</sub> recouvrent chaque cellule, un minimum de 125 nm d'épaisseur doit être considéré à l'interface, en faisant l'hypothèse d'un arrangement dense des bâtonnets de NCC. Ainsi, la matrice polymère ne peut être considérée homogène que si le film n'excède pas les 250 nm d'épaisseur, valeur maximale lorsque deux enveloppes de NCCBr<sub>100%</sub> de gouttes adjacentes rentrent en contact. Au-delà de cette valeur le film peut être assimilé à trois couches distinctes de NCCBr-poly(St/DVB)-NCCBr, présentant de nombreuses interfaces fragilisant le matériau (Figure 6. 22). Les épaisseurs de film déduites des clichés de MEB font état d'une moyenne de 609 nm pour la fraction en eau la plus importante (PPH-6, 83/17<sub>v/v</sub>), ce qui reste du même ordre de grandeur que la double enveloppe de NCCBr<sub>100%</sub> (modulo un facteur 2,4). Pour la fraction en eau la plus faible (PPH-5, 74/26<sub>v/v</sub>), l'épaisseur est en moyenne de 2094 nm, soit dix fois plus élevée que l'épaisseur de la double enveloppe. Par conséquent, il est possible d'expliquer la déviation de l'échantillon PPH-5 par rapport au modèle du fait d'une inhomogénéité de la matrice polymère.

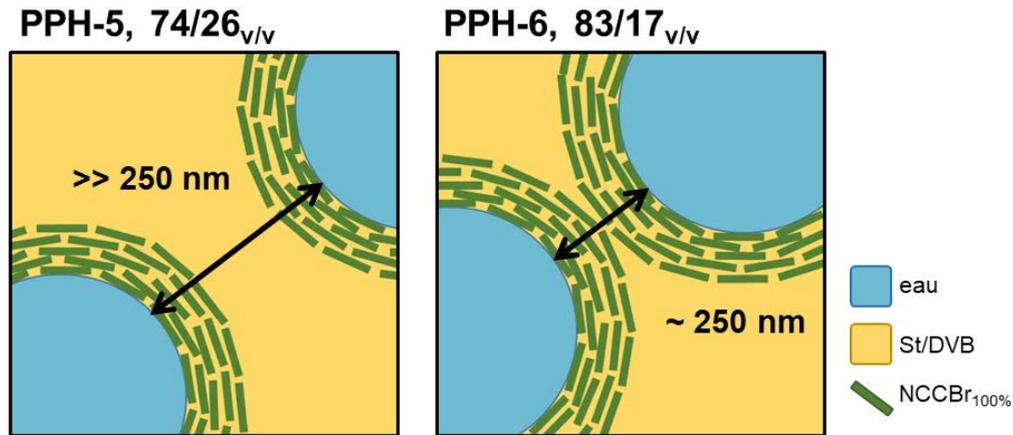


Figure 6. 22 : Schématisation des différents domaines existants dans la phase continue de la HIPE en fonction de la distance entre deux cellules adjacentes.

### 6.3 Autres voies exploratoires

Comme présenté précédemment, la formulation des Pickering polyHIPE par stabilisation avec des  $\text{NCCBr}_{100\%}$  permet d'obtenir des matériaux à la porosité ouverte, dont les propriétés mécaniques peuvent être prévues par le modèle de Gibson et Ashby. Cependant, deux points d'amélioration peuvent être soulignés : la porosité bien qu'ouverte possède des films fermés et les propriétés mécaniques des matériaux restent relativement faibles. Différents essais ont donc été réalisés afin d'obtenir une porosité à l'aspect ouvert, en changeant les paramètres de formulation des polyHIPE. Par ailleurs, pour les propriétés mécaniques, un essai de polymérisation par SI-ATRP a été mené afin de lier les particules stabilisantes à la matrice polymère de façon covalente.

#### 6.3.1 Exacerbation de la porosité

Des pistes pour améliorer la porosité ouverte des polyHIPE ont été testées, de façon à obtenir des interconnexions totalement ouvertes à l'image de ce qui est généralement obtenu avec une stabilisation avec des tensioactifs seuls. L'ajout d'agents porogènes a été étudié. Leur présence dans la phase continue et leur non réactivité vis-à-vis de la polymérisation sont souvent utilisées afin de générer de la porosité en créant des zones liquides qui seront retirées *a posteriori* par lavage. L'ajout de toluène au mélange St/DVB a été étudié, à des fractions massiques de 5, 25 et 50%*m* par rapport à la quantité totale de monomères (Figure 6. 23). L'observation au microscope électronique à balayage révèle une morphologie semblable pour les trois échantillons, avec une porosité à l'aspect similaire à la polyHIPE de référence étudiée dans ce chapitre. On peut noter néanmoins une légère augmentation du nombre de pores et de leur diamètre avec l'augmentation de

la fraction en toluène. Cependant cette augmentation reste faible au vu de la quantité de toluène utilisée.

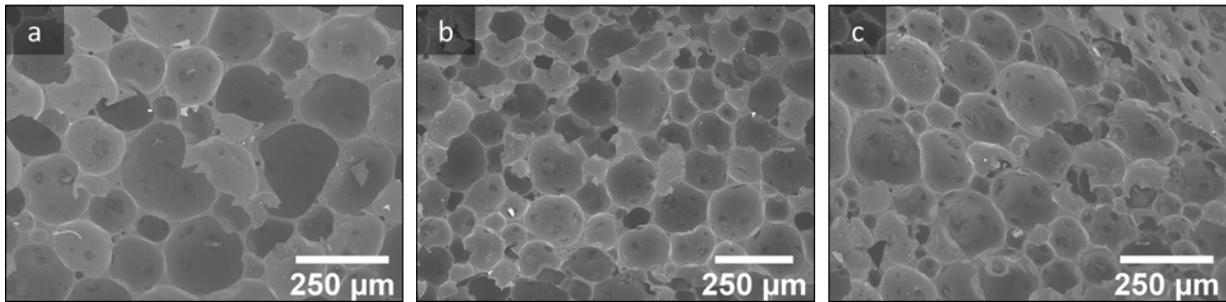


Figure 6. 23 : Ajout de toluène dans la phase organique continue à différentes fractions par rapport à la quantité de monomères. a) 5%*m*, b) 25%*m*, c) 50%*m*.

D'autres essais ont également été réalisés par ajout de tensioactif en tant que co-stabilisant (Figure 6. 24). L'ajout de Span80 comme tensioactif et co-stabilisant de la HIPE n'a pas eu d'effet sur la morphologie des interconnexions entre les cellules qui ont toujours une apparence « fermée ».

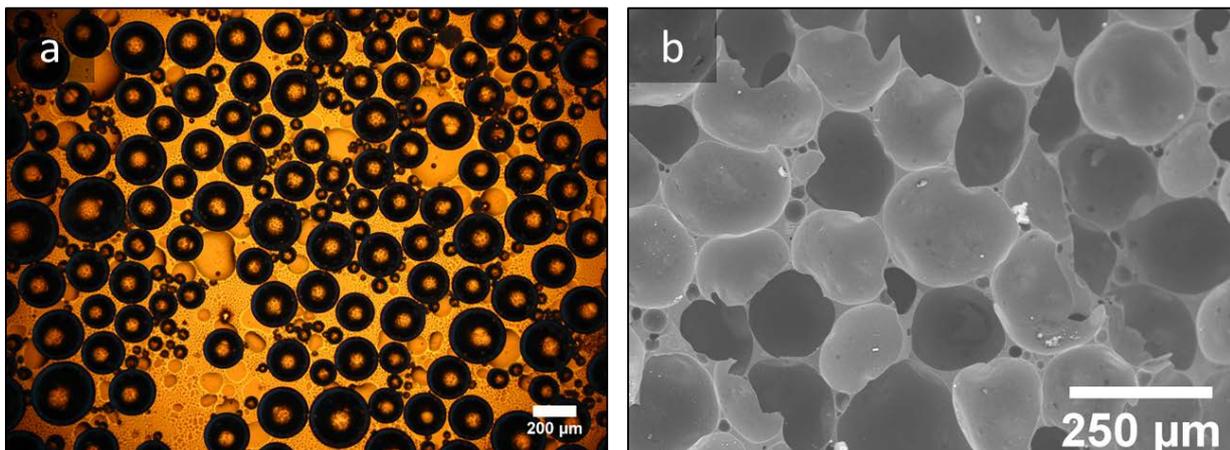


Figure 6. 24 : polyHIPE synthétisée par ajout de toluène et de Span80 dans la phase organique. a) HIPE et b) polyHIPE correspondantes.

D'autres pistes restent à explorer afin d'augmenter l'ouverture ainsi que la taille des interconnexions. On peut par exemple imaginer fonctionnaliser les NCC de sorte à les rendre sensibles à un stimulus externe. De cette façon, ils pourraient être utilisés pour la stabilisation de la HIPE afin d'obtenir une polyHIPE de morphologie contrôlée et leur désorption de la matrice polymère pourrait être déclenchée *a posteriori*.

### 6.3.2 Polymérisation radicalaire contrôlée

Concernant l'amélioration des propriétés mécaniques, il a été vu que l'hypothèse ressortant de la littérature est la nécessité de compatibiliser les particules stabilisantes des Pickering HIPE avec la matrice polymère de la polyHIPE. Des essais ont été réalisés par polymérisation radicalaire SI-ATRP, d'un mélange 50/50<sub>v/v</sub> de St/DVB amorcé à partir

de la surface des NCCBr. Les taux de conversion des monomères atteints sont relativement faibles, puisque seuls 30% des monomères sont polymérisés après 24 h à 70°C. Les polyHIPE obtenues présentent une morphologie bien distincte de celle des polyHIPE polymérisées par voie radicalaire classique (Figure 6. 25).

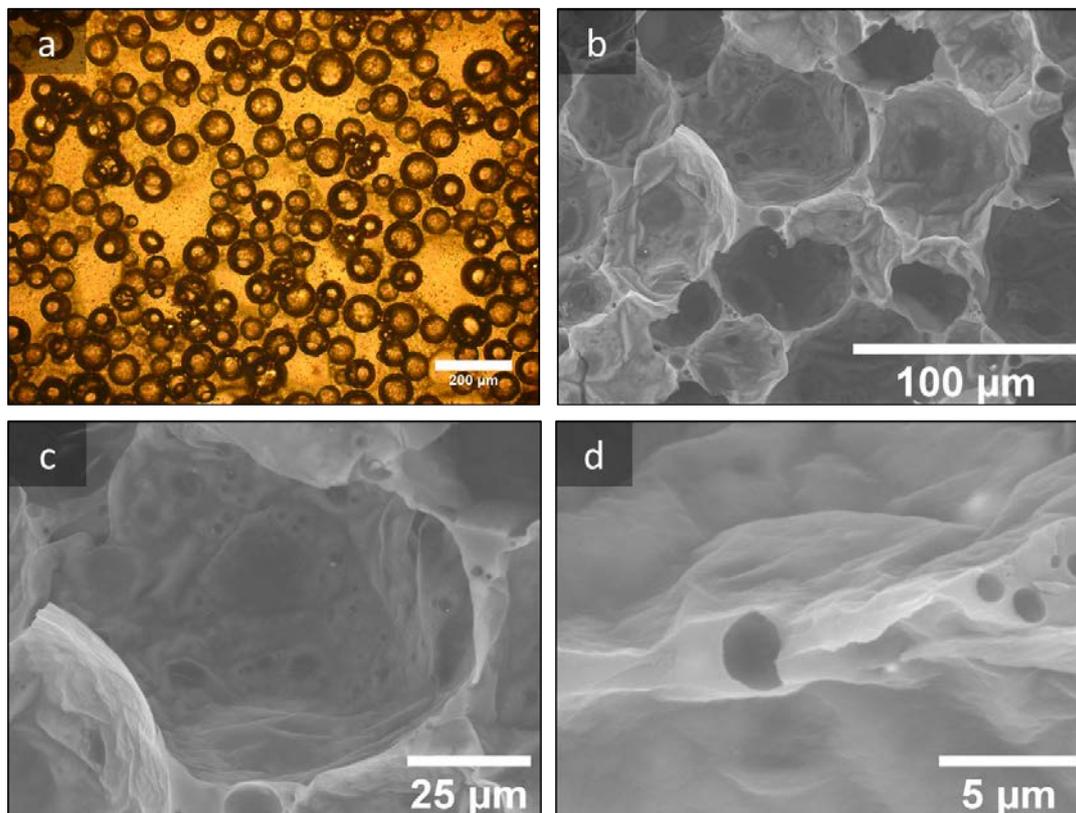


Figure 6. 25 : a) HIPE et polyHIPE obtenues par polymérisation par AGET SI-ATRP à différents grossissements. b) vue d'ensemble de plusieurs cellules, c) cellule seule, d) film polymère entre deux cellules adjacentes.

Echant.	Rapport E/H massique	Rapport v/v équivalent	[NCCBr] (g/L)	$D_{3,2}$ HIPE ( $\mu\text{m}$ )	$D_{3,2}$ polyHIPE ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre pores secondaires ( $\mu\text{m}$ )	Porosité (%)	Densité de mousse ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densité squelette ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
ATRP	80/20 <sub>wt/wt</sub>	79/21 <sub>v/v</sub>	10	74 ± 15	65 ± 17	0,75	81 ± 2	0,18	0,95

Tableau 6. 5 : Caractéristiques de la HIPE et polyHIPE pour la polymérisation radicalaire contrôlée SI-ATRP.

En effet, le film polymère constituant les parois des cellules apparaît ridé. Cette morphologie peut être rapprochée de l'observation qui avait été faite pour les émulsions inverses d'OEGMA dans le MIP qui polymérisées par SI-ATRP avaient également présenté un aspect avec un film polymère ridé. La différence de ces polyHIPE avec celles classiquement obtenues par polymérisation radicalaire non contrôlée peut s'expliquer par le site d'amorçage de la réaction, faisant croître le polymère à partir de la surface des gouttes. On sauvegarde tout de même des zones où le film est plus fin, correspondant aux zones de contacts entre les cellules adjacentes (Figure 6. 25 b). La résolution du MEB

utilisé n'a pas permis de visualiser les NCCBr à la surface des parois des cellules, ni de gradient dans le polymère constituant les parois (Figure 6. 25 c).

Cette différence de morphologie avait également été observée par Gurevitch *et al.*<sup>60</sup>, pour des polyHIPE, stabilisées par des particules de silice modifiées, polymérisées par SI-AGET ATRP par amorçage à partir des particules stabilisantes (Figure 6. 26).

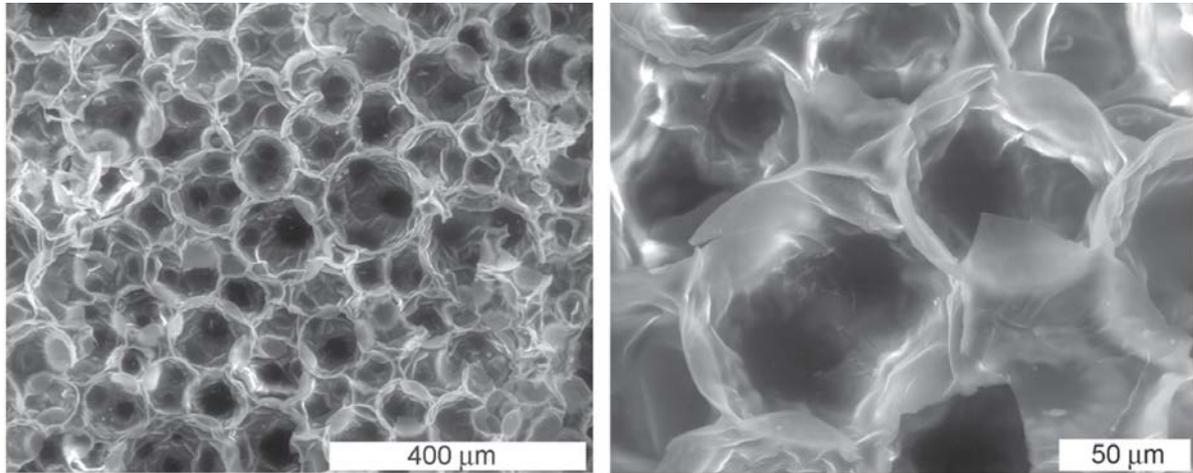


Figure 6. 26 : PolyHIPE stabilisée par des particules de silice, obtenu par SI-AGET ATRP. Adpaté de <sup>60</sup>.

L'étude de l'échantillon en porosimétrie à intrusion de mercure montre que l'échantillon possède une porosité ouverte, avec une population de pores correspondant aux cellules, et une deuxième population, responsable de la porosité ouverte, correspondant aux interconnexions (Tableau 6. 5, Figure 6. 27).

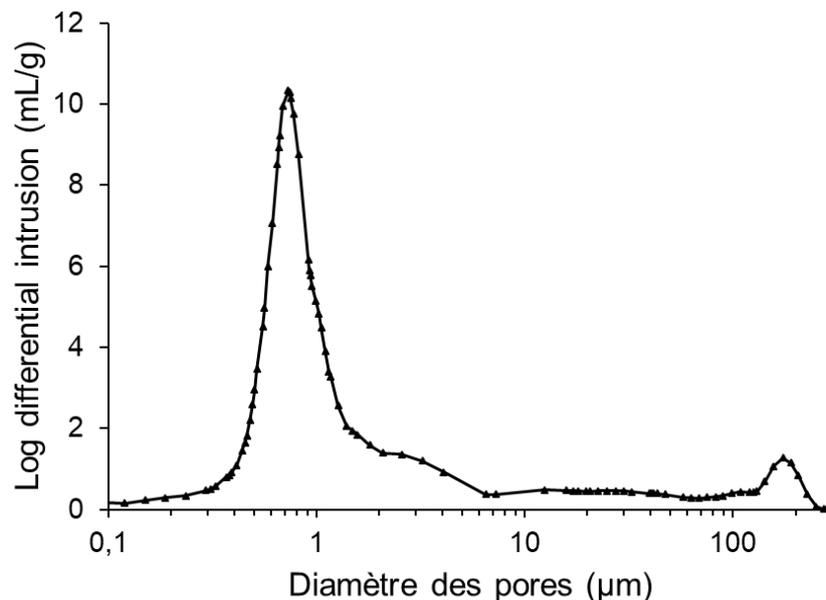


Figure 6. 27 : Intrusion de mercure en fonction de la taille des pores.

Etant donnée la faible conversion des monomères pour la voie SI-ATRP, les essais en compression n'ont pas été réalisés. Sous réserve d'améliorer les conditions de réaction et

donc la conversion du monomère, il serait intéressant de déterminer si oui ou non le lien covalent entre la matrice et les NCCBr a un impact sur les propriétés mécaniques des polyHIPE.

#### 6.4 Conclusion du chapitre

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que les NCCBr pouvaient stabiliser des émulsions E/H hautement concentrées (HIPE), avec une fraction en eau jusqu'à 83%v. Ces émulsions ont pu être facilement polymérisées sans déstabilisation par polymérisation radicalaire de styrène et divinylbenzène, menant à la formation de matériaux poreux (polyHIPE) avec une porosité ouverte, gardant les caractéristiques de morphologie de la HIPE initiale. La porosité ouverte a pu être confirmée par porosimétrie à intrusion de mercure pour tous les échantillons. Les caractéristiques des polyHIPE ont pu être modulées. Le diamètre des cellules, notamment, a été modifié par variation de la concentration en NCCBr, en tirant profit du phénomène de coalescence limitée, permettant la production de polyHIPE avec un taux de couverture en NCCBr et une densité constante. La taille des cellules n'a pas influencé les propriétés mécaniques, notamment le module de compression des matériaux, résultat qui a pu être rapproché du modèle théorique de Gibson et Ashby. L'application de ce modèle aux polyHIPE synthétisées a été rendue possible grâce au caractère ouvert de la porosité de tous les matériaux ainsi que par la vérification de l'homogénéité de la matrice polymère. La densité des polyHIPE a également pu être modulée, par variation de la fraction d'eau incorporée dans la formulation des HIPE, en gardant le diamètre des cellules constant. Comme attendu par le modèle de Gibson et Ashby, des modules de compression plus importants ont pu être mesurés pour des plus grandes valeurs de densité. Finalement, ces matériaux semblent prometteurs car ils représentent un des rares exemples de Pickering polyHIPE pour lesquels la porosité ouverte a pu être démontrée et dont les propriétés mécaniques peuvent être prévues par l'application d'un modèle théorique. D'autres voies exploratoires seraient intéressantes à creuser, notamment l'ouverture de plus d'interconnexions, l'amélioration des propriétés mécaniques et la modification de la matrice polymère de St/DVB pour un système de polymérisation biosourcé ou biocompatible, tirant profit de la nature des NCC.

## Références

- (1) Bhumgara, Z. PolyHIPE Foam Materials as Filtration Media. *Polym. Foam Filter Media* **1995**, 245–251.
- (2) Gibson, L. J.; Ashby, M. F. *Cellular Solids: Structure and Properties*; 1997.
- (3) Yang, Y.; Fang, Z.; Chen, X.; Zhang, W.; Xie, Y.; Chen, Y.; Liu, Z.; Yuan, W. An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications. *Frontiers in Pharmacology*. Frontiers Research Foundation May 23, 2017. <https://doi.org/10.3389/fphar.2017.00287>.
- (4) Cameron, N. R.; Sherrington, D. C.; Albiston, L.; Gregory, D. P. Study of the Formation of the Open-Cellular Morphology of Poly(Styrene/Divinylbenzene) PolyHIPE Materials by Cryo-SEM. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274 (6), 592–595. <https://doi.org/10.1007/BF00655236>.
- (5) Cameron, N. R. High Internal Phase Emulsion Templating as a Route to Well-Defined Porous Polymers. *Polymer*. Elsevier BV February 14, 2005, pp 1439–1449. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.097>.
- (6) Kimmins, S. D.; Cameron, N. R. Functional Porous Polymers by Emulsion Templating: Recent Advances. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21 (2), 211–225. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001330>.
- (7) Silverstein, M. S. Emulsion-Templated Porous Polymers: A Retrospective Perspective. **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.068>.
- (8) Silverstein, M. S. Emulsion-Templated Polymers: Contemporary Contemplations. *Polymer (Guildf)*. **2017**, 126, 261–282. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.046>.
- (9) Zhang, H.; Cooper, A. I. Synthesis and Applications of Emulsion-Templated Porous Materials. <https://doi.org/10.1039/b502551f>.
- (10) Barby, D.; Haq, Z. Low Density Porous Cross-Linked Polymeric Materials and Their Preparation and Use as Carriers for Included Liquids. EP 0060138, 1982.
- (11) Lépine, O.; Birot, M.; Deleuze, H. Influence of Emulsification Process on Structure-Properties Relationship of Highly Concentrated Reverse Emulsion-Derived Materials. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286 (11), 1273–1280. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1891-1>.
- (12) Leal-Calderon, F.; Schmitt, V. Solid-Stabilized Emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, 13, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.09.005>.
- (13) Williams, J. M.; Wroblewski, D. A. Spatial Distribution of the Phases in Water-in-Oil Emulsions. Open and Closed Microcellular Foams from Cross-Linked Polystyrene. *Langmuir* **1988**, 4 (3), 656–662. <https://doi.org/10.1021/la00081a027>.
- (14) Williams, J. M.; Gray, A. J.; Wilkerson, M. H. *Emulsion Stability and Rigid Foams from Styrene or Divinylbenzene Water-in-Oil Emulsions*; 1990; Vol. 6.
- (15) Ceglie, G.; Merlin, A.; Viot, P.; Schmitt, V.; Mondain-Monval, O. Porous Materials with Tunable Mechanical Properties. *J. Porous Matter* **2014**, 21, 903–912. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9831-6>.
- (16) Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A. High Internal Phase Emulsions Stabilized Solely by Functionalized Silica Particles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, 47 (43), 8277–8279. <https://doi.org/10.1002/anie.200802244>.
- (17) Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A. High-Porosity Macroporous Polymers Synthesized from Titania-Particle-Stabilized Medium and High Internal Phase Emulsions. *Langmuir* **2010**, 26 (11), 8836–8841. <https://doi.org/10.1021/la9046066>.
- (18) Gurevitch, I.; Silverstein, M. S. Polymerized Pickering HIPEs: Effects of Synthesis Parameters on Porous Structure. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48 (7), 1516–1525. <https://doi.org/10.1002/pola.23911>.
- (19) Ikem, V. O.; Menner, A.; Bismarck, A. Tailoring the Mechanical Performance of Highly Permeable Macroporous Polymers Synthesized via Pickering Emulsion Templating. *Soft Matter* **2011**, 7 (14), 6571. <https://doi.org/10.1039/c1sm05272a>.
- (20) Vilchez, A.; Rodríguez-Abreu, C.; Esquena, J.; Menner, A.; Bismarck, A. Macroporous Polymers Obtained in Highly Concentrated Emulsions Stabilized Solely with Magnetic Nanoparticles. *Langmuir* **2011**, 27 (21), 13342–13352. <https://doi.org/10.1021/la2032576>.
- (21) Destribats, M.; Faure, B.; Birot, M.; Babot, O.; Schmitt, V.; Backov, R. Tailored Silica Macrocellular Foams: Combining Limited Coalescence-Based Pickering Emulsion and Sol–Gel Process. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2642–2654. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102564>.
- (22) Cohen, N.; Silverstein, M. S. One-Pot Emulsion-Templated Synthesis of an Elastomer-Filled Hydrogel Framework. *Macromolecules* **2012**, 45, 1612–1621. <https://doi.org/10.1021/ma2027337>.
- (23) Yang, Y.; Cao, L.; Li, J.; Dong, Y.; Wang, J. High-Performance Composite Monolith Synthesized via

- HKUST-1 Stabilized HIPEs and Its Adsorptive Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303* (11). <https://doi.org/10.1002/mame.201800426>.
- (24) Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V. Convenient Synthesis of Hybrid Polymer Materials by AGET-ATRP Polymerization of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals Grafted with Reactive Moieties. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 490. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01482>.
- (25) Pang, B.; Liu, H.; Liu, P.; Peng, X.; Zhang, K. Water-in-Oil Pickering Emulsions Stabilized by Stearoylated Microcrystalline Cellulose. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *513*, 629–637. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.079>.
- (26) Ajelou, Z.; Nikfarjam, N.; Taheri-Qazvini, N. In-Situ Modified Cellulose Nanocrystals as Water Droplet Stabilizer in Polystyrene Beads Targeted for Water Expanded Foam. *Eur. Polym. J.* **2019**, *121* (October), 109343. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109343>.
- (27) Liu, S.; Jin, M.; Chen, Y.; Gao, H.; Shi, X.; Cheng, W.; Ren, L.; Wang, Y. High Internal Phase Emulsions Stabilised by Supramolecular Cellulose Nanocrystals and Their Application as Cell-Adhesive Macroporous Hydrogel Monoliths. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 2671. <https://doi.org/10.1039/c7tb00145b>.
- (28) Blaker, J. J.; Lee, K.-Y.; Li, X.; Menner, A.; Bismarck, A. Renewable Nanocomposite Polymer Foams Synthesized from Pickering Emulsion Templates. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1321–1326. <https://doi.org/10.1039/b913740h>.
- (29) Sousa, A. F.; Ferreira, S.; Lopez, A.; Borges, I.; Pinto, R. J. B.; Silvestre, A. J. D.; Freire, C. S. R. Thermosetting AESO-Bacterial Cellulose Nanocomposite Foams with Tailored Mechanical Properties Obtained by Pickering Emulsion Templating. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *118*, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.073>.
- (30) Lu, P.; Guo, M.; Yang, Y.; Wu, M. Nanocellulose Stabilized Pickering Emulsion Templating for Thermosetting AESO Nanocomposite Foams. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 1111. <https://doi.org/10.3390/polym10101111>.
- (31) Pang, B.; Zhang, H.; Schilling, M.; Liu, H.; Wang, X.; Rehfeldt, F.; Zhang, K. High-Internal-Phase Pickering Emulsions Stabilized by Polymeric Dialdehyde Cellulose-Based Nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 7371–7379. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01116>.
- (32) Hu, Z.; Xu, R.; Cranston, E. D.; Pelton, R. H. Stable Aqueous Foams from Cellulose Nanocrystals and Methyl Cellulose. *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 4095–4099. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b01641>.
- (33) Nikfarjam, N.; Hemmati, M.; Deng, Y.; Taheri Qazvini, N. Water Expandable Polystyrene Containing Cellulose Nanofibrils: Expansion Behavior and Morphology. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *156*, 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.09.006>.
- (34) Ajelou, Z.; Nikfarjam, N.; Deng, Y.; Taheri-Qazvini, N. Expanded Polystyrene via Stabilized Water Droplet by In-Situ Modified Starch Nanocrystals. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *582* (July), 123863. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123863>.
- (35) Kavousi, F.; Nikfarjam, N. Highly Interconnected Macroporous Structures Made from Starch Nanoparticle-Stabilized Medium Internal Phase Emulsion Polymerization for Use in Cell Culture. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *180* (June), 121744. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121744>.
- (36) Nikfarjam, N.; Taheri Qazvini, N.; Deng, Y. Cross-Linked Starch Nanoparticles Stabilized Pickering Emulsion Polymerization of Styrene in w/o/w System. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292* (3), 599–612. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3102-y>.
- (37) Lu, T.; Zhu, Y.; Qi, Y. X.; Kang, Y.; Wang, A. Q.; Qi, Y. X.; Wang, A. Q. Tunable Superporous Magnetic Adsorbent Prepared via Eco-Friendly Pickering MIPEs for High-Efficiency Adsorption of Rb<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>. *Chem. Eng. J.* **2019**, *368* (December 2018), 988–998. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.040>.
- (38) Yang, Y.; Wei, Z.; Wang, C.; Tong, Z. Lignin-Based Pickering HIPEs for Macroporous Foams and Their Enhanced Adsorption of Copper(II) Ions. *Chem. Commun* **2013**, *49* (64), 7144. <https://doi.org/10.1039/c3cc42270d>.
- (39) Pan, J.; Luo, J.; Cao, J.; Liu, J.; Huang, W.; Zhang, W.; Yang, L. Competitive Adsorption of Three Phenolic Compounds to Hydrophilic Urea-Formaldehyde Macroporous Foams Derived from Lignin-Based Pickering HIPEs Template. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 93894–93904. <https://doi.org/10.1039/c6ra20919j>.
- (40) Gong, X.; Rohm, K.; Su, Z.; Zhao, B.; Renner, J.; Manas-Zloczower, I.; Feke, D. L. Porous Hydrogels Templated from Soy-Protein-Stabilized High Internal Phase Emulsions. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (36), 17284–17301. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05261-7>.
- (41) Tan, H.; Wei, J.; Sun, G.; Mu, C.; Lin, W.; Ngai, T. Interconnected Macroporous 3D Scaffolds Templated from Gelatin Nanoparticle-Stabilized High Internal Phase Emulsions for Biomedical Applications. *Soft Matter* **2017**, *13*, 3871. <https://doi.org/10.1039/c7sm00706j>.

- (42) Sun, Y.; Zhong, S. Molecularly Imprinted Polymers Fabricated via Pickering Emulsions Stabilized Solely by Food-Grade Casein Colloidal Nanoparticles for Selective Protein Recognition. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, *410* (13), 3133–3143. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1006-x>.
- (43) Sun, Y.; Zhong, S. Nanoscale Trifunctional Bovine Hemoglobin for Fabricating Molecularly Imprinted Polydopamine via Pickering Emulsions-Hydrogels Polymerization. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2017**, *159*, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.07.069>.
- (44) Lu, T.; Zhu, Y.; Wang, W.; Qi, Y.; Wang, A. Interconnected Superporous Adsorbent Prepared via Yeast-Based Pickering HIPEs for High-Efficiency Adsorption of Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup>. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361* (July 2018), 1411–1422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.006>.
- (45) Yu, H.; Zhu, Y.; Hui, A.; Yang, F.; Wang, A. Removal of Antibiotics from Aqueous Solution by Using Porous Adsorbent Templated from Eco-Friendly Pickering Aqueous Foams. *J. Environ. Sci.* **2021**, *102*, 352–362. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.09.010>.
- (46) Cameron, N. R.; Sherrington, D. C. Preparation and Glass Transition Temperatures of Elastomeric PolyHIPE Materials. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (11), 2209–2212. <https://doi.org/10.1039/a702030i>.
- (47) Ceglia, G.; Mahéo, L.; Viot, P.; Bernard, D.; Chirazi, A.; Ly, I.; Mondain-Monval, O.; Schmitt, V. Formulation and Mechanical Properties of Emulsion-Based Model Polymer Foams. *Eur. Phys. J. E* **2012**, *35* (31). <https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12031-0>.
- (48) Hainey, P.; Huxham, I. M.; Rowatt, B.; Sherrington, D. C.; Tetley, L. *Synthesis and Ultrastructural Studies, of Styrene-Divinylbenzene Polyhipe Polymers*; 1991; Vol. 24.
- (49) Gitli, T.; Silverstein, M. S. Bicontinuous Hydrogel–Hydrophobic Polymer Systems through Emulsion Templated Simultaneous Polymerizations. *Soft Matter* **2008**, *4* (12), 2475. <https://doi.org/10.1039/b809346f>.
- (50) Menner, A.; Bismarck, A. New Evidence for the Mechanism of the Pore Formation in Polymerising High Internal Phase Emulsions or Why PolyHIPEs Have an Interconnected Pore Network Structure. *Macromol. Symp.* **2006**, *242* (1), 19–24. <https://doi.org/10.1002/masy.200651004>.
- (51) Maheo, L.; Viot, P.; Bernard, D.; Chirazi, A.; Ceglia, G.; Schmitt, V.; Mondain-Monval, O. Elastic Behavior of Multi-Scale, Open-Cell Foams. *Compos. Part B* **2013**, *44*, 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.06.006>.
- (52) Quell, A.; De Bergolis, B.; Drenckhan, W.; Stubenrauch, C. How the Locus of Initiation Influences the Morphology and the Pore Connectivity of a Monodisperse Polymer Foam. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5059–5067. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00494>.
- (53) Menner, A.; Ikem, V.; Salgueiro, M.; Shaffer, M. S. P.; Bismarck, A.; P. Shaffer, M. S.; Bismarck, A. High Internal Phase Emulsion Templates Solely Stabilised by Functionalised Titania Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2007**, *0* (41), 4274–4276. <https://doi.org/10.1039/B708935J>.
- (54) Menner, A.; Verdejo, R.; Shaffer, M.; Bismarck, A. Particle-Stabilized Surfactant-Free Medium Internal Phase Emulsions as Templates for Porous Nanocomposite Materials: Poly-Pickering-Foams. *Langmuir* **2007**, *23*, 2398–2403. <https://doi.org/10.1021/la062712u>.
- (55) Tai, H.; Sergienko, A.; Silverstein, M. S. High Internal Phase Emulsion Foams: Copolymers and Interpenetrating Polymer Networks. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41* (9), 1540–1552. <https://doi.org/10.1002/pen.10853>.
- (56) Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (24), 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- (57) Tang, J.; Sisler, J.; Grishkewich, N.; Chiu Tam, K. Functionalization of Cellulose Nanocrystals for Advanced Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *494*, 397–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.077>.
- (58) Lee, K. Y.; Wong, L. L. C.; Blaker, J. J.; Hodgkinson, J. M.; Bismarck, A. Bio-Based Macroporous Polymer Nanocomposites Made by Mechanical Frothing of Acrylated Epoxidised Soybean Oil. *Green Chem.* **2011**, *13* (11), 3117–3123. <https://doi.org/10.1039/c1gc15655a>.
- (59) Graeber, D.-C. N. *A Study of Fundamentals in Emulsion Templating for the Preparation of Macroporous Polymer Foams*; 2013.
- (60) Gurevitch, I.; Silverstein, M. S. Nanoparticle-Based and Organic-Phase-Based AGET ATRP PolyHIPE Synthesis within Pickering HIPEs and Surfactant-Stabilized HIPEs. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3398–3409. <https://doi.org/10.1021/ma200362u>.

## Conclusion générale et perspectives

Tout au long de ce manuscrit, nous avons pour objectif de présenter différents matériaux obtenus par la polymérisation d'émulsions de Pickering en utilisant les nanocristaux de cellulose comme agents de stabilisation. Nous avons pu montrer la polyvalence de ces systèmes et la pluralité des objets qu'il était possible de synthétiser. Ce projet a permis de combiner l'ingénierie colloïdale et la science des polymères avec une démarche de durabilité.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence dans un premier temps que les nanocristaux de cellulose pouvaient être modifiés à façon par estérification des fonctions hydroxyles par le bromure de 2-bromoisobutyryl. La mouillabilité des particules résultantes a pu être contrôlée *via* le temps de réaction afin d'améliorer l'adsorption des particules aux interfaces. Après modification, les particules ont été utilisées avec succès pour la stabilisation d'émulsions directes lorsque le taux de modification reste faible et d'émulsions inverses pour des taux de modification plus élevés. La formulation de ces émulsions a été optimisée afin de n'utiliser que des produits biocompatibles, dont le myristate d'isopropyle comme huile et des monomères hydrophiles dérivés du polyéthylène glycol en phase aqueuse (hydroxyle oligoéthylène glycol méthacrylate, OEGMA et diacrylate de tétraéthylène glycol TEGDA). Toutes les émulsions formulées ont montré un comportement caractéristique du phénomène de coalescence limitée (en régime pauvre en particules), c'est-à-dire une dépendance de la taille des gouttes avec la quantité de particules introduites.

La polymérisation de la phase dispersée des émulsions inverses d'OEGMA et de TEGDA dans du MIP a ensuite été investiguée. Deux voies de polymérisation radicalaire ont été étudiées : *i*) une polymérisation radicalaire non contrôlée, amorcée par le persulfate de potassium présent en phase aqueuse avec les monomères et *ii*) une polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*), amorcée par les fonctions bromes à la surface des NCC et par conséquent à partir de la surface des gouttes. La morphologie des objets obtenus s'est avérée être fortement dépendante du site d'amorçage, avec l'obtention de deux morphologies de capsules distinctes. La polymérisation radicalaire non contrôlée a permis de générer des

billes de polymères pleines densément recouvertes de NCCBr, alors que la polymérisation amorcée à la surface des NCCBr a permis de faire croître les chaînes de polymère à partir de la surface des gouttes et de former des capsules creuses constituées d'une écorce de NCC-poly(OEGMA)-Br. Le comportement mécanique des billes pleines issues de la polymérisation radicalaire non contrôlée a été étudié par compression uniaxiale. La compression des capsules a montré que celles-ci se comportaient comme des éponges élastiques, capables d'être déformées jusqu'à 40% et de recouvrir leur forme initiale après relaxation. Des modules de l'ordre de la dizaine à la centaine de kPa ont été extraits, de même ordre de grandeur que ceux associés aux tissus mous. Les propriétés mécaniques des objets ont pu être corrélées avec la composition des capsules, notamment l'augmentation du module avec le taux de réticulation et la quantité de NCCBr à la surface des capsules. Le taux de couverture des gouttes a été modulé par modification du procédé de lavage des NCCBr en induisant leur agrégation de façon plus ou moins importante. De forts taux d'agrégation avant lyophilisation des NCCBr ont ainsi permis de générer des particules fortement agrégées en solution qui s'adsorbent sous forme d'agrégats à la surface des gouttes augmentant fortement le taux de couverture et le module de compression.

Les connaissances acquises sur les émulsions simples, directes et inverses, développées nous ont par la suite permis de formuler à façon des émulsions doubles de type H/E/H par un procédé en deux étapes, avec un bon contrôle de leurs tailles (gouttelette et goutte) et sur leur contenance. La polymérisation de ces systèmes a été effectuée pour la première fois, en utilisant deux systèmes de polymérisation hydrophiles. Le système modèle d'OEGMA et TEGDA décrit pour les émulsions inverses a été comparé au couple méthacrylamide (MAM) et *N,N*-méthylène-bis-acrylamide (MbA) du fait de la différence de  $T_g$  du polyOEGMA et du polyMAM (respectivement  $-50^\circ\text{C}$  et  $210^\circ\text{C}$ ). Les deux systèmes ont mené à la production de capsules matricielles multi-cœur, résistantes à un vide poussé. Leurs propriétés mécaniques, déterminées par compression uniaxiale, ont pu être rapprochées de celles des billes d'OEGMA obtenues par polymérisation des émulsions inverses, avec un comportement de type éponge (sans rupture dans la gamme de contrainte-déformation étudiée, et sans déformation irréversible). Néanmoins, grâce à la double réticulation, à la fois chimique et physique, du MAM/MbA, ce système a montré un module de compression plus élevé (144 kPa contre 84 kPa pour l'OEGMA/TEGDA).

En vue d'applications en encapsulation, des actifs ont été (co-)encapsulés dans les objets, avec une répartition sélective dans les gouttelettes dans le cas d'un actif hydrophobe et dans la phase aqueuse intermédiaire dans le cas d'un actif hydrophile (sauf exception démontrée pour le cas particulier de la curcumine). Les taux d'encapsulation sont satisfaisants avec plus de 80% de l'espèce hydrophobe effectivement retenue pendant plus d'un mois dans les gouttelettes. La libération du fluorochrome hydrophobe a par la suite été étudiée, en utilisant deux modes de compression : une compression dite confinée en seringue et une compression non confinée en mortier. Il a été observé que les capsules ne parviennent à libérer que partiellement leur contenu, quelle que soit la technique employée et le système de polymérisation choisi. Le système d'OEGMA/TEGDA a toutefois permis la meilleure libération, mais également la moins bonne tenue mécanique, avec une destruction quasi-totale des capsules après compression en mortier.

Finalement, une thématique de recherche sur la formation de mousses solides, ouverte par de précédents travaux, a été revisitée et complétée. Des matériaux poreux (polyHIPE) ont donc été synthétisés à partir d'émulsions très concentrées, *via* la polymérisation de leur phase continue. Afin de fournir une preuve de concept, un système de polymérisation modèle avec du styrène et du divinylbenzène a été choisi. Les émulsions hautement concentrées avec une fraction en eau comprise entre 75 et 85% ont pu être stabilisées par des NCCBr et leur polymérisation a permis de produire des matériaux à faible densité. Une porosité ouverte a été mise en évidence, par l'existence d'un réseau de pores à l'échelle du micron démontrée par porosimétrie à intrusion de mercure. Ces matériaux, testés en compression, n'ont pas montré d'augmentation significative de leur module avec la présence de particules et l'augmentation de la concentration en particules n'a pas eu non plus d'influence sur les propriétés mécaniques. Ce comportement a été rapproché du modèle théorique de Gibson et Ashby, selon lequel le module ne dépend que de la fraction en phase dispersée. La fraction en phase dispersée a été variée permettant d'obtenir des solides de porosité variable montrant une bonne corrélation des modules de compression avec les prédictions. Toutefois, une déviation au modèle a été notée pour des fractions en eau faibles, pour lesquelles la matrice n'est plus suffisamment homogène pour pouvoir appliquer les prédictions théoriques. Ces matériaux proposent donc une option intéressante pour la production de solides poreux,

puisque leur porosité reste systématiquement ouverte et que leurs propriétés mécaniques peuvent être prédites par un modèle théorique.

En conclusion, nous avons montré par les différents sous-projets menés dans cette thèse, le potentiel croissant de la polymérisation d'émulsions stabilisées par des NCC. Si ces particules avaient déjà démontré leur intérêt pour la formulation d'émulsions de Pickering biosourcées, leur utilisation va ici plus loin, car elle permet également de comprendre et d'exploiter leur exceptionnelles propriétés mécaniques. L'orientation des colloïdes liquides vers la chimie des matériaux par le recours à la polymérisation permet de synthétiser des objets variés par ingénierie colloïdale et de réellement tirer profit de ces avantages. De nombreuses pistes exploratoires sont donc ouvertes pour produire de nouveaux matériaux avancés. En regard de ce qui a été accompli, des perspectives de recherche ressortent et peuvent être décrites.

#### *Perspectives*

Concernant les émulsions inverses, les morphologies obtenues pourraient être utilisées pour l'encapsulation d'actifs hydrophiles. Cela permettrait d'envisager selon le besoin des objets à libération prolongée (de type *sustained release*) dans le cas des capsules matricielles ou bien des capsules à libération provoquée (de type *burst release*) dans le cas des capsules creuses type cœur-écorce. L'avantage majeur étant que ces deux types d'objets peuvent être obtenus à partir de la même formulation (*modulo* un ajout de catalyseur pour l'ATRP). Les propriétés mécaniques des billes pleines, proches de celles de tissus mous, permettraient d'envisager également des applications relatives au vivant, en cosmétique ou dermatologie. Il serait intéressant de confronter ces modules à ceux des capsules creuses, le polymère étant lié de façon covalente aux NCC, une augmentation du module des objets serait *a priori* attendue.

Concernant les émulsions doubles, les études de libération n'ont pu être que partiellement étudiées et mériteraient d'être approfondie. Une mesure de la libération par compression contrôlée grâce au rhéomètre pourrait apporter davantage d'information sur les contraintes seuils au-delà desquelles l'actif serait libéré, tout en maintenant l'intégrité des capsules. Le choix des actifs pourrait également être varié, pour une gamme de masse molaire dont la libération par diffusion et/ou compression pourrait être corrélée à la densité de réticulation du réseau polymère. Concernant la nature de la phase

polymère, le recours à des polymères stimulables comme les polyOEGMA thermosensibles, permettraient de générer la compression de la capsule *in-situ* en utilisant la LCST du polymère, et de développer ainsi des systèmes de capsules stimulables à libération contrôlée. L'étude des systèmes E/H/E pourrait être développée, en comparant les comportements de capsules de polyacrylate de méthyle ( $T_g=10^\circ\text{C}$ ), de polyacrylate de terbutyle ( $T_g=50^\circ\text{C}$ ) et de polyméthacrylate de méthyle ( $T_g=120^\circ\text{C}$ ) dont les  $T_g$  couvrent une large gamme. Cette étude permettrait de faire le lien entre les propriétés thermomécaniques des polymères avec leur action en tant que capsule.

Concernant les polyHIPE, l'étude menée permet de répondre à de nombreuses questions sur les Pickering polyHIPE, mais ouvre de nouveaux volets non résolus. Il serait intéressant d'explorer la nature de la porosité pour déterminer son origine. Une généralisation de la corrélation faite entre le comportement des matériaux et le modèle théorique de Gibson et Ashby pourrait être vérifié par variation de la nature de la phase polymérisée. Finalement, une compatibilisation des NCCBr avec la matrice polymère par ATRP par exemple, pourrait être envisagée afin de mesurer l'influence de ce lien covalent sur les propriétés mécaniques des matériaux.

## *Conclusion Générale*



## **Titre : Valorisation des nanocristaux de cellulose : synthèse de matériaux hybrides à partir d'émulsions de Pickering polymérisées**

### **Résumé :**

L'objectif de cette thèse a été de présenter différents matériaux obtenus par la polymérisation d'émulsions de Pickering en utilisant des nanocristaux de cellulose (NCC) comme agents de stabilisation. Les NCC ont dans un premier temps été modifiés, par estérification des groupements hydroxyles par un bromure d'acyle. Cette modification a permis de moduler la mouillabilité des particules et de les utiliser pour stabiliser des émulsions directes, inverses et doubles. Un effort particulier a été porté à la formulation de matériaux biocompatibles en utilisant le myristate d'isopropyle (MIP) comme huile et des monomères hydrophiles biocompatibles comme des dérivés de polyéthylène glycol et le méthacrylamide. La polymérisation de la phase aqueuse dispersée d'émulsions inverses dans le MIP a été réalisée selon deux voies de polymérisation. Une polymérisation amorcée dans la goutte a permis de produire des billes de polymère pleines, se comportant comme des éponges sous l'effet d'une compression. Une polymérisation radicalaire contrôlée (SI-ATRP) a permis d'amorcer la polymérisation à partir des fonctions bromées des NCC et par extension à partir de la surface des gouttes, produisant des morphologies du type capsules creuses. Par la suite des émulsions doubles ont été formulées et la phase aqueuse intermédiaire a été polymérisée par voie radicalaire non contrôlée. La polymérisation a permis de synthétiser des capsules se comportant comme des éponges qui se sont montrées efficaces pour une utilisation en encapsulation. Les performances des systèmes de polyéthylène glycol et de méthacrylamide en terme de comportement sous compression ont été comparées et reliées aux propriétés des polymères. Les deux systèmes ont ainsi montré une bonne capacité d'encapsulation d'un actif hydrophobe, et sa libération, bien que limitée, a été réalisée. Leur faculté à co-encapsuler à la fois un actif hydrophile et hydrophobe au sein d'une même capsule a également été démontrée. Enfin, des mousses solides ont été synthétisées par polymérisation de la phase continue d'une émulsion hautement concentrée afin d'établir un lien entre leur structure et leurs propriétés. L'impact des NCC sur la porosité et les propriétés mécaniques a notamment été étudié.

**Mots clés :** polymérisation; émulsion; Pickering; matériaux; nanocristaux de cellulose; encapsulation.

---

## **Title: Valorization of cellulose nanocrystals: synthesis of hybrid materials from Pickering emulsion polymerization**

### **Abstract:**

The main objective of this project was to elaborate different materials based on the polymerization of Pickering emulsions stabilized solely with cellulose nanocrystals (CNC). First, the surface hydroxyl functions of the CNC were substituted by brominated functions by esterification in order to modulate the wettability of the particles and to enable their use for the stabilization of direct, inverse and double emulsions. A particular effort has been put towards the elaboration of biocompatible materials, using isopropyl myristate (IPM) as oil phase and hydrophilic biocompatible monomers as polyethylene glycol derivatives or methacrylamide. The polymerization of the dispersed phase of an inverse emulsion in IPM was conducted following two polymerization routes. Free radical polymerization was performed to initiate the polymerization inside the droplets which enabled the production of full polymer beads. The controlled radical polymerization (SI-ATRP) was performed to initiate the polymerization from the CNC surface and therefore from the surface of the droplets, leading to an empty capsule morphology. Following this work, the stabilization of double emulsions was investigated and the aqueous intermediate phase was polymerized by free radical polymerization. Capsules obtained from the polymerization of the double emulsions adopted a sponge-like behavior when submitted to compression, and showed a great potential as encapsulation vessels. The performances of polyethylene glycol and methacrylamide systems were compared regarding their behavior under compression, which was further linked to the polymers properties. Both systems displayed a great encapsulation efficiency of a hydrophobic active, and its release, while limited, was still observed. They also showed a good capacity to co-encapsulate a hydrophobic and a hydrophilic active at the same time. Finally, solid foams were synthesized by the polymerization of the continuous phase of a high internal phase emulsion, and the correlation between their structure and their properties was studied. The influence of the presence of the CNC on the porosity and the mechanical properties was assessed.

**Keywords:** polymerization; emulsion; Pickering; materials; cellulose nanocrystals; encapsulation.