



THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE 1

École doctorale des Sciences Pour l'ingénieur (EDSPI)

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique, Énergétique, Matériaux

Chloé BUTSTRAEN

Optimisation de l'encapsulation de produits lipophiles
via l'utilisation des émulsions de Pickering et des
procédés sol-gel pour la fonctionnalisation de textiles

Soutenue le 24 novembre 2015 devant le jury composé de :

Dr. Yves FRÈRE (Rapporteur)
Dr. Nathalie SINTES-ZYDOWICZ (Rapporteur)
Prof. Maryse BACQUET (Examineur)
Prof. Isabelle VROMAN (Examineur)
Dr. Franck GAUDIN (Invité)
Prof. Eric DEVAUX (Directeur de thèse)
Dr. Fabien SALAÛN (Encadrant)

Numéro d'ordre : 41891

Remerciements

Une thèse de doctorat est bien entendu un travail personnel, mais ne peut aboutir sans l'aide et le soutien des personnes qui vous entourent. Ces trois dernières années ont été bien chargées, riches en travaux, en déplacements et en rencontres. Elles ont également été semées de moments de doutes et d'incompréhensions. Merci à tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, à surmonter les obstacles. J'ai beaucoup avancé et beaucoup appris.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet collaboratif FOMOTEX (Fonctionnalisation de mousses et textiles techniques) ayant débuté en 2012 pour une durée de trois ans. Je tiens donc à remercier le programme de financement de projets R&D FUI (Fonds Unique Interministériel) et Oséo ainsi que les régions Isère, Haute-Normandie, Lorraine et surtout Nord-Pas-de-Calais ayant financé le projet. Je remercie également l'entreprise Fibroline, et en particulier Laurence Caramaro et Vincent Bonin, qui ont fait naître le projet et qui ont assuré la coordination du projet et permis le bon déroulement et le bon avancement des travaux, notamment grâce aux réunions de consortium régulières. Merci également à l'ensemble des partenaires industriels et universitaires pour les échanges et les conseils que vous m'avez prodigués durant ces trois années.

L'aboutissement de ce travail n'aurait également pas été possible sans les personnes qui m'ont encadrée et conseillée. J'exprime donc mes remerciements à Éric Devaux, professeur des universités à l'ENSAIT et Fabien Salaün, maître de conférences à l'ENSAIT, pour leur confiance et leur aide. Je tiens tout d'abord à les remercier pour leur disponibilité, pour les 35 réunions d'avancement qui ont permis le bon déroulement du projet, qui m'ont permis de ne jamais rester bloquée trop longtemps sur les mêmes problèmes et qui m'ont motivée. Je les remercie également pour leur expertise, leurs conseils et leurs recommandations tout au long du projet.

J'exprime également ma gratitude envers les membres du jury pour la responsabilité et l'implication dont ils font preuve en ayant accepté d'évaluer mon travail. Je remercie donc Yves Frère, chargé de recherches à l'institut Charles Sadron - CNRS UPR 22 à Strasbourg et Nathalie Sintès-Zydowicz, maître de conférences à l'université Lyon 1, d'avoir accepté la lourde charge et le travail ingrat de rapporteur. J'adresse également mes remerciements à Maryse Bacquet, professeur des universités à l'UMET - Lille 1 et Isabelle Vroman, professeur des Universités à l'ESIREims - université de Reims qui ont accepté d'examiner mes travaux. Enfin, je remercie Franck GAUDIN, docteur et responsable R&D

chez Euracli, qui a bien voulu participer à ma soutenance de thèse en tant qu'industriel impliqué dans le projet.

Je remercie également l'ensemble du personnel de l'ENSAIT et du GEMTEX et en particulier Sabine Chlébicki, ingénieur d'étude, et Guillaume Lemort, technicien, pour le temps qu'ils m'ont accordé durant mon parcours de chercheur à l'ENSAIT. Merci pour votre gentillesse, pour les formations sur les machines, pour les nombreux conseils techniques, pour les réponses à mes questions et pour votre patience lors de mes déboires avec le granulomètre bouché ou la nacelle de l'ATG tombée... Merci également à Christian Cattel, technicien, dont la disponibilité, la gentillesse et les conseils m'ont été d'une grande aide, que ce soit pour mes travaux personnels ou durant les TP d'ennoblissement. Merci également à Lova Razafimahefa, pour sa confiance et ses conseils durant les TP d'ennoblissement. Je remercie aussi les étudiantes Manel El Abed, Safae Boulaajama, Marine Mudry et Lamiaa Zeddaoui qui ont travaillé sur mon projet et qui m'ont fait gagner un temps précieux. Je remercie enfin Dr. Séverine Bellayer pour les analyses MEB et ses conseils concernant la rédaction de cette thèse.

Merci aux habitants de la maison de la science et à "en avant doctorants 2.0" pour les pauses café, les goûters, les débats sur l'avenir et sur la légalisation de la prostitution en France et autres discussions bizarres. Merci pour les sorties Laser Game, Koezio (les WC sont à gauche), bars et restos. Merci en particulier à Boris et Amandine, partenaires du semi-marathon et avec qui je me suis roulée dans la boue lors du Citadel Trophy, mes muscles s'en souviennent encore! Merci à Gwen, qui m'a prévenue lorsque je me suis engagée! Merci à Constance (la passionnée), Mathieu (et les M&M's), Sarah, Eugène, Nico (et ses supers gâteaux) et les autres pour leur sympathie et la bonne ambiance. Merci à Esma, Yesim et Fatma pour les sorties entre filles, le spa privatisé (c'est classe quand même) et les bons moments. Enfin et surtout, merci aux filles du bureau R2, qui sont devenues bien plus que des collègues et sans qui ces dernières années n'auraient pas été si chouettes. Merci Aude pour le thé du matin, toujours prêt et refroidi à mon arrivée (maintenant je bois le thé fort et chaud, beurk), je ne fais que des bêtises d'puis qu't'es plus là (j'ai mangé tout le chocolat ...). Merci à Esma (tu as vu, tu es citée deux fois), ma bichette (sauf quand t'es pas là, mais t'es où? ... T'façon, j'me casse!), pour les balades, les kebabs, les bonbons, les glaces, les chocolats chauds, les débats vestimentaires et tout le reste... Merci à vous deux d'avoir su me redonner confiance en moi et en ma thèse quand j'en ai eu besoin.

Merci à LaTeX pour les heures passées sur des forums internet à la recherche de la réponse à ma question. Merci aux dictionnaires en ligne pour la recherche des synonymes. Merci au correcteur orthographique de souligner les erreurs de frappe. Merci à ma thèse pour les chouettes rencontres, particulièrement avec Nathalie Auberval, le sauna et le lit king size à Bratislava, la choucroute à Obernai, le kebab à Roubaix, pour les questions sur la fin de mes études, pour le sujet incompréhensible que j’essayais d’expliquer... au début. Merci à ceux qui ont fait semblant de comprendre ! Merci aux étudiants, qui m’ont permis de savoir que je ne voulais pas être enseignant chercheur.

Merci à Fred et Jamy de m’avoir donné le goût des sciences. Merci à la game boy et à Pokemon de m’avoir donné le goût des RPG (je commence seulement à assumer). Merci à Grégory du Dandy pour les supers cocktails et l’accueil chaleureux. Merci à l’équipe Curves pour les bons moments, les rires et la transpiration (surtout pendant les séances d’abdos-fessiers). Merci à New Balance et Nike pour les baskets flashy qui donnent envie d’aller courir. Merci à l’équipe des cactus roses d’avoir rendu la frappadingue si drôle. Merci à Altissimo et What’s up pour la diversité des voies d’escalade 5a, 5b et 5c dans l’agglomération lilloise. Il faut maintenant que je passe au niveau 6 pour en faire des nouvelles. Merci à Blablacar pour les allers-retours à Troyes et la rencontre avec Céline. Merci à la SNCF d’avoir pris le relais de Blablacar quand aucun covoiturage n’était disponible. Merci aux tortues Ninja, à Sherlock Holmes, B-max (bla-la-la-la), Piper, Docteur Mammoures, les Stark et Oliver Queen (entre autres) pour les soirées canapé. Merci à Pharell Williams, Lou Bega, Nirvana, Louise Attaque et surtout Vianney pour la culture musicale... Merci à Amazon d’avoir inventé la Kindle qui a occupé les longs trajets en métro. Merci à Phildar, Bergère de France et Singer pour les moqueries des amis qui se sont transformées en “dis, tu me ferais pas une écharpe?”. Merci à Johanna Bashford pour les moments d’évasion colorés. Merci à Juniors pour les cheese-cakes et à 5 guys pour les burgers.

Merci à mes amis... Et en particulier merci à la pétillante Élise pour ta joie et ta bonne humeur. Merci Aurore, je te confie ma vie au bout d’une corde. Merci à Camille pour ton amitié et tes conseils durant les 10 dernières années. Merci Julie pour ta générosité. Merci Céline pour les week-ends barbecue, piscine, mojitos et les vendanges. Merci Rebecca pour les voyages et weekends. Ce n’est que le début d’une longue série ! Merci Marianne et les loulous pour les soirées tricot, coloriage, jeux et papotage, merci pour les repas 4 étoiles du lendemain midi qui rendent toujours mes collègues jaloux et merci pour toutes les petites attentions. Merci Marieke pour les sorties culturelles. J’ai de la chance

de vous avoir, de pouvoir compter sur votre soutien et votre confiance. C'est un peu grâce à vous et aux moments d'évasion partagés que j'en suis là aujourd'hui.

Merci à ma famille. Merci à mes parents... pour le soutien moral et financier, pour la bonne éducation, pour les valeurs et pour la joie de vivre. Vous m'avez donné la chance d'avancer sur un chemin presque sans obstacles et appris à m'émerveiller devant des petits riens, à être heureuse, à aimer et à profiter de la vie. C'est un cadeau inestimable ! Merci à ma maman chérie de chocolat de printemps. Merci à mon père, ce héros ! Merci à Anne d'accompagner papa et de le rendre heureux, merci pour ta complicité et pour tout ce que tu partages avec nous. Entre New-York, la Corse, les weekends parisiens, le premier cheese-cake de ma vie à Lille, les souvenirs mémorables sont déjà bien nombreux ! Merci à Christian d'accompagner maman et de la rendre heureuse, merci pour les bonnes soirées jeux, les weekends reposants au lac d'Ardre et les bons repas. Merci Louis, mon frère, mon complice, d'avoir caché mes bêtises aux parents, pour nos discussions et découvertes scientifiques, pour les super mercredis aprèm de notre enfance (on ne s'est jamais ennuyé !) et les bons week-ends de notre vie de jeunes adultes. Merci à Christine et Thierry de m'accueillir dans leur famille. J'apprends beaucoup avec vous (surtout à faire du boudin blanc !) et passe toujours de très bons moments en Normandie. Merci à Camille pour ta complicité. Merci à Lucile et Mathieu pour votre confiance qui me touche plus que je ne saurais le dire. Et enfin, merci à Timéo de m'avoir choisie comme marraine et pour tous tes sourires et gazouillis. Je vous aime.

Enfin merci à Maxime. Tu rends ma vie plus belle encore.

Merci à tous.

Table des matières

Nomenclature	xxv
Introduction générale	1
I. L'encapsulation sol-gel appliquée aux retardateurs de flamme liquides	9
1 La microencapsulation	11
1 Les microcapsules	13
1.1 Les définitions et notions générales	13
1.2 Les étapes de la microencapsulation	15
1.2.1 L'émulsion du principe actif	16
1.2.2 La formation et le durcissement de la membrane	16
2 Les différents procédés de microencapsulation	17
2.1 Les procédés physico-chimiques	18
2.1.1 La coacervation	18
2.1.2 L'évaporation ou extraction de solvant	20
2.1.3 Les procédés couche par couche (layer-by-layer)	21
2.2 Les procédés mécaniques	22
2.2.1 La vaporisation-séchage ou spray-drying	22
2.2.2 L'enrobage sur lit d'air fluidisé	23
2.2.3 L'extrusion	24
2.3 Les procédés chimiques	25
2.3.1 La polycondensation interfaciale	25
2.3.2 La polymérisation <i>in situ</i>	26
2.4 Le récapitulatif sur les différents procédés	28
3 La microencapsulation des retardateurs de flamme	29

3.1	Les retardateurs de flamme	29
3.1.1	Les principes de combustion et les modes d'actions des retardateurs de flamme dans les textiles	29
3.1.2	La classification des retardateurs de flamme	31
3.2	La microencapsulation des retardateurs de flamme	33
2	Les émulsions de Pickering	37
1	Les notions générales et définitions sur l'émulsion	38
1.1	Les différents types d'émulsion	38
1.2	La stabilité des émulsions	40
2	Les différents procédés d'émulsion	42
2.1	L'émulsification par agitation mécanique	42
2.1.1	L'influence des paramètres géométriques et cinétiques	42
2.1.2	L'influence des paramètres physico-chimiques	46
2.2	Quelques autres techniques d'émulsification	51
2.2.1	Les mélangeurs statiques et les procédés continus	51
2.2.2	L'inversion de phase	52
3	Les émulsions de Pickering	53
3.1	La stabilité des émulsions de Pickering	57
3.1.1	Le mouillage des particules et la mesure de l'angle de contact	57
3.1.2	L'ancrage des particules à l'interface et les aspects énergétiques	59
3.2	Les émulsions de Pickering et l'encapsulation	64
3	Les procédés sol-gel appliqués aux silanes	67
1	Les notions générales et définitions	70
2	La polymérisation par voie sol-gel	71
2.1	Les réactions d'hydrolyse et de condensation	71
2.1.1	L'hydrolyse	72
2.1.2	La condensation	72
2.2	L'influence du précurseur	75
2.3	L'influence du solvant	79
2.3.1	La polymérisation sol-gel en milieu anhydre	79
2.3.2	La polymérisation sol-gel en milieu aqueux	81
2.4	L'influence du pH	82
2.4.1	La polymérisation à pH neutre	82
2.4.2	La polymérisation en pH acide	83

2.4.3	La polymérisation en pH basique	84
2.4.4	Les vitesses d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH	85
2.4.5	La double catalyse	89
2.5	L'influence de la température	91
2.6	L'influence du temps de mûrissement	92
2.7	L'influence du séchage et des post-traitements thermiques	92
3	L'encapsulation par voie sol-gel	94
 II. Les matériaux et méthodes utilisés		101
1	Les matériaux utilisés	103
1	Les substances encapsulées	104
1.1	Les retardateurs de flamme	104
1.2	Les substances modèles	106
2	Les précurseurs silanes	107
3	Les agents dispersants	108
3.1	Les nanoparticules de silice	108
3.2	Les tensioactifs	110
4	La nature de la phase continue	111
2	Les méthodes de caractérisation	113
1	L'analyse morphologique	114
1.1	La microscopie optique	114
1.2	La microscopie électronique à balayage	114
1.3	La granulométrie	115
2	L'analyse thermique des poudres	115
3	L'analyse chimique des poudres	116
4	Le taux d'encapsulation	116
5	Le rendement d'encapsulation	117
3	La caractérisation des matières premières	119
1	Les substances encapsulées	120
1.1	Les retardateurs de flamme	120
1.1.1	La viscosité des retardateurs de flamme	120
1.1.2	La structure chimique des retardateurs de flamme	121
1.1.3	La stabilité thermique des retardateurs de flamme	122

1.2	La substance modèle	123
1.2.1	La structure chimique de l'huile de ricin	123
1.2.2	La stabilité thermique de l'huile de ricin	123
2	Les précurseurs silanes	125
2.1	La miscibilité entre les silanes précurseurs et les actifs retardateurs de flamme	125
2.2	La préhydrolyse des silanes précurseurs	126
2.3	La structure chimique des précurseurs	127
3	Les agents dispersants	127
3.1	La sélection des nanoparticules de silice	127
3.1.1	La dispersion des nanoparticules de silice dans l'eau	127
3.1.2	La structure chimique des nanoparticules de silice	129
3.2	Les tensioactifs	130
3.2.1	La structure chimique des tensioactifs	130
3.2.2	La stabilité thermique des tensioactifs	130
III. Les émulsions de Pickering d'actifs lipophiles		133
1	Les émulsions de Pickering d'actifs lipophiles	135
1	L'étape de cisaillement	136
2	La stabilité prolongée des émulsions de Pickering	137
3	L'aspect macroscopique des émulsions de Pickering	139
4	La granulométrie de l'émulsion	141
2	L'influence du système d'émulsion sur l'encapsulation sol-gel	143
1	Les protocoles et formulations de synthèse	144
2	La structure chimique des microparticules	146
3	La granulométrie	149
4	La morphologie des microparticules	150
5	La stabilité thermique des microparticules	153
IV. L'optimisation de l'encapsulation sol-gel appliquée aux retardateurs de flamme		157
1	La mise au point des protocoles de synthèse	159
1	La détermination de la formulation de précurseurs	160

1.1	Le protocole avec la montée de pH selon une rampe	160
1.2	La structure chimique des microparticules	161
1.3	Les principales propriétés des microparticules	164
2	La modification de la montée de pH	168
2.1	Les différents protocoles de montée de pH	169
2.2	Les principales propriétés des microparticules	170
2.3	Bilan sur la mise en place des protocoles de synthèse	173
2	L'optimisation du protocole de synthèse	175
1	L'influence de la formulation	176
1.1	L'influence du taux de précurseurs	177
1.2	L'influence du taux d'agent directeur de structure	183
2	L'influence des conditions de maturation	186
2.1	Le pH de maturation	186
2.2	La température de maturation	191
2.3	La durée de l'étape de maturation	195
3	L'influence des post-traitements	199
3.1	Le rinçage des microparticules	199
3.2	Le recuit ou post-traitement thermique	202
4	Conclusion et sélection du protocole optimal	204
 V. Le développement de microparticules thermoliantes aux fibres textiles		 205
1	Les matériaux et méthodes spécifiques à la seconde membrane	207
1	État de l'art sur la microencapsulation double membrane	208
2	Les matières spécifiques	210
2.1	Les monomères et produits utilisés	210
2.2	Le nontissé utilisé	211
3	Les méthodes spécifiques	211
3.1	L'étude du ramollissement des poudres	211
3.2	L'étude des caractéristiques des nontissés	212
3.2.1	L'épaisseur des nontissés	212
3.2.2	La perméabilité à l'air des nontissés	212
3.3	La tenue au feu des nontissés	212
4	La synthèse par polymérisation radicalaire	213

5	Les procédés d'imprégnation	214
2	L'imprégnation fonctionnelle des nontissés	217
1	Les caractéristiques des microparticules double membrane	218
1.1	La morphologie des microparticules	218
1.2	Le pouvoir collant des microparticules	220
1.3	La structure chimique des microparticules	221
1.4	La stabilité thermique des microparticules	222
2	L'imprégnation du nontissé	224
2.1	L'efficacité d'imprégnation	224
2.2	La localisation et le liage des microparticules	225
2.3	La modification des propriétés du nontissé	227
2.4	La tenue au feu des nontissés	228
	Conclusion générale	231

Table des figures

1	Le procédé DPreg.	4
2	Le projet collaboratif FOMOTEX, les financeurs, les pôles de compétitivités et les partenariats industriels et universitaires.	4
3	Le logo du projet FOMOTEX : fonctionnalisation de mousses et textiles innovants.	5
4	Le concept de capsules double membrane thermoliantes.	6
5	Le papier autocopiant (Vandegaer, 1973)..	13
6	Les microparticules : les capsules et les sphères (Creathes, 2013)..	14
7	Les différentes configurations de microcapsules (Nack, 1969)..	15
8	Le principe de la coacervation (Kaushik <i>et al.</i> , 2014).	19
9	Le principe de l'évaporation ou extraction de solvant (Freitas <i>et al.</i> , 2005).	20
10	Le principe de l'encapsulation couche par couche (de Vos <i>et al.</i> , 2014).	21
11	Le principe du spray-drying (Alves et Santana, 2004)..	23
12	Le principe du lit d'air fluidisé (Ghosh, 2006).	24
13	Le principe de l'extrusion (Hwang et Sefton, 1997).	25
14	Le principe de la polycondensation interfaciale (R. <i>et al.</i> , 2014).	26
15	Le principe de la polymérisation <i>in situ</i> (Nelson, 2013)..	27
16	Le cycle de combustion des polymères et les principaux modes d'action des RF.	30
17	Le char et ses actions (Doring et Diederichs, 2009).	31
18	Les principaux procédés d'encapsulation des RF (APP : polyphosphate d'ammonium ; DAHP : phosphate de diammonium ; DMMP : diméthylméthylphosphonate ; RP : phosphore rouge).	35
19	Les différents types d'émulsions (Bouyer <i>et al.</i> , 2012)..	39
20	Les différents phénomènes intervenant lors de la déstabilisation d'une émulsion (Salama, 2011).	40

TABLE DES FIGURES

21	Les principaux modèles de mobiles d'agitation et le type de mélange (Badey, n c ; Jouve, 2008).	43
22	L'influence de la position du mobile d'agitation (Poux et Canselier, 2012).	44
23	Le principe de fonctionnement d'un rotor-stator (Shao <i>et al.</i> , 2015 ; Maa et Hsu, 1996a)..	45
24	L'influence de la vitesse et de la durée d'agitation (a - Butstraen et Sallaün, 2014 et b - Maa et Hsu, 1996a).	46
25	L'influence de la viscosité de chacune des phases (Maa et Hsu, 1996a).	47
26	L'influence du rapport volumique sur la taille de l'émulsion et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (Dupasquier <i>et al.</i> , n c ; Maa et Hsu, 1996a ; Bachtsi <i>et al.</i> , 1996).	47
27	Les différents agents émulsifiants, <i>i.e.</i> les tensioactifs (a), les polymères ou colloïdes protecteurs (b) et les particules solides (c) (Brochette, 1999)..	48
28	L'échelle de HLB et les applications des tensioactifs.. . . .	49
29	(a) L'influence de la quantité de tensioactifs (Yan <i>et al.</i> , 1993) ou (b) de colloïdes protecteurs sur la taille de l'émulsion (Bachtsi <i>et al.</i> , 1996).. . . .	50
30	(a) Le cisaillement des fluides dans un mélangeur statique (Mount, 2011) et (b) deux exemples de géométrie (Wagner <i>et al.</i> , 2014).	51
31	Le phénomène d'inversion de phase (Shao <i>et al.</i> , 2015).	52
32	Les différentes méthodes de préparation d'émulsions fines par inversion de phase, <i>i.e.</i> (a) par variation de la fraction volumique (Perazzo <i>et al.</i> , 2015) ou (b) de la température (Klucker <i>et al.</i> , 2012)..	54
33	Le nombre de publications par année contenant les termes "Pickering emulsion" dans le titre, les mots clefs ou le résumé (d'après Scopus, le 28 septembre 2015)..	55
34	La forme des particules utilisées : sphères (a) (Binks et Lumsdon, 2001), cubes (b) (Schick <i>et al.</i> , 2014), bâtonnets (c) (Basavaraj <i>et al.</i> , 2006), cacahuètes (d) (de Folter <i>et al.</i> , 2014), filaments (e) (Kalashnikova <i>et al.</i> , 2011) et spores (f) (Binks <i>et al.</i> , 2005).	56
35	La mouillabilité de la particule solide sphérique à l'interface et le sens de l'émulsion (Aveyard <i>et al.</i> , 2003)..	58
36	L'énergie d'adhésion à l'interface d'une particule de rayon r en fonction de son angle de contact ($\gamma_{eau-huile} = 30mN/m$) (a) et l'angle de contact nécessaire pour que l'énergie d'adhésion soit de 10 kT en fonction du rayon de la particule et de la tension interfaciale entre les deux phases (b) (Fouilloux, 2011).	61

37	Le recouvrement de l'interface par les particules (Salari, 2011)..	61
38	Les différents arrangements structurels des particules et la stabilisation de gouttelettes proches vis-à-vis de la coalescence : (a) les particules forment une couche dense entre les deux interfaces ou à chacune des deux interfaces, (b) ou forment un réseau peu dense de particules entre les deux interfaces (Dickinson, 2010).	62
39	Le phénomène de coalescence limitée : une émulsion H/E observée à (a) 9 s, (b) 21 s, (c) 54 s, et (d) 141 s (Arditty <i>et al.</i> , 2003) et la schématisation du phénomène (Schmitt <i>et al.</i> , 2014).	63
40	La variation de la taille des gouttelettes d'une émulsion en fonction de la quantité de particules introduites dans le milieu (Chevalier et Bolzinger, 2013)..	63
41	Les différentes méthodes de déposition des couches minces par voie sol-gel : trempage-tirage, enduction centrifuge, pulvérisation (Faure <i>et al.</i> , 2013) et enduction laminaire (Raut <i>et al.</i> , 2011).	69
42	Les principales étapes du procédé sol-gel (Ghibaudi, 2012)..	71
43	Le taux de condensation avec libération d'eau et d'alcool en fonction du rapport molaire H ₂ O/précurseurs dans le cas du tétraméthylorthosilicate (TMOS) ((Brinker et Scherer, 1990), page 156).	73
44	Les 15 formes différentes des silanes en fonction de la spéciation chimique (Kay et Assink, 1986 et Assink et Kay, 1988 cités dans Brinker, 1988).	74
45	L'influence de la fonctionnalité des précurseurs utilisés sur les caractéristiques du réseau sol-gel (Bône, 2013).	78
46	Les mécanismes d'hydrolyse des précurseurs alcoolates à pH neutre (Collignon, 2008)..	83
47	L'influence des substituants de l'atome de silicium sur l'acidité des précurseurs (Brinker et Scherer, 1990, page 123).	83
48	Les mécanismes d'hydrolyse des précurseurs alcoolates à pH acide (Collignon, 2008)..	84
49	Les mécanismes d'hydrolyse des précurseurs alcoolates à pH basique (Collignon, 2008)..	85
50	Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des silanes en fonction du pH (Brinker, 1988, page 213).	86
51	L'influence du catalyseur/pH (Kinne et Rei, 2005; Lelong, 2007)..	89

TABLE DES FIGURES

52	L'influence de la durée de l'étape acide d'hydrolyse sur le temps de gélification réduit du TEOS (Boonstra et Bernardes, 1988 cité par Phalipou et Kocon, 2004).	90
53	La relation entre la solubilité de la silice amorphe dans l'eau à 25°C et le diamètre des particules et la solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à différentes températures (Brinker et Scherer, 1990, page 105-106).	91
54	Les différents types de gels obtenus en fonction du protocole de séchage et des post-traitements thermiques (Hampden-Smith <i>et al.</i> , 1992)..	93
55	Les formules chimiques du tétraphényl de résorcinol bis phosphate de diphenyle et du bisphénol-A bis phosphate de diphenyle (Doring et Diederichs, 2009).	105
56	Les formules chimiques de l'huile de ricin et du cyclohexane.	106
57	Les formules chimiques de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et du triéthoxyméthylsilane (MTES)..	108
58	La représentation schématique du greffage du dichlorodiméthyl-silane en surface des nanoparticules de silice pour les rendre hydrophobes (n. c., 2006)..	109
59	Les formules chimiques du bromure de cétrimonium (CTAB) et du Tween®20. 110	
60	L'analyse thermogravimétrique du RDP, de la membrane silicone et des microparticules préparées avec des rapports massiques précurseurs/actif de 1 et 0,5.	117
61	La viscosité des retardateurs de flamme utilisés et de l'eau en fonction de la température.	121
62	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des actifs retardateurs de flamme.	121
63	L'analyse thermogravimétrique des actifs retardateurs de flamme (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).	123
64	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de l'huile de ricin.	124
65	L'analyse thermogravimétrique de l'huile de ricin (a) et la courbe dérivée de la perte de masse en fonction de la température (b).	124
66	La miscibilité des retardateurs de flamme et des précurseurs utilisés.	125
67	Le suivi de l'hydrolyse des précurseurs par étude de la variation de la conductivité à température ambiante.	126

68	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des précurseurs silanes utilisés.127
69	Quelques clichés des dispersions de nanoparticules d'Aerosil® R816 et d'Aerosil® R972 dans l'eau.128
70	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des nanoparticules de silice.129
71	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des tensioactifs.130
72	L'analyse thermogravimétrique des tensioactifs.131
73	Quelques clichés optiques d'une émulsion de Pickering réalisée à température ambiante avec du RDP et 1 % de nanoparticules de silice en fonction du temps d'agitation (grossissement x 10).137
74	La stabilité des émulsions de Pickering en fonction de l'actif et du taux de nanoparticules de silice utilisé par microscopie optique (grossissement x 10).138
75	La variation de la taille des gouttelettes d'une émulsion en fonction de la quantité de nanoparticules de silice introduite dans le milieu (Chevalier et Bolzinger, 2013).139
76	L'effet de la quantité de nanoparticules de silice sur la morphologie macroscopique des émulsions de Pickering en fonction de l'actif.140
77	La variation du diamètre moyen des gouttelettes d'une émulsion de Pickering au cours de temps.142
78	Le protocole de synthèse utilisé lors de l'étude de l'influence du système d'émulsion.145
79	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des microparticules contenant de l'huile de ricin (a) et du BDP (b).146
80	L'attribution IRTF des différents silanols de surface et des ponts siloxanes (de Monredon-Senani, 2004).147
81	La variation de la morphologie des microparticules au cours de la synthèse par microscopie optique (grossissement x10).149
82	La distribution de taille, en nombre, des microparticules en solution préparées avec du BDP et de l'huile de ricin dont l'émulsion a été faite avec du Tween® 20 et de l'Aerosil® R816.150
83	La microscopie électronique à balayage (MEB) des microparticules : Tween® 20-Ricin (a), Aerosil® R816-Ricin (b), Tween® 20-BDP (c) and Aerosil® R816-BDP (d) (grossissements x1 500 et x 5 000).152

TABLE DES FIGURES

84	L'analyse thermogravimétrique (ATG) des microparticules contenant du BDP (a) et de l'huile de ricin (b) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d)..155
85	Le protocole avec la montée de pH selon une rampe..161
86	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des membranes formées avec le TEOS seul et avec le mélange TEOS + MTES..162
87	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des microparticules préparées avec du BDP et avec du RDP.163
88	Quelques clichés optiques en début et fin de synthèse des microparticules préparées avec le BDP et le RDP (grossissement x10)..164
89	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec du BDP et avec du RDP et avec le TEOS et un mélange de TEOS et MTES (grossissements x1 500 et x5 000).165
90	L'analyse thermogravimétrique des microparticules contenant du BDP et du RDP préparées selon le protocole rampe avec le TEOS et le mélange TEOS+MTES (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b)..166
91	Les protocoles avec les différentes montées de pH.169
92	La variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée.170
93	Les clichés optiques des microparticules préparées avec les différentes montées de pH en début et en fin de synthèse (grossissement x10)..171
94	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec la montée de pH selon une rampe ou des plateaux (grossissements x1 500 et x5 000)..171
95	L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées avec la montée de pH selon une rampe ou par plateaux (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b)..173
96	Les protocoles avec la montée de pH par plateaux..177
97	Quelques clichés optiques en fin de synthèse avec différents rapports massiques précurseurs/actif (grossissement x10).178
98	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec différents rapports massiques précurseurs/actif (grossissements x500 et x1 500)..180
99	Quelques clichés MEB de membranes de microparticules préparées avec R=0,65 et R=2 (grossissement x1 500).181

100	L'analyse thermogravimétrique de microparticules préparées avec différents rapports massiques précurseurs/actif (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b)..182
101	Quelques clichés optiques en fin de synthèse avec différents taux de CTAB (grossissement x10)..184
102	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec différents taux de CTAB (grossissements x1 500 et x5 000)..185
103	L'analyse thermogravimétrique de microparticules préparées avec différents taux de CTAB (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b)..185
104	Quelques clichés optiques des microparticules préparées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10 (grossissement x10)..187
105	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10 (grossissements x250, x500, x1 000 x1 500 et x5 000).	.189
106	L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10 (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b)..190
107	Quelques clichés optiques des microparticules à 20 °C, 50 °C et 80 °C (grossissement x10)..191
108	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec une maturation entre 20 et 50 °C (grossissements x250 et x1 500)..192
109	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec une maturation entre 60 et 80 °C (grossissements x500 et x1 500)..193
110	Quelques clichés MEB de membranes de microparticules préparées avec une maturation à 50 °C et à 80°C (grossissement x1 500)..193
111	L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées à différentes températures de maturation (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b)..194
112	Quelques clichés optiques des microparticules préparées avec 2 heures et 16 heures de maturation à 50 °C (grossissement x10)..195
113	Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec 2 heures et 16 heures de maturation à 50 °C et à 80 °C (grossissementsx1 500 et x5 000).	.196
114	L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées à 50 °C (a) et 80 °C (b) avec une 2 heures et 16 heures de maturation et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d).. . .	.197

TABLE DES FIGURES

115	Quelques clichés MEB des microparticules rincées avec de l'eau et du méthanol (grossissements x1 500 et x5 000).200
116	L'analyse thermogravimétrique des microparticules avec et sans rinçage (a) et des microparticules rincées avec de l'eau et du méthanol (b) et leurs courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d)..201
117	Quelques clichés MEB des microparticules avec et sans recuit (grossissements x1 500 et x5 000).202
118	L'analyse thermogravimétrique des microparticules avec et sans recuit (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).203
119	Les formules chimiques des monomères et autres produits utilisés lors de la synthèse de la seconde membrane.211
120	Le protocole utilisé pour la formation de la première membrane MF et les formules chimiques des produits utilisés..214
121	Le protocole de formation de la seconde membrane PMMA ou PS..215
122	Le procédé d'imprégnation par foulardage.216
123	Quelques clichés optiques des particules double membrane MF-PMMA et MF-PS en cours de synthèse (grossissement x20)..218
124	Quelques clichés MEB des microparticules double membrane filtrées (grossissements x25, x100 et x1 000).219
125	L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des microparticules MF et double membrane MF-PMMA et MF-PS..222
126	L'analyse thermogravimétrique des microparticules double membrane MF - PMMA (a), MF - PS (b) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d).223
127	La variation de la masse de capsules imprégnées en fonction de la formulation des capsules double membrane.225
128	Quelques clichés optiques en surface et au coeur du nontissé imprégné (grossissement x10)..225
129	Quelques clichés MEB des microparticules double membrane imprégnées (grossissements x25, x100 et x1 000).226
130	La variation de l'épaisseur du nontissé imprégné en fonction de la formulation des capsules double membrane.227

Liste des tableaux

1	Les principaux procédés d'encapsulation (Thoke, 2012)	17
2	Les caractéristiques des microparticules obtenues par les principaux procédés d'encapsulation (Venkatesan <i>et al.</i> 2009a cité dans Venkatesan <i>et al.</i> 2009b, Umer <i>et al.</i> 2011).	28
3	Les principaux procédés d'encapsulation d'actifs retardateurs de flamme et les caractéristiques des microcapsules.	34
4	Les différentes méthodes de mesure de l'angle de contact de nanoparticules à l'interface eau/huile et leurs limitations (d'après Fouilloux (2011), liste non exhaustive).	59
5	Les noms et structures chimiques de différents précurseurs alcoxysilanes fréquemment utilisés dans les revêtements de protection synthétisés par voie sol-gel (Wang et Bierwagen, 2009)	76
6	L'effet de la longueur de chaîne sur la constante d'hydrolyse k ($10^2 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot [H^+]^{-1}$) en milieu acide de différents alcoxyéthoxysilanes à 20°C (Aelion <i>et al.</i> , 1950 dans Brinker et Scherer, 1990, page 121).	77
7	Les principales caractéristiques des RF sélectionnés (Pawlowski et Scharstel, 2007 ; Doring et Diederichs, 2009 ; Levchik, 2014).	105
8	Les principales caractéristiques des principes actifs modèles utilisés.	106
9	Les principales caractéristiques des précurseurs utilisés (Larson, 1987).	108
10	Les principales caractéristiques des nanoparticules de silice utilisées, <i>i.e.</i> l'Aerosil® R816 et l'Aerosil® R972 (d'après les données fournisseurs).	109
11	Les principales caractéristiques des tensioactifs utilisés (d'après les données fournisseurs).	110
12	La validation de la technique de détermination du taux d'encapsulation par ATG.	118

13	L'attribution des bandes d'absorption IRTF des actifs retardateurs de flamme (Salaün <i>et al.</i> , 2013b ; Murashko <i>et al.</i> , 1999 ; Girouard et Lapierre, 2008)..122
14	L'attribution des bandes d'absorption IRTF de l'huile de ricin (Pelletier, 2005)..124
15	L'attribution des bandes d'absorption IRTF des précurseurs utilisés (Innocenzi, 2003 ; Fedel <i>et al.</i> , 2010 ; Jiang <i>et al.</i> , 2006 ; Innocenzi <i>et al.</i> , 2005 ; Jiang <i>et al.</i> , 2008)..128
16	L'attribution des bandes d'absorption IRTF des tensioactifs (Tang <i>et al.</i> , 2013 ; Rakshit <i>et al.</i> , 2015)..131
17	Les différentes formulations de synthèses réalisées lors de l'étude de l'influence du système d'émulsion.145
18	L'attribution des bandes d'absorption IRTF des microcapsules contenant de l'huile de ricin ou du BDP (Salaün <i>et al.</i> , 2013b ; Murashko <i>et al.</i> , 1999 ; Girouard et Lapierre, 2008).148
19	Les différentes formulations des synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe..161
20	L'attribution des bandes d'absorption IRTF des membranes formées avec le TEOS seul et avec le mélange TEOS + MTES (de Monredon-Senani, 2004 ; Fedel <i>et al.</i> , 2010 ; Innocenzi <i>et al.</i> , 2005)..163
21	Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe..168
22	Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe..173
23	Les différentes formulations des synthèses réalisées avec la montée de pH par plateaux..176
24	Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe..183
25	Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec différents taux de CTAB..186
26	Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10..190
27	Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec une maturation de 2 et 16 heures.198

28	Les principales caractéristiques des monomères et autres produits utilisés lors de la formation de la seconde membrane thermoliente aux fibres textiles.210
29	La classification française de réaction et résistance au feu selon la norme NF P92-504.213
30	Les différentes formulations de synthèse de la seconde membrane PMMA et PS.215
31	Les températures de ramollissement des poudres issues des synthèses de la seconde membrane PMMA et PS obtenues au banc Kofler.221
32	L'attribution des bandes d'absorption IRTF des microparticules MF et double membrane MF-PMMA et MF-PS (Abdelrazek <i>et al.</i> , 2015; Reyes-Acosta <i>et al.</i> , 2015; Salaün et Vroman, 2008; Yuan <i>et al.</i> , 2015; Wu <i>et al.</i> , 2014a; Pan <i>et al.</i> , 2015).222

Nomenclature

Nomenclature

δ	Vibrations de changement d'angles intra-moléculaires
$\gamma_{eau-huile}$	Énergie interfaciale entre l'eau et l'huile
$\gamma_{solide-eau}$	Énergie interfaciale entre le solide et l'eau
$\gamma_{solide-huile}$	Énergie interfaciale entre le solide et l'huile
θ	Angle de contact
ν	Vibrations d'élongation des liaisons atomiques
ν_s	Valence symétrique
ν_{as}	Valence antisymétrique
$D_{Capsules}$	Diamètre des capsules
D_{Coeur}	Diamètre du cœur des capsules
$Densité_{Coeur}$	Densité du cœur des capsules
$Densité_{Membrane}$	Densité de la membrane des capsules
k	Constante de Boltzman
m1, m2	Masse en tensioactif
$Masse_{MTES}$	Masse de triéthoxyméthylsilane introduite
$Masse_{MTEShydrolysé}$	Masse de triéthoxyméthylsilane après l'hydrolyse complète
$Masse_{précurseurshydrolysés}$	Masse totale de précurseurs après l'hydrolyse
$Masse_{TEOS}$	Masse d'orthosilicate de tétraéthyle introduite
$Masse_{TEOShydrolysé}$	Masse d'orthosilicate de tétraéthyle après l'hydrolyse complète
$M_{Capsules}$	Masse des capsules
M_{Coeur}	Masse du cœur des capsules
M_h	Masse du pôle hydrophile
$M_{Membrane}$	Masse de la membrane des capsules
$M_{Principeactifintroduit}$	Masse de principe actif introduit
M_T	Masse totale
$Mrésiduelle_{Capsules}$	Masse résiduelle des capsules après dégradation
$Mrésiduelle_{Coeur}$	Masse résiduelle du cœur des capsules après dégradation
$Mrésiduelle_{Membrane}$	Masse résiduelle de la membrane des capsules après dégradation
r	Rayon de la nanoparticule
R	Rapport massique précurseurs/actif
$Rayon_{Capsules}$	Rayon des capsules
$Rayon_{Coeur}$	Rayon du cœur des capsules
Rendement	Rendement d'encapsulation
T	Température
Taux	Taux d'encapsulation
$Taux_{DéterminéparATG}$	Taux d'encapsulation déterminé par ATG
$Taux_{Théorique}$	Taux d'encapsulation théorique
$Volume_{Coeur}$	Volume du cœur des capsules
$Volume_{Membrane}$	Volume de la membrane des capsules

Abréviations

AEAPS	(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane
AFM	Microscope à force atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ATG	Analyse thermogravimétrique
APP	Polyphosphate d'ammonium
APS	3-aminopropyl triméthoxysilane
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
BDP	Bisphénol-A bis phosphate de diphenyle
BTSTS	Bis-(3-(triéthoxysilyl)-propyl) tetrasulfide
CIP	Inversion de phase catastrophique
CMC	Concentration micellaire critique
CTAB	Bromure de cétrimonium
DAHP	Phosphate de diammonium
DBDPO	Ether de décabromodiphényle
DMMP	Diméthyl-méthylphosphonate
DPER	Di-pentaérythritol
E/H	Émulsion eau dans l'huile
E/H/E	Émulsion eau dans l'huile dans l'eau
EIP	Émulsion par inversion de phase
FUI	Fonds unique interministériel
GMA	Glycidylméthacrylate
GPTMS	3-Glycidoxypropyl triméthoxysilane
H/E	Émulsion huile dans l'eau
H/E/H	Émulsion huile dans l'eau dans l'huile
HLB	Balance lipophile/hydrophile
HLBR	Balance lipophile/hydrophile requise
IRTF	Analyse infrarouge à transformée de Fourier
LOI	Indice limite en oxygène
MAPTS	γ -Methacryloxypropyl triméthoxysilane
MEB	Microscopie électronique à balayage
MMA	Méthacrylate de méthyle
MMT	Montmorillonite
MPTMS	γ -Mercaptopropyl triméthoxysilane
MTES	Triéthoxyméthylsilane
MTMS	Méthyltriméthoxysilane
MF	Mélatamine-formol
ORMOSIL	Organically modified silicates
PBO	Peroxyde de benzoyle
PC/ABS	Copolymère de polycarbonate / acrylonitrile butadiène styrène
PCL	Polycaprolactone
PCM	Produits à changement de phase

PET	Polyéthylène téréphtalate
PEG	polyéthylène glycol
PEPA	1-Oxo-4-méthoxy-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]octane
PHMA	Poly (glycol adipate 1,6-hexaméthylène)
PHS	Diethylphosphonatoethyl triéthoxysilane
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTMS	Phényl triméthoxysilane
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
PVA	Alcool polyvinylique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RDP	Tétraphényl de résorcinol bis phosphate de diphenyle
RF	Retardateur de flamme
RP	Phosphore rouge
SDS	Sodium dodécyl sulfate
sol-gel	Solution-gélification
TBES	Tétrabutylorthosilicate
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
TDI	Toluène-2,4-diisocyanate
TIP	Température d'inversion de phase
TMOS	Tétraméthylorthosilicate
TPOS	Tétrapropylorthosilicate
UEEDS	Ultimate equilibrium emulsion droplet size
UR	Urée-formol
VTMS	Vinyle triméthoxysilane

Introduction générale

Les textiles sont des structures ayant des propriétés remarquables, combinant flexibilité, légèreté et résistance mécanique. Elles sont utilisées dans de nombreuses applications telles que l'habillement, l'isolation, l'absorption ou la filtration. Il est cependant parfois nécessaire de leur ajouter de nouvelles fonctionnalités pour leur conférer de nouvelles propriétés et augmenter leur valeur ajoutée. Ainsi, des procédés d'ennoblissement permettent de leur donner une couleur, un caractère déperlant ou antibactérien par exemple. Cependant, les produits actifs utilisés peuvent être sensibles à leur environnement. Ils peuvent aussi se présenter sous forme liquide, leur intégration dans les textiles étant alors impossible tels quels. Pour éviter toute interaction avec l'environnement, limiter leur réactivité et leur volatilité, les actifs peuvent être encapsulés par une membrane polymère. La manipulation est ainsi facilitée par la transformation de liquides en poudres permettant éventuellement un relargage maîtrisé lorsque cela est nécessaire.

L'encapsulation consiste à enrober de fines gouttelettes ou particules de principes actifs par une membrane protectrice naturelle ou synthétique. De nombreuses applications textiles comme les cosméto-textiles, les agro-textiles, les textiles pharmaceutiques, paramédicaux utilisent ainsi les microcapsules. Les produits ignifuges, utilisés dans de nombreuses applications textiles pour limiter l'inflammabilité et la libération de gaz toxiques et corrosifs de la majorité des polymères synthétiques lors de leur combustion, sont également couramment encapsulés. Les capsules peuvent être fixées sur les textiles *via* de nombreux procédés. Elles peuvent être mélangées au polymère lors du filage ou incorporées sur les textiles manufacturés par des procédés d'ennoblissement conventionnels comme le foulardage ou l'enduction sans modifier les propriétés intrinsèques du textile.

Pour des raisons de respect de l'environnement, un nouveau procédé d'imprégnation de non tissés et de structures poreuses en voie sèche, appelé D-Preg et développé par l'entreprise Fibroline, peut être utilisé pour incorporer les microcapsules et autres poudres fonctionnelles dans ces structures (figure 1). Il est basé sur la dispersion de poudres par un champ électrostatique alternatif permettant de les mettre en mouvement et de les faire migrer à l'intérieur d'un substrat poreux sans polluer l'eau avec des capsules et des liants et avec une consommation d'énergie faible.

Ce projet, dont l'acronyme est FOMOTEX pour FONctionnalisation de MOusses et TEXtiles innovants (figure 2), a été lancé pour étendre les applications possibles de la technologie D-Preg développée par Fibroline dans les domaines du bâtiment et du transport, en respectant les exigences très strictes des réglementations en termes de propriétés

non feu, acoustique, ainsi qu'en termes de résilience et de qualité de l'air. Le projet, coordonné par l'entreprise Fibroline, a débuté en 2012 pour une durée de trois ans (figure 3). Il est financé par les régions Isère, Haute-Normandie, Lorraine et Nord-Pas-de-Calais en partenariat avec Oséo dans le cadre du 13^{ème} appel à projets du Fond unique interministériel (FUI). Ce programme soutient la recherche appliquée, pour aider au développement de nouveaux produits et services susceptibles d'être mis sur le marché à court ou moyen terme, par le financement de projets collaboratifs réunissant des grandes entreprises, des petites et moyennes entreprises (PME) et des laboratoires de recherche. Le projet FOMOTEX a été approuvé et labellisé par le pôle Techtera et co-labellisé par le pôle Up Tex.

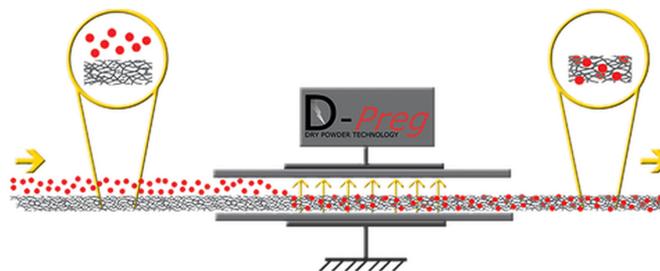
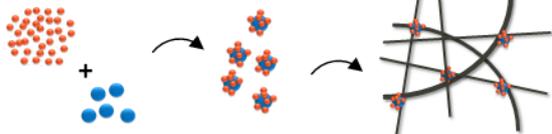


Figure 1 – Le procédé DPreg.

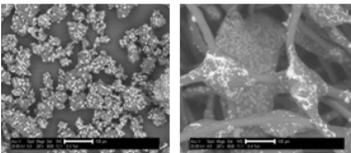


FOMOTEX PROJECT

Innovative functional powders for technical textiles



→ Optimal fixation of the additive on the binder particle



Applications:

- Fire retardant
- Anti-bacterial
- Odor absorbent
- SAP, Pharma etc...

New structure for Headliners







→ Patented concept based on an innovative structure impregnated with Fibroline technology...

- Glass fiber free
- Solvent based resin replacement (MDI)
- Very low emission of VOC & odors
- Recycling & Waste reduction



Functional textiles

- Fire retardant
- Anti-microbial
- Sound absorbing
- Etc...




Supported by:










Figure 2 – Le projet collaboratif FOMOTEX, les financeurs, les pôles de compétitivités et les partenariats industriels et universitaires.

L'objectif du projet est la fonctionnalisation par un procédé innovant d'imprégnation en voie sèche, de revêtement, de mousses et de sous couches textiles aux propriétés barrières améliorées (figure 2). L'objectif est de développer de nouveaux textiles sans latex possédant de meilleures caractéristiques en apportant une valeur écologique et différentes fonctions, notamment non-feu, répondant aux normes actuelles. Les marchés ciblés sont les revêtements de sol aiguilletés sans latex pour applications dans le bâtiment et le ferroviaire, les sous-couches de carrelage en nontissés pour le bâtiment, les sous-couches pour les équipements de protection individuelle, les mousses polyuréthane sous-capot moteur et habitacles pour le marché automobile. Pour obtenir les propriétés de résistance à l'usure, les revêtements textiles actuellement utilisés dans ces secteurs sont enduits d'un latex mélangé à des additifs fonctionnels, ce qui pose généralement des problèmes de traitements des eaux usées. Une solution moins polluante a donc été envisagée à travers le développement de formulations en poudre en vue d'une imprégnation avec le procédé D-Preg. Les différentes entreprises et laboratoires de recherche en collaboration permettent d'associer différentes compétences nécessaires au projet, qui sont la formulation, la transformation et le traitement des poudres (Euracli, Gemtex, LRGP), la transformation des nontissés aiguilletés et des mousses polyuréthane ainsi que leurs utilisations (Duflot, Gemtex, Tramico), et l'imprégnation des poudres dans ces substrats poreux (Fibroline).



Figure 3 – Le logo du projet FOMOTEX : fonctionnalisation de mousses et textiles innovants.

Dans le cadre du projet Fomotex, le travail de cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire GEMTEX (GENie et Matériaux TEXTiles) rattaché à l'ENSAIT (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles) pour encapsuler des produits actifs lipophiles et notamment des retardateurs de flamme pour la fonctionnalisation, *via* le procédé Fibroline, de nontissés en PET (polyéthylène téréphtalate). Pour permettre leur liage aux fibres textiles, leur préparation est basée sur la synthèse d'une double membrane dont la première a un rôle protecteur et dont la deuxième, thermofusible, permet la fixation sur le support lors de la mise en œuvre (figure 4). Pour être utilisées dans ce procédé, les capsules doivent répondre à certaines spécifications, *i.e.* une taille comprise entre 10 et 100 μm pour permettre leur mobilité et leur migration au travers les pores

de la structure textile et une stabilité thermique satisfaisante, de l'ordre de 150-160 °C pour ne pas se dégrader lors de leur fixation sur le nontissé. Indépendamment du procédé d'imprégnation, la membrane doit être "imperméable" pour éviter l'exsudation de l'actif et leur résistance mécanique doit leur permettre de supporter les contraintes appliquées lors de la mise en œuvre et l'utilisation du produit.

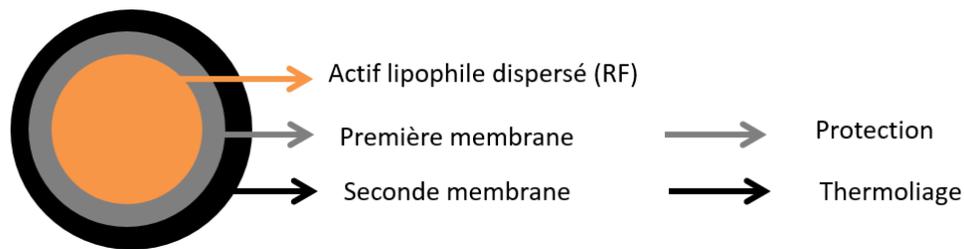


Figure 4 – Le concept de capsules double membrane thermoliantes.

Ce mémoire porte ainsi sur la sélection des matériaux utilisés pour préparer les particules, sur leur mise en œuvre et la compréhension des mécanismes de synthèse ainsi que sur la caractérisation des particules permettant l'optimisation des paramètres de synthèse.

Une première partie propose un état de l'art sur la microencapsulation de produits lipophiles et notamment de retardateurs de flamme. L'étape de mise en émulsion de l'actif est détaillée, en particulier dans le cas des émulsions dites de Pickering, basées sur l'utilisation de nanoparticules solides permettant la stabilisation durable des gouttelettes de l'actif à encapsuler et la limitation de son exsudation. La synthèse de la membrane silicone et l'optimisation des paramètres de synthèse pour obtenir des particules non poreuses sont également traitées.

La deuxième partie décrit les produits et les techniques de caractérisation utilisés. Les caractérisations et essais préliminaires à la mise au point des protocoles y sont également détaillés.

La troisième partie porte sur l'étude des émulsions de Pickering et sur leur stabilité prolongée. La sélection du taux de particules utilisées y est réalisée à partir de l'étude des morphologies microscopique et macroscopique des émulsions et de leurs évolutions au repos. Leurs influences sur la formation de la membrane, le durcissement, le séchage et la stabilité thermique des particules obtenues par encapsulation sol-gel de phases huileuses sont également décrites. Cette partie permet de mettre en évidence la stabilité dite "in-

finie” du système, l’influence de la quantité de nanoparticules sur leur arrangement en solution et la stabilisation de l’interface ainsi que la limitation de l’exsudation de l’actif lorsqu’il est stabilisé par ces particules solides.

La quatrième partie traite de la mise en place et de l’optimisation de la formation des microparticules. La formulation en actif et en précurseur ainsi que le protocole de synthèse sont dans un premier temps sélectionnés. Les influences des différents paramètres sur les mécanismes de formation de la membrane et sur l’optimisation du procédé sont ensuite traitées. La formulation est affinée *via* l’étude de la variation du taux de précurseurs et d’agents directeurs de structure et leurs influences sur l’efficacité d’encapsulation ainsi que sur la nature chimique de la membrane, la morphologie et la stabilité thermique des particules. Les paramètres de condensation comme le pH de fin de condensation, la température et la durée de maturation, le rinçage et les post-traitements thermiques des poudres sont également optimisés.

La cinquième partie concerne la synthèse de la seconde membrane thermoliente aux fibres textiles et l’imprégnation des textiles. La nature chimique, la stabilité thermique et la morphologie des poudres sont étudiées. Des premiers essais d’imprégnation fonctionnelle sont également réalisés.

Première partie

L'encapsulation sol-gel appliquée aux retardateurs de flamme liquides

Chapitre 1

La microencapsulation

1	Les microcapsules	13
1.1	Les définitions et notions générales	13
1.2	Les étapes de la microencapsulation	15
1.2.1	L'émulsion du principe actif	16
1.2.2	La formation et le durcissement de la membrane	16
2	Les différents procédés de microencapsulation	17
2.1	Les procédés physico-chimiques	18
2.1.1	La coacervation	18
2.1.2	L'évaporation ou extraction de solvant	20
2.1.3	Les procédés couche par couche (layer-by-layer)	21
2.2	Les procédés mécaniques	22
2.2.1	La vaporisation-séchage ou spray-drying	22
2.2.2	L'enrobage sur lit d'air fluidisé	23
2.2.3	L'extrusion	24
2.3	Les procédés chimiques	25
2.3.1	La polycondensation interfaciale	25
2.3.2	La polymérisation <i>in situ</i>	26
2.4	Le récapitulatif sur les différents procédés	28
3	La microencapsulation des retardateurs de flamme	29
3.1	Les retardateurs de flamme	29
3.1.1	Les principes de combustion et les modes d'actions des retardateurs de flamme dans les textiles	29
3.1.2	La classification des retardateurs de flamme	31
3.2	La microencapsulation des retardateurs de flamme	33

Introduction

La microencapsulation correspond à l'ensemble des technologies visant à emprisonner un principe actif solide, liquide ou gazeux dans un matériau enrobant pour obtenir des particules individualisées. Les objectifs de la microencapsulation sont nombreux et varient en fonction de l'application visée. Il peut s'agir de la protection de l'actif du milieu extérieur (pH, lumière, température, dissolution dans l'eau, réaction chimique...) pour éviter son oxydation et augmenter sa durée de vie ou de la protection de l'environnement pour prévenir, par exemple, l'exposition des travailleurs et des utilisateurs aux produits toxiques ou dangereux. La stabilité thermique, chimique ou physique de l'actif peut être améliorée. La volatilité, la réactivité en présence d'humidité ou vis-à-vis d'un autre produit de la même formulation et l'inflammabilité peuvent être réduites. Il est possible de masquer ou de contrôler la libération d'un goût ou d'une odeur. L'encapsulation permet également de transformer des liquides en particules pseudo-solides et facilite ainsi leur manipulation et leur utilisation. Enfin, en fonction des matériaux enrobant, il est possible de libérer l'actif de façon contrôlée, prolongée ou non, selon une cinétique donnée, en réponse à un stimulus ou un environnement précis (humidité, pH, pression mécanique, température...). L'actif est protégé avant et pendant sa mise en œuvre ainsi que lors de son utilisation et son efficacité est optimisée.

Ce procédé a été développé dans les années 30 à 50 par Barret Green qui s'est basé sur les travaux de Bungenburg de Jong et Kaas sur la coacervation pour mettre au point un procédé de synthèse de sphères de gélatine encapsulant des colorants pour la fabrication de papiers autocopiants sans carbone pour la National Cash Register Company (de Jong et Kass, 1931 ; Green, 1942 ; Green, 1955 ; Green, 1957). Ces capsules, enrobant des pigments sous leur forme incolore, sont enduites sur le papier et éclatent sous la pression mécanique d'une mine de crayon ou d'une tête d'imprimante. Le pigment incolore est alors libéré et, au contact d'une argile acide également enduite sur le papier, se modifie en sa forme colorée (figure 5). Son procédé a été breveté en 1955. La microencapsulation a ensuite été utilisée dans les domaines pharmaceutiques et chimiques. Les recherches et progrès effectués en microencapsulation et le développement de nouveaux polymères ont permis la diversification des applications et l'augmentation rapide du nombre de brevets et d'articles scientifiques publiés (Boh et Kardos, 2003).

Les principaux domaines d'applications des microcapsules sont les industries de l'impression ainsi que les industries pharmaceutiques, cosmétiques, agroalimentaires, phytosa-

nitaires... (Finch et Bodmeier, 2000 ; Madene *et al.*, 2006 ; Vandamme *et al.*, 2007). Leur utilisation dans les industries textiles est également en plein essor. Il est possible d'incorporer ces microcapsules dans des fibres ou de les fixer en surface d'un textile par un liant et/ou une molécule réactive. L'utilisation de microcapsules dans les textiles permet d'obtenir une fonctionnalisation de longue durée (même pour des principes actifs volatils et/ou hydrophiles). La libération de la substance active peut être adaptée à l'application.

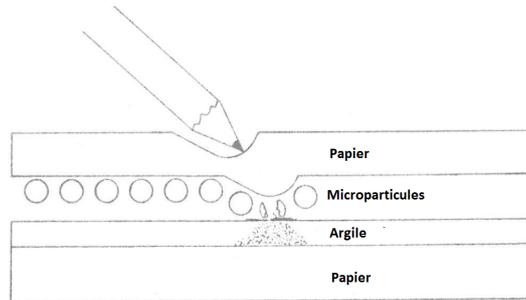


Figure 5 – Le papier autocopiant (Vandegaer, 1973).

1 Les microcapsules

1.1 Les définitions et notions générales

L'encapsulation est obtenue en recouvrant le principe actif liquide ou solide, préalablement dispersé, par une membrane ou une enveloppe en polymère. Ces polymères peuvent être d'origine naturelle, artificielle ou synthétique et sont choisis en fonction de leur affinité avec le principe actif à encapsuler et des spécificités mécaniques, chimiques et environnementales requises. Deux types de particules, différenciées par leur structure interne, sont observés, *i.e.* les capsules et les sphères. Les premières se présentent sous la forme d'un réservoir cœur-membrane. Le principe actif peut également être dispersé sous forme de fines particules ou gouttelettes emprisonnées dans un réseau matriciel, les particules sont, dans ce cas, appelées sphères. Cette différence de morphologie n'est visible que *via* certaines techniques comme l'observation au microscope à balayage électronique (MEB) de particules préalablement "coupées" par cryofracture (figure 6). Il est également possible de préparer des particules avec une membrane double ou multicouche (Pollauf et Pack, 2006a) ou de réaliser une double encapsulation, *i.e.* d'encapsuler des capsules (Callet, 2010). La géométrie de ces microparticules est variée, le plus souvent sphérique (figure 7). Les formes irrégulières sont principalement observées dans le cas de l'encapsulation de solides qui déterminent alors la forme des particules obtenues. Elles peuvent également

être générées par l'agglomération de particules sphériques en solution ou lors du séchage. Les particules se présentent sous forme de poudre ou de dispersion et ont généralement une taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques millimètres, les termes nanoparticule et macroparticule peuvent alors être utilisés (Thies, 2002). Elles contiennent entre 5 et 95 % en masse de principe actif. De nombreuses techniques de synthèse sont décrites dans la littérature.

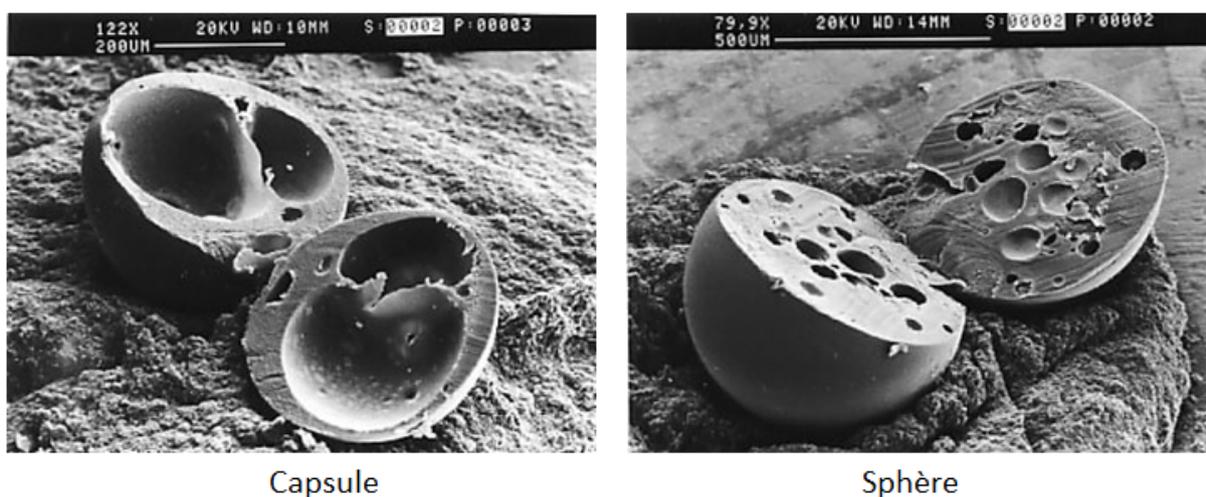


Figure 6 – Les microparticules : les capsules et les sphères (Creathes, 2013).

Un autre moyen de différencier les microparticules est basé sur les mécanismes de libération du principe actif. Deux types de relargage du principe actif existent. Il peut être déclenché par une sollicitation, à une température et un pH donnés ou sous une contrainte mécanique par exemple. Cette sollicitation entraîne la rupture de la membrane et la libération de la matière active. Il s'agit de système à libération provoquée. Le relargage peut également être prolongé, la substance active est alors libérée de façon continue, suivant une cinétique donnée, en diffusant par exemple au travers de la membrane dont la porosité et les tensions interfaciales avec l'actif et la phase continue doivent être adaptées. C'est en particulier le cas dans la majorité des applications pharmaceutiques ou cosmétiques. Les membranes poreuses ou semi-imperméables permettant la diffusion de certains produits sont également utilisées pour produire des microréacteurs piégeant des enzymes, des catalyseurs ou des cellules. Une fois les réactions désirées complétées, il est possible de récupérer les microparticules par filtration. Enfin, pour certaines applications, la microcapsule est conçue de façon à ce que la membrane soit imperméable et que le principe actif reste durablement emprisonné. C'est le cas d'actifs retardateurs de flamme ou des filtres ultra-violet dans les crèmes solaires par exemple.

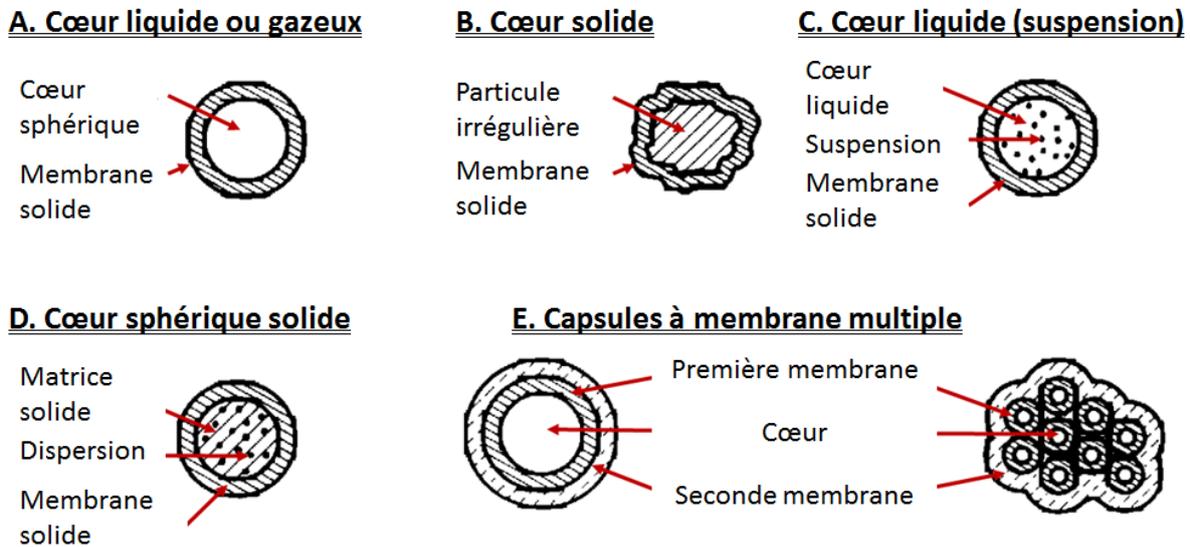


Figure 7 – Les différentes configurations de microcapsules (Nack, 1969).

En fonction de l'application finale de la capsule, sa membrane doit être formulée pour répondre à diverses caractéristiques. La taille, la forme des microparticules, leurs propriétés physico-chimiques et la perméabilité de la membrane font partie des principaux éléments qui doivent être adaptés en fonction de l'application visée. Ils déterminent les matériaux à mettre en œuvre ainsi que les protocoles à utiliser.

1.2 Les étapes de la microencapsulation

Les techniques de microencapsulation sont principalement basées sur les étapes suivantes, *i.e.* l'incorporation du principe actif dans l'une des phases et sa mise en émulsion ou suspension, l'enrobage du principe actif et la rigidification de la membrane. L'émulsion est l'étape limitante, elle détermine la taille et la distribution de taille des microcapsules. La formation de la membrane dépend des cinétiques de réactions et des facteurs thermodynamiques comme les tensions interfaciales et la diffusion des monomères/oligomères/polymères dans le milieu. La rigidification est obtenue par modification des conditions (pH, température...) ou en ajoutant un agent chimique, dont le rôle est de réticuler le réseau polymère, selon les matériaux utilisés.

1.2.1 L'émulsion du principe actif

Dans le cas de principes actifs liquides, il est nécessaire de les disperser avant de former la membrane pour les encapsuler. Ainsi, la mise en émulsion correspond à l'étape de cisaillement du principe actif permettant sa dispersion en de fines gouttelettes en suspension dans le milieu réactionnel. Elle détermine la formation des particules ainsi que leur diamètre et leur dispersion en taille. La dispersion n'étant pas thermodynamiquement stable, elle nécessite un apport d'énergie pour être réalisée et maintenue en l'état.

1.2.2 La formation et le durcissement de la membrane

Quel que soit le procédé utilisé, la formation de la membrane et la morphologie finale sont basées sur la polymérisation ou sur la solubilité des polymères dans chacune des deux phases qui dépendent de la combinaison de plusieurs paramètres thermodynamiques et cinétiques. Ainsi, de nombreux paramètres tels que les concentrations et solubilités des monomères dans chacune des deux phases, leur coefficient de partage, le rapport volumique des phases, leurs tensions superficielles, la température de polymérisation, la structure et nature chimique du polymère et des additifs utilisés... influencent les mécanismes de formation de la membrane (Salaün *et al.*, 2011a ; Salaün *et al.*, 2010 ; Sanchez-Silva *et al.*, 2010).

La solubilité des monomères et oligomères dans la phase dispersée influence la morphologie de la particule. Les oligomères totalement insolubles dans les gouttelettes induisent l'élaboration de capsules cœur/membrane liée à leur précipitation et migration à l'interface où ils s'organisent en un film protecteur qui peut croître pour former la membrane. Lorsque la solubilité augmente, les polymères ont une meilleure mobilité au sein de la phase dispersée ce qui permet leur réarrangement et la formation d'un film plus homogène et moins poreux. Les systèmes plus solubles dans la phase dispersée permettent l'accumulation d'oligomères et de polymères dans les gouttelettes qui entraînent la formation d'un réseau matriciel et donc de particules de type microsphère.

De plus, la taille des capsules et l'épaisseur de la membrane formée influencent les caractéristiques thermomécaniques. Le type des monomères utilisés et en particulier leur fonctionnalité joue également un rôle majeur dans la morphologie de la membrane. En effet, plus la fonctionnalité des monomères est importante, plus le polymère formé est réticulé et moins la membrane est poreuse. Pour augmenter le degré de réticulation de la

membrane, la rigidifier, diminuer sa porosité et sa perméabilité, de nombreux procédés utilisent des agents de réticulation (Gan *et al.*, 2008 ; Chuo *et al.*, 1996).

2 Les différents procédés de microencapsulation

Plus de deux cents méthodes d'encapsulation sont décrites dans la littérature. Elles peuvent être classées selon de nombreux critères. Ainsi, il est possible de différencier ces techniques selon l'utilisation ou non de solvant organique, selon la nature du milieu dispersant (liquide, gazeux ou supercritique), selon l'utilisation de monomères, de polymères préformés ou de lipides. Ces procédés peuvent aussi être divisés en cinq catégories décrivant le mécanisme de microencapsulation, *i.e.* le revêtement par pulvérisation, le dépôt de paroi en solution, les réactions interfaciales, les procédés physiques et la solidification de matrice (Nelson, 1991). Il est également possible de les classer en fonction du type de procédés, *i.e.* physico-chimique (basé sur la solubilité, la précipitation et le changement d'état des composants de la membrane), mécanique (enrobage physique de l'actif) ou chimique (polymérisation de la membrane autour de l'actif à partir de monomères ou oligomères solubilisés dans l'une des phases ou dans les deux phases). Les procédés les plus courants sont présentés selon cette dernière classification dans la table 1. Le choix d'un procédé d'encapsulation est gouverné par le type de principe actif à enrober et par les contraintes techniques, économiques et environnementales de l'application. Il détermine le taux d'encapsulation, la taille et la forme des particules, leur stabilité pendant le stockage et les conditions de libération du principe actif. Les aspects de législation et réglementation sur l'utilisation des produits chimiques sont aussi à prendre en compte pour la conception des procédés d'encapsulation.

Table 1 – Les principaux procédés d'encapsulation (Thoke, 2012).

Procédés physico-chimiques	Procédés mécaniques	Procédés chimiques
Coacervation	Vaporisation-séchage	Polycondensation interfaciale
Extraction de solvant	Lit d'air fluidisé	Polymérisation <i>in situ</i>
Couche par couche	Extrusion	

Dans le cas des applications textiles, les tailles souhaitées dépendent du type d'incorporation visée. En effet, il est préférable d'utiliser des "petites" microcapsules, d'un diamètre inférieur au micromètre ou jusqu'à 10 μm , pour pouvoir les incorporer au cœur

des fibres lors du filage (Colvin, 2000; Cox, 1998; Bryant, 1999). Une taille comprise entre 20 et 40 μm est adaptée pour permettre leur incorporation en surface des fibres sans endommager les capsules lors des procédés d'ennoblissement textile (Nelson, 2002). Enfin, des particules de l'ordre de 40 et 100 μm ou plus sont utilisées dans la formulation d'enductions à la racle et de mousses (Colvin et Bryant, 1996; Pushaw, 1997).

Le choix des polymères utilisés est basé sur l'application finale du produit, sur son affinité avec le cœur et avec le textile ainsi que sur les contraintes mécaniques, thermiques et chimiques que doit supporter la microcapsule notamment lors de son incorporation dans la structure et de l'utilisation du produit fini.

2.1 Les procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques sont basés sur la séparation de phase. Elle est obtenue en diminuant la solubilité des polymères *via* la modification de certains paramètres comme le pH ou la température. Elle provoque leur précipitation. Deux phases sont alors présentes dans le milieu, *i.e.* une phase riche en solvant et pauvre en polymère, et une phase riche en polymère et pauvre en solvant à l'origine de la membrane.

2.1.1 La coacervation

Le terme coacervation vient du latin *acervus* signifiant agrégation (Freitas *et al.*, 2005). C'est un procédé d'encapsulation qui consiste en la précipitation provoquée de polymères par séparation de phase (figure 8). La coacervation simple met en jeu un seul polymère qui est désolvaté lors de l'ajout d'un agent de désolvatation tandis que la coacervation complexe est basée sur l'utilisation de deux polyélectrolytes de charges opposées qui s'équilibrent mutuellement pour donner des agrégats neutres (Erkan et Sariisik, 2004).

Dans un premier temps, le ou les polymère(s) (la protéine et le polysaccharide dans le cas de la figure 8) et la phase huileuse contenant l'actif sont introduits dans le milieu et l'émulsion est réalisée. La coacervation, ou précipitation, est ensuite provoquée en diminuant la solubilité des polymères qui s'agglomèrent en solution *via* la modification des conditions physico-chimiques du milieu (le pH, la salinité...), de la température ou l'ajout d'un non-solvant. La coacervation conduit à la formation de deux phases, *i.e.* le coacervat formé par l'assemblage électrostatique des polymères (phase riche en polymère et pauvre en solvant) et le surnageant (pauvre en polymère et riche en solvant) (Boh, 2007). Les

coacervats se présentent dans un premier temps sous la forme de noyaux riches en polymères appelés *nucleus*. Lorsque leur solubilité diminue, ils sont susceptibles d'encapsuler des gouttelettes de principe actif si les propriétés de surface de chacun des composants favorisent leur migration (Butstraen et Salaün, 2014). À l'interface, les gouttelettes de coacervats interagissent entre elles et coalescent pour former un film continu. L'agitation est déterminante pour obtenir un enrobage régulier et homogène autour du cœur. Elle permet également d'éviter la gélification du système. Enfin, la solidification de la membrane est obtenue en réticulant le réseau polymère (*via* l'ajout d'un agent de réticulation), en désolvant totalement la membrane, en éliminant le solvant résiduel ou en effectuant un traitement thermique (Arshady, 1999).

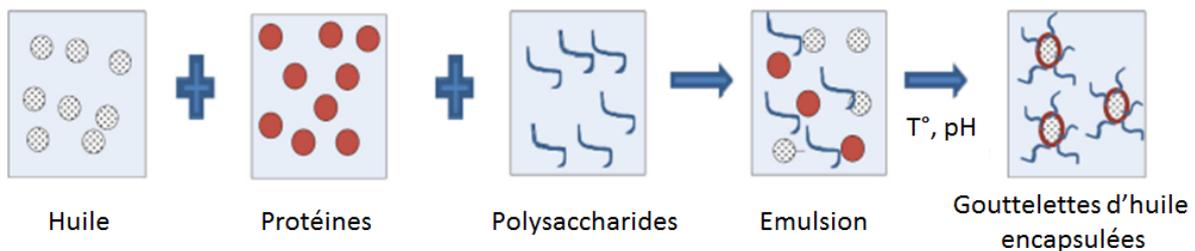


Figure 8 – Le principe de la coacervation (Kaushik *et al.*, 2014).

Ce procédé est utilisé pour encapsuler des produits hydrophiles et lipophiles. Le ou les polymères ainsi que le solvant doivent ainsi être adaptés et compatibles avec l'actif (Arshady, 1999). Les membranes peuvent être poreuses ou non (Ghosh 2006, page 17). Ce type de technique permet d'obtenir des taux d'encapsulation et des rendements très élevés (environ 80 %) sans utilisation de solvant organique dans le cas d'actifs lipophiles. Les polymères utilisés sont des polyélectrolytes (Schmitt, 2000), les plus courants sont la gomme arabique, la gélatine, les polyphosphates, l'alginate, le chitosane... (Le-Quoc et Le-Quoc, 2012). Ces polymères sont principalement des protéines et des polysaccharides d'origine naturelle. Cependant, leur principal inconvénient est la variation de leurs propriétés (masse molaire, structure, densité de charge...) entre deux lots qui affecte la reproductibilité du procédé (Yan et Zhang, 2014). La taille des capsules obtenues dépend directement de l'émulsion de départ et de la concentration en polymère. Elle est généralement comprise entre 1 μm et 1 mm. Les principales applications industrielles de ce procédé sont la production de papier autocopiant ainsi que l'encapsulation de paraffines, d'huiles essentielles et de parfums (Richard et Benoit, 1999).

2.1.2 L'évaporation ou extraction de solvant

Cette technique est basée sur l'évaporation d'un solvant volatil (comme le chloroforme ou le dichlorométhane). Dans un premier temps, le solvant, le principe actif et le polymère d'enrobage sont mélangés (étape 1 de la figure 9). Ce mélange est dispersé dans un milieu continu dans lequel le polymère et le principe actif ne sont pas miscibles et le solvant l'est peu (étape 2). Cette étape est généralement réalisée par agitation mécanique, mais peut également être obtenue par extrusion (voir partie 2.2.3 de ce chapitre) ou *via* l'utilisation de mélangeurs statiques qui permettent l'obtention rapide, en continu, d'une émulsion avec une distribution de taille étroite (Freitas *et al.*, 2005).

La formation de la microparticule est obtenue en éliminant le solvant, entraînant la diminution de la solubilité du polymère puis sa précipitation. Le solvant peut être extrait par la dilution du milieu, l'ajout d'un co-solvant (étape 3). Les microparticules obtenues sont ensuite récupérées par filtration, rincées et séchées (étape 4).

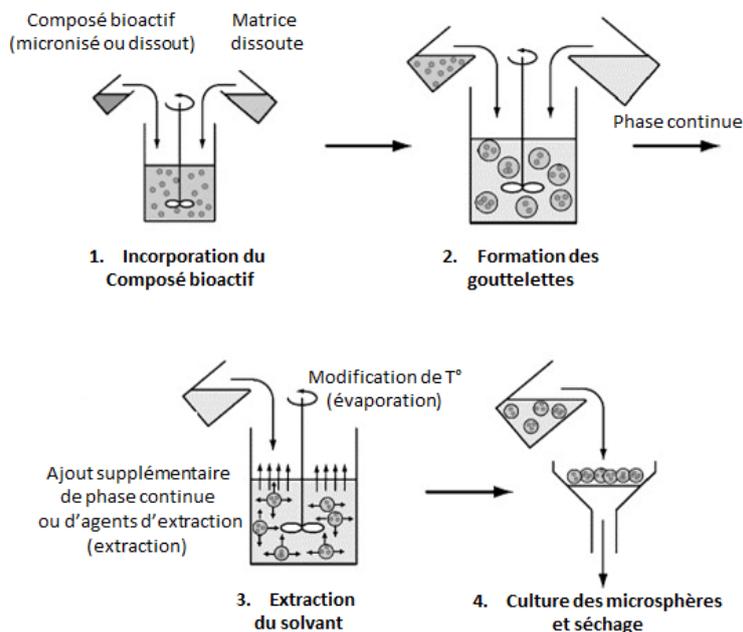


Figure 9 – Le principe de l'évaporation ou extraction de solvant (Freitas *et al.*, 2005).

Ce procédé permet d'obtenir facilement d'excellents rendements, proche de 100 %, une production rapide de grandes quantités de capsules de bonne qualité (avec peu de défauts de surface, peu de casse et une encapsulation satisfaisante) et un relargage prédictible de l'actif. Certains paramètres comme la basse pression contribuant à l'extraction

rapide du solvant ou la viscosité importante de la phase dispersée favorisent ainsi la qualité de l'encapsulation d'actifs médicamenteux (Li *et al.*, 2008). Il est cependant limité par l'utilisation d'un solvant volatil (qu'il est nécessaire de recycler) et d'un polymère non soluble dans la phase continue (O'Donnell et McGinity, 1997). Les particules obtenues sont des microsphères enfermant 30 à 40 % en masse de principe actif. Elles contiennent généralement des traces de solvant qu'il faut éliminer lors d'une étape supplémentaire. La taille des particules dépend de la formulation et de la solubilité du polymère, des paramètres d'émulsion, des conditions d'évaporation et des paramètres physico-chimiques des produits mis en œuvre et atteint généralement 1 à 1000 μm de diamètre (Richard et Benoit, 1999; Freitas *et al.*, 2005).

2.1.3 Les procédés couche par couche (layer-by-layer)

Les procédés d'auto-assemblage électrostatique couche par couche de polyélectrolytes de charges opposées sont basés sur l'immersion successive des particules dans une solution de polyélectrolytes cationiques puis anioniques jusqu'à la réalisation du nombre désiré de couches (figure 10).

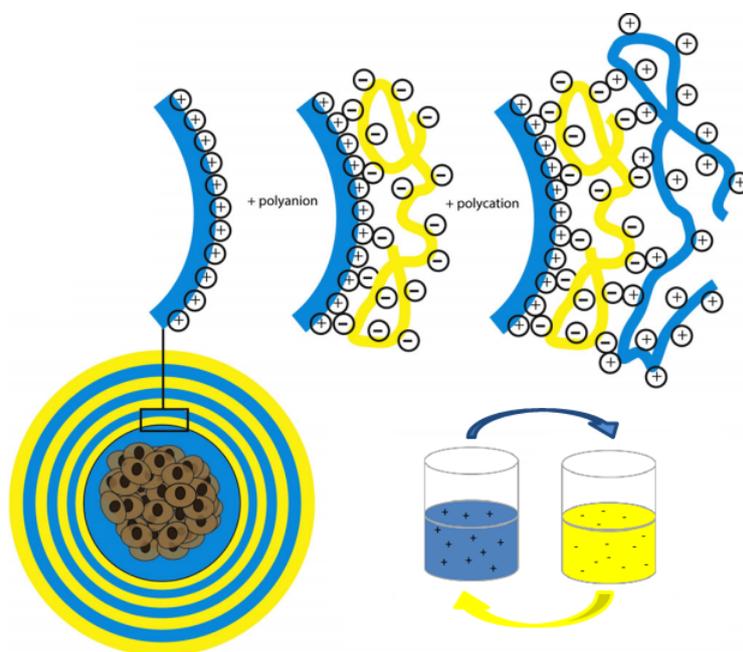


Figure 10 – Le principe de l'encapsulation couche par couche (de Vos *et al.*, 2014).

Cette technique est facile à mettre en place. Elle permet la fabrication de microcapsules cœur/membrane avec une taille comprise entre 1 et 1000 μm de diamètre et une

épaisseur de membrane ajustée. Elle est souvent utilisée pour la fabrication de capsules creuses, le cœur étant alors dissous (Radtchenko *et al.*, 2002 ; Lee *et al.*, 2012 ; Luo *et al.*, 2015). Elles présentent une perméabilité sélective puisqu'elles laissent passer les petites molécules comme les colorants mais sont imperméables aux polymères (Sukhorukov *et al.*, 2000). De plus, certains paramètres, comme le pH, modifient le degré d'association des électrolytes et donc la porosité de la membrane et permettent le relargage contrôlé d'actif (Ghosh 2006, page 69).

2.2 Les procédés mécaniques

Les procédés mécaniques sont couramment utilisés dans l'industrie agroalimentaire. En effet, ils sont peu coûteux, permettent de produire de grandes quantités en continu et nécessitent peu d'étapes contrairement aux procédés chimiques ou physico-chimiques (Jamekhorshid *et al.*, 2014). Ils consistent en l'enrobage de l'actif par la membrane polymère, facilitent l'écoulement des poudres et leur stockage, limitent la présence de trop petites particules, évitent les interactions indésirables entre différents produits... Les polymères utilisés et approuvés par la Food and Drug Administration (FDA) américaine sont principalement des carbohydrates (polysaccharides...) et des protéines (Sobel *et al.*, 2014 ; Vasisht, 2014).

2.2.1 La vaporisation-séchage ou spray-drying

Le polymère, généralement hydrosoluble, est dissous dans un solvant adapté. Le principe actif est ensuite dispersé dans ce mélange. La solution, ainsi préparée, est nébulisée en une brume fine, dans un séchoir soumis un courant d'air chaud ascendant, pour favoriser l'évaporation du solvant et la formation des particules solides, qui sont ensuite récupérées dans un collecteur (figure 11).

Ce procédé est adapté à la préparation de microparticules de type matriciel avec une taille comprise entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres et contenant jusqu'à 60 % d'actif (Liu *et al.*, 2015b ; Brenner, 1983). La taille des particules collectées est fonction de la taille de la buse utilisée, de la pression appliquée, du polymère et du solvant utilisés, de la concentration et de la température de pulvérisation. Il permet l'encapsulation d'actifs sensibles aux hautes températures. En effet, la température du courant d'air chaud est d'environ 300 °C, mais le temps de passage dans le séchoir étant court, la température du cœur ne dépasse pas les 40 °C. Les principaux défauts de cette méthode sont la perte de produits collés aux parois des différents éléments de

l'appareil et l'agglomération des particules. Ses avantages sont le peu d'étapes nécessaires à la fabrication de particules, sa versatilité et la non utilisation de solvants organiques (en fonction des formulations). Ses principales applications sont le relargage progressif de parfums, d'huiles et d'arômes (Pavanetto *et al.*, 1992 ; Ghosh, 2006).

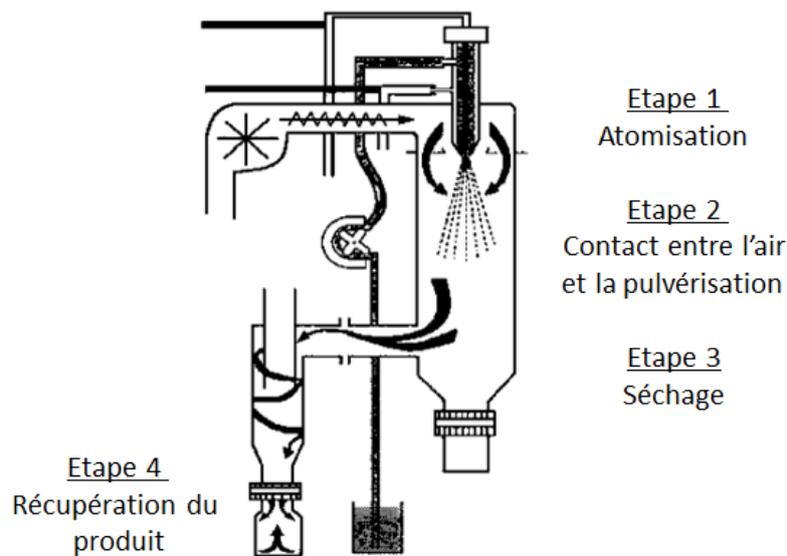


Figure 11 – Le principe du spray-drying (Alves et Santana, 2004).

2.2.2 L'enrobage sur lit d'air fluidisé

Le procédé sur lit d'air fluidisé permet l'enrobage de particules solides d'une taille comprise entre 50 μm et 10 mm. Il est basé sur la fluidisation d'un lit de particules, supporté par une grille, par le passage d'un fluide (souvent un gaz) pour les mettre en suspension. Le mélange entre le gaz et les particules solides a alors le même comportement qu'un fluide. La vitesse du gaz doit être adaptée à la morphologie et à la masse des particules pour permettre leur mise en suspension. L'enrobage des particules se fait par pulvérisation d'une solution contenant le polymère sur les particules mises en mouvement par un courant d'air chaud ascendant. L'évaporation rapide du solvant permet alors la formation de la membrane. Il s'agit d'un processus complexe puisque la particule doit passer de nombreuses fois dans la zone de pulvérisation pour permettre son enrobage complet et divers événements tels que la collision entre la particule et les gouttelettes d'agent enrobant, leur étalement, leur superposition, leur coalescence et leur séchage se déroulent simultanément. La probabilité de rencontre entre les particules et les gouttelettes peut être relativement bien maîtrisée en fonction de leur nombre, de leur taille et de

leur vitesse ainsi que de la turbulence engendrée par l'air de fluidisation. Le comportement de la gouttelette en surface de la particule dépend de sa viscosité, de sa tension superficielle, de l'énergie cinétique de la particule, de la vitesse d'évaporation du solvant... Il est ainsi nécessaire de faire des essais préliminaires pour adapter chaque paramètre avant la production de telles particules (Mafadi et Poncelet, 2007). La membrane est de meilleure qualité avec des solutions diluées et une pulvérisation fine (Kleinbach et Riede, 1995). Les appareils existants se différencient par l'emplacement du pulvérisateur qui peut se trouver en haut, en bas ou sur le côté de la chambre d'enrobage (figure 12). La pulvérisation par le haut est la plus utilisée, elle permet d'obtenir de meilleurs rendements et d'éviter trop d'agglomération des particules (Ghosh, 2006). L'utilisation de procédés continus permet d'augmenter les vitesses de production et de réduire leurs coûts. Cependant, la qualité de l'enrobage est moins bonne.

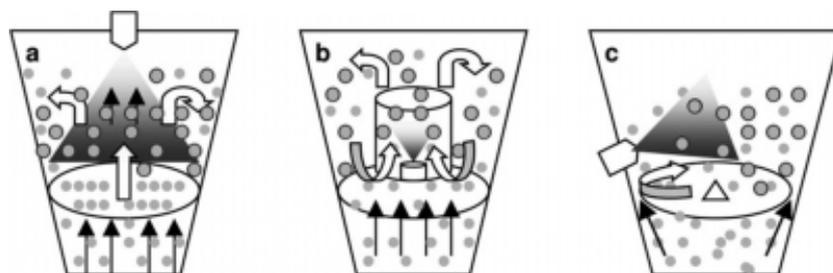


Figure 12 – Le principe du lit d'air fluidisé (Ghosh, 2006).

2.2.3 L'extrusion

L'extrusion ou la co-extrusion (figure 13) est basée sur l'utilisation de deux aiguilles, ou filières coaxiales, dans lesquelles sont injectées l'actif (aiguille centrale) et le polymère de la membrane (aiguille externe). La gravité ou une vibration permet la rupture du film en sortie des aiguilles pour former des microcapsules cœur/membrane sphériques de 100 μm à 10 mm de diamètre avec un rendement proche de 100 %. La membrane est ensuite durcie par réticulation, refroidissement, gélification dans un milieu spécifique ou par évaporation de solvant (Ghosh 2006, page 20 et Jacquot *et al.* 2007). Il est également possible d'utiliser une seule aiguille pour former des gouttelettes avec une distribution de taille uniforme et de former la membrane *via* un procédé chimique ou physico-chimique comme la polycondensation interfaciale (Janssen *et al.*, 1993).

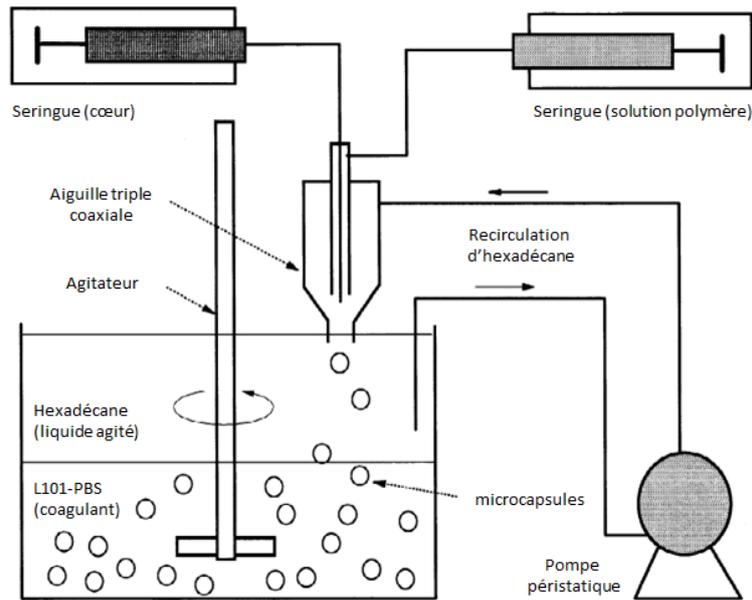


Figure 13 – Le principe de l'extrusion (Hwang et Sefton, 1997).

2.3 Les procédés chimiques

Les procédés chimiques mettent en œuvre des monomères qui se polymérisent *in situ* pour former la membrane. Ils se différencient ainsi des procédés physico-chimiques qui sont basés sur l'utilisation de polymères préformés comme les polysaccharides ou les protéines et de leurs interactions et solubilité.

2.3.1 La polycondensation interfaciale

La polycondensation interfaciale ou polymérisation interfaciale est basée sur la dispersion d'une phase contenant un solvant, le principe actif et un monomère (le monomère rouge dans la figure 14) dans une seconde phase contenant un second solvant. Un second monomère soluble dans le second solvant (le monomère bleu) est ajouté au milieu de façon à peu modifier le rapport volumique entre les phases (Frère et Danicher, 2007). La réaction de polymérisation peut alors se dérouler. Deux mécanismes sont alors observés. Dans le premier, la polymérisation se déroule à l'interface où les monomères sont en contact. Une fine pellicule se forme autour des gouttelettes et les monomères diffusent ensuite à travers ce film pour continuer la polymérisation et permettre la croissance de la membrane. Dans le second mécanisme, les monomères de la phase continue diffusent dans la phase dispersée où ils se polymérisent avec les autres monomères. La solubilité des oligomères diminuant lorsque la longueur de chaîne augmente, ils précipitent et migrent à l'interface pour former le film protecteur. La poursuite de la diffusion des monomères de la phase

continue et de la polymérisation permet la formation d'un réseau matriciel et la formation de particules de type sphère. Des monomères dont la fonctionnalité est supérieure à 2 permettent la formation d'un réseau réticulé, dense et solide. Il est également possible d'utiliser des agents de réticulation pour favoriser la formation de particules solides.

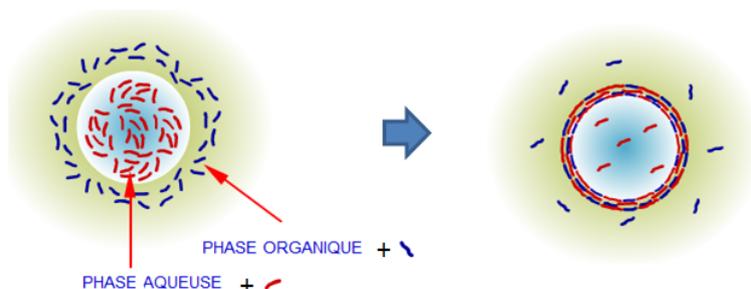


Figure 14 – Le principe de la polycondensation interfaciale (R. *et al.*, 2014).

Cette technique permet l'obtention de particules solides et stables contenant 85 à 95 % en masse d'actifs hydrosolubles et liposolubles avec un diamètre variant de 1 à 1000 μm en fonction des paramètres d'émulsion. La porosité de la membrane est ajustable et modifiable selon les monomères et les agents de réticulation choisis. Le choix des tensioactifs et des monomères doit être fait en fonction des interactions possibles entre l'actif, les monomères et les solvants. L'inconvénient de cette technique est le temps nécessaire à la diffusion des monomères limitant la croissance de la membrane (Salaün, 2011), pouvant être diminué *via* l'utilisation de certains solvants augmentant les cinétiques de réaction (Frère et Danicher, 2007). La principale application de cette technique est la production de produits phytosanitaires tels que les insecticides, les herbicides et les fongistatiques. Sous cette forme, ils donnent des résultats identiques à leurs équivalents concentrés tout en ayant une activité prolongée et en étant moins toxiques (Benoit *et al.*, 2013).

2.3.2 La polymérisation *in situ*

La principale différence avec la polycondensation interfaciale est la présence de monomères dans une seule phase (dans la phase continue ou dans la phase dispersée). Elle est basée sur la réalisation d'une émulsion sous forte agitation et en présence d'agents de surface. Deux monomères sont solubilisés dans la phase continue ou dispersée. Dans le cas des microcapsules en mélamine-formol (MF) dont la synthèse est décrite par Boh et Sumiga, lorsque l'émulsion est satisfaisante, l'agitation est réduite et la formation de la membrane est amorcée par une montée en température ou un ajustement du pH entraînant une modification de la solubilité des oligomères dans l'eau et amorçant la formation

de la membrane (figure 15) (Boh et Sumiga, 2013). Lors de la synthèse, les polymères et oligomères migrent à l'interface pour former la paroi de la capsule (Salaün, 2011). En fonction de la solubilité des monomères, prépolymères et polymères formés dans chacune des deux phases, divers cas sont observés (Arshady et George, 1993). Les monomères et prépolymères pouvant être solubles dans la phase continue, il faut cependant que le polymère ne le soit pas pour permettre sa migration à l'interface et la formation de particules. S'il est soluble dans la phase dispersée, des sphères sont formées, s'il ne l'est pas, des capsules cœur/membrane sont obtenues.

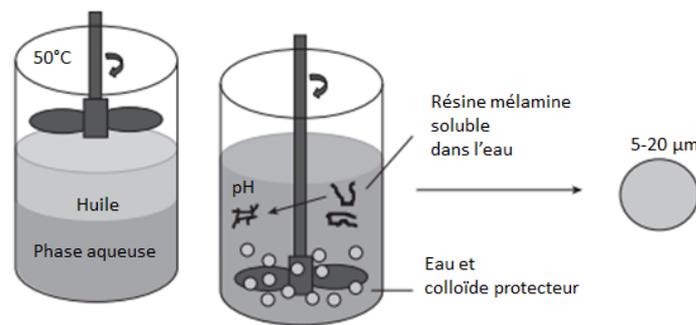


Figure 15 – Le principe de la polymérisation *in situ* (Nelson, 2013).

Ce procédé permet la formation de particule de 1 à 1000 μm de diamètre contenant 85 à 95 % d'actif. Les propriétés thermiques et mécaniques sont généralement meilleures pour les capsules synthétisées avec cette méthode que celles obtenues à partir des autres procédés d'encapsulation. Elles sont utilisées pour l'encapsulation de divers produits actifs comme les parfums, les huiles essentielles, les anti-insectes, les retardateurs de flamme (RF), les colorants ou les produits à changement de phase (PCM). Les capsules à base de mélamine-formol (MF) et d'urée-formol (UR) sont utilisées pour la fonctionnalisation de textiles (Boh et Sumiga, 2013). Elles présentent l'avantage de former rapidement des capsules stables contenant un taux d'actif important avec la possibilité d'ajuster la taille des capsules et l'épaisseur de la membrane. Pour éviter, la présence de formaldéhyde résiduel dans les produits finis, des procédés alternatifs sont développés comme la synthèse de capsules silicones obtenues par les procédés sol-gels. En effet, le formaldéhyde est irritant, reprotoxique, cancérigène et mutagène (Clair, 2007). Malgré l'utilisation de colloïdes protecteurs et de piègeurs de formaldéhyde tels que des amines ou de l'ammonium ajoutés en fin de synthèse, les traces restent présentes. De plus, certains piègeurs de formaldéhyde déplacent l'équilibre chimique et ont une efficacité limitée dans le temps (Bône *et al.*, 2011).

2.4 Le récapitulatif sur les différents procédés

La diversité des procédés existants et des paramètres ajustables permettent la formulation de microcapsules et microsphères aux caractéristiques maîtrisées (table 17). Il est possible, en fonction des besoins, de répondre à des spécifications techniques précises en termes de taille, de perméabilité, de tenue mécanique, de taux d'encapsulation, de coût et temps de production... L'actif à encapsuler et le procédé utilisé dictent ainsi le choix des matériaux à mettre en œuvre. De plus, en vue d'une application industrielle, il est nécessaire de prendre en compte la complexité, le coût et la capacité de production des procédés pour mettre en place un procédé économiquement viable. En règle générale, les procédés mécaniques sont ceux ayant les plus grandes capacités de production, ils sont les plus simples et les moins coûteux d'où leur utilisation dans l'industrie agroalimentaire. Les capsules produites étant de l'ordre de 200 μm , ils présentent cependant un intérêt limité pour la formulation de capsules pour des applications textiles pour lesquelles la taille requise est généralement comprise entre 1 et 40 μm en fonction de leur incorporation au cœur des fibres ou à leur surface. Les procédés chimiques permettent de produire facilement quelques kilogrammes par heure de capsules à des coûts raisonnables. Ils permettent également un plus grand ajustement des caractéristiques des capsules obtenues. Enfin, les procédés physico-chimiques étant plus complexes, ils nécessitent un savoir-faire plus important et sont plus coûteux.

Table 2 – Les caractéristiques des microparticules obtenues par les principaux procédés d'encapsulation (Venkatesan *et al.* 2009a cité dans Venkatesan *et al.* 2009b, Umer *et al.* 2011).

	Taille (μm)	Type d'actif	Application principale	Utilisation de solvant	Taux d'encapsulation	Rendement d'encapsulation	Polymères utilisés
Coacervation	1-1000	Solide et liquide	Cosmétique	non	80%	80%	Polyélectrolytes
Extraction de solvant	1-1000	Solide et liquide	Pharmaceutique	oui	30-40 %	100%	Solubles dans le solvant
Couche par couche	1-1000	Solide et liquide	Cosmétique	non			Polyélectrolytes
Vaporisation séchage	10-500	Solide et liquide	Alimentaire	oui	60%	50%	Solubles dans le solvant
Lit d'air fluidisé	50-10000	Solide	Alimentaire	oui			Solubles dans le solvant
Extrusion	100-10000	Solide et liquide	Alimentaire	oui		100%	Soluble dans le solvant
Polycondensation interfaciale	1-1000	Solide et liquide	Phytoprotecteur	oui	85-95%	80-90%	Monomères
Polymérisation <i>in situ</i>	1-1000	Solide et liquide	Cosmétique	oui/non	85-95%	80-90%	Monomères

3 La microencapsulation des retardateurs de flamme

Les matériaux polymères sont utilisés dans l'habillement, l'ameublement, les vêtements de protection, le sport et les loisirs. Cependant, la majorité de ceux utilisés possède une mauvaise résistance thermique et dégage des composés inflammables lors de leur combustion. L'amélioration de leur tenue au feu peut être obtenue *via* l'utilisation d'agents retardateurs de flamme (RF) introduits directement lors du filage ou incorporés en surface des fibres, sur le tissu, le tricot ou le nontissé, par des procédés d'ennoblissement textile. L'encapsulation de RF a débuté dans les années 70, principalement pour la formulation de peintures. Elle est couramment utilisée depuis les années 90 dans le domaine textile pour emprisonner l'actif RF, éviter sa migration ou sa volatilisation, améliorer sa compatibilité avec la fibre, diminuer sa sensibilité à l'humidité et pour réduire sa toxicité. Certaines membranes participent également à l'action du RF, notamment pour les systèmes intumescents.

3.1 Les retardateurs de flamme

3.1.1 Les principes de combustion et les modes d'actions des retardateurs de flamme dans les textiles

Lors de leur combustion (figure 16), les matériaux fibreux s'échauffent dans un premier temps. À partir d'une température critique, ils se décomposent et forment des radicaux libres qui entraînent la dégradation du matériau en des molécules de faibles masses molaires plus inflammables. Ce phénomène est appelé pyrolyse. La concentration en molécules inflammables mélangées avec l'air augmente. Le mélange s'enflamme à partir d'une température et d'une quantité de gaz inflammables critique. Tant que les trois éléments du triangle du feu sont en présence (l'énergie thermique, le dioxygène de l'air, appelé comburant, et le textile, appelé combustible), le feu s'autoalimente et la combustion continue.

Les RF peuvent agir soit en phase condensée, en perturbant la dégradation du matériau, soit en phase gazeuse, en inhibant la formation de la flamme. Plusieurs modes d'action sont observés (figure 17). Le premier est le refroidissement lié à la décomposition endothermique de certains additifs. Il permet la diminution de la température du matériau et l'arrêt de l'auto-alimentation du processus de combustion. L'efficacité du RF est proportionnelle au taux de charges incorporé. Le second mode d'action est la dilution des gaz inflammables par la libération de gaz inertes. Elle permet de diminuer la température de la flamme jusqu'à son extinction. Il est aussi possible, en utilisant des systèmes dits

intumescents, de former une couche protectrice, appelée char, qui protège le matériau de la chaleur et des flammes et inhibe le mélange entre les gaz combustibles et l'oxygène. Certains RF sont également basés sur la formation de radicaux moins réactifs ou susceptibles de réagir entre eux plutôt que de dégrader les chaînes polymères du matériau (Friederich, 2011).

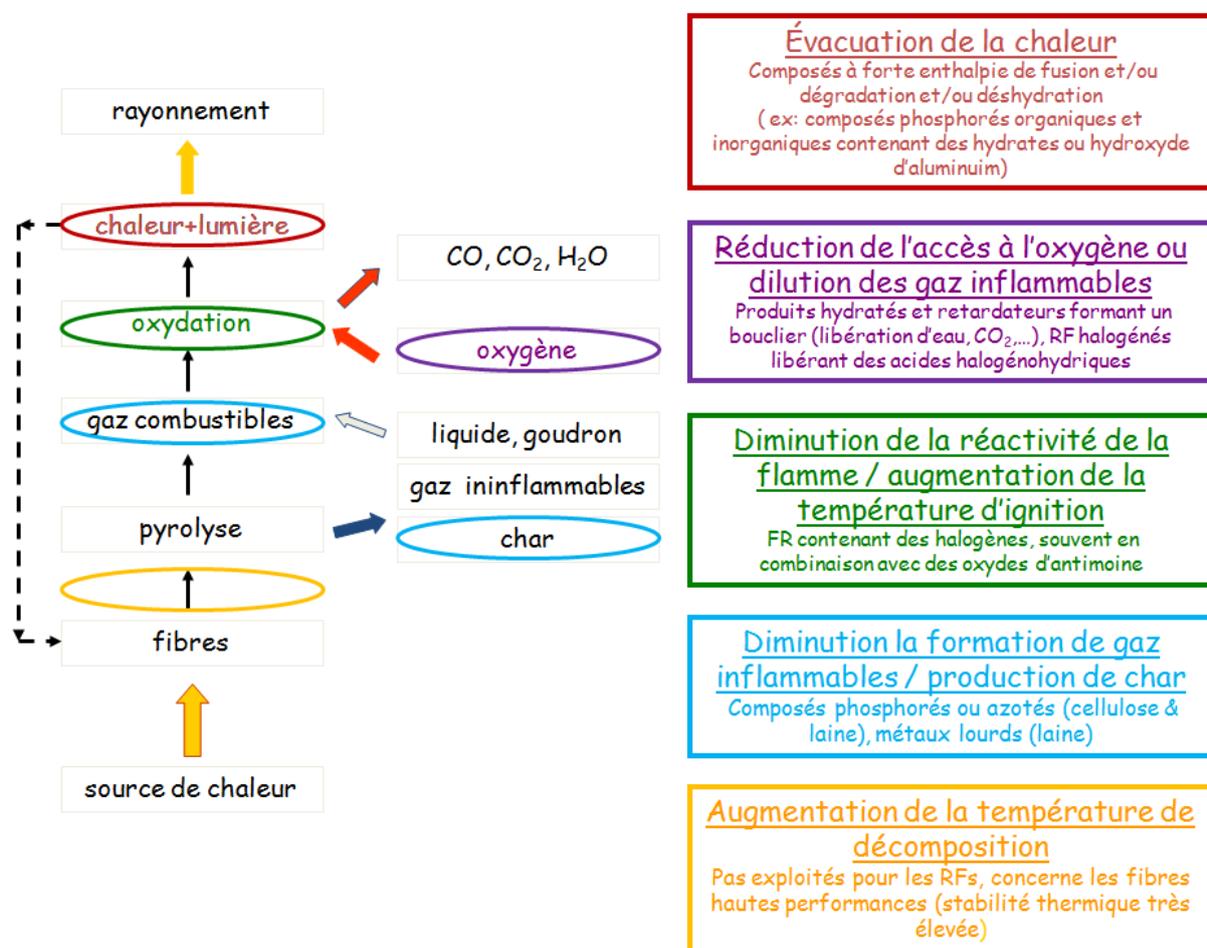


Figure 16 – Le cycle de combustion des polymères et les principaux modes d'action des RF.

Les RF existants sont nombreux et doivent être choisis en fonction de leur efficacité pour un matériau donné, des conditions de mise en œuvre, de leur compatibilité avec le matériau, de leur vieillissement...

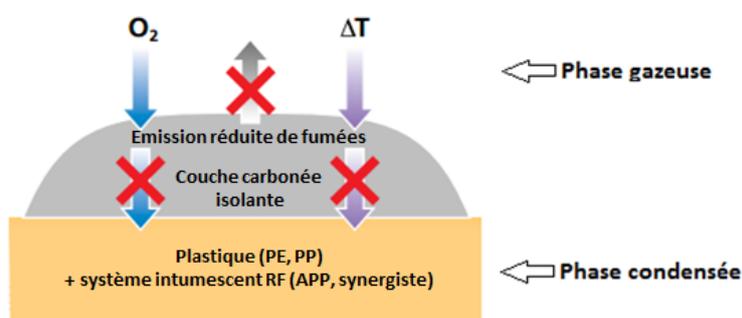


Figure 17 – Le char et ses actions (Doring et Diederichs, 2009).

3.1.2 La classification des retardateurs de flamme

Les RF inorganiques

Les principaux RF inorganiques représentent 50 % de la production mondiale de RF (en termes de tonnage). Les plus utilisés sont les hydrates d'aluminium et de magnésium (le trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et le dihydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$). Ils induisent des réactions endothermiques libérant de l'eau permettant de diluer les gaz inflammables et diminuer les vitesses de pyrolyse. Les hydroxydes d'aluminium et de magnésium, se décomposant respectivement dans la plage de température de 180-240°C et 330-360°C. Ils sont peu coûteux et peu toxiques. Cependant, pour être efficace, le taux de RF incorporé au matériau doit être important (environ 50%), ce qui altère les propriétés intrinsèques du matériau initial et limite leur intérêt (Hornsby et Rothon, 2005, pages 19-41, Zhang et Horrocks, 2003 ; Weil et Levchik, 2008 ; Dekker, 1989 ; Bourbigot et Bras, 2004).

Les RF halogénés

Les RF halogénés (principalement les chlorés ou bromés qui présentent le meilleur compromis efficacité/température de libération) agissent principalement en phase gazeuse, en produisant des hydracides halogénés. Ces derniers inhibent l'attaque des chaînes polymères du matériau en réagissant avec les radicaux H° et OH° pour former d'autres radicaux moins réactifs. Ils peuvent facilement être incorporés au cœur de la matière et le taux nécessaire pour avoir de bons résultats est plus faible que pour les RF inorganiques mais reste important (40 % et 20 % en masse pour les chlorés et les bromés respectivement) (Pitts, 1972). Ils sont souvent utilisés avec d'autres RF pour atteindre de bonnes performances par effet de synergie. Ils représentent aujourd'hui la plus grande part de

marché de RF mais tendent à être remplacés par d'autres agents RF à cause de la toxicité et des risques environnementaux liés aux gaz libérés.

Les RF azotés

Les RF azotés diluent les gaz inflammables. Les principaux produits azotés utilisés sont la mélamine et ses dérivés qui sont efficaces et qui libèrent des fumées peu opaques et peu toxiques.

Les RF phosphorés

Les RF phosphorés sont de plus en plus utilisés en remplacement des RF halogénés. Ils représentent la part de marché la plus importante après les halogénés. Ils agissent principalement en phase condensée en inhibant la pyrolyse et en réagissant avec la matrice polymère pour former un char. Ce dernier agit comme un bouclier thermique et inhibe la diffusion des gaz inflammables. Les RF phosphorés les plus utilisés sont les phosphates, notamment d'ammonium, les phosphines, les phosphinates et les phosphonates. Ils sont également utilisés mélangés avec d'autres RF comme les halogénés ou les azotés et dans les formulations intumescentes en tant que source d'acide.

Les systèmes intumescents

Comme les RF phosphorés, les systèmes intumescents ont un impact environnemental et une toxicité bien moins importants que les RF halogénés (Sen *et al.*, 1991). Ils sont de plus en plus étudiés en vue de leur remplacement. Les systèmes intumescents gonflent et forment une couche carbonée expansée isolante, le char, lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. Cette couche carbonée sert de bouclier thermique qui limite le flux de chaleur et donc la pyrolyse du matériau ainsi que la diffusion des gaz inflammables (Bourbigot *et al.*, 2004). Pour permettre la formation de la couche carbonée, ils doivent contenir une source d'acide, une source de carbone et un agent gonflant (Vandersall, 1971 ; Bourbigot et Bras, 2004). La difficulté de la formation de ce type de RF est la température de libération des différents produits. En effet, il faut d'une part que le bouclier se forme tôt dans la décomposition du matériau et d'autre part que chaque composant soit libéré au bon moment. Ainsi, l'acide doit d'abord être libéré pour réagir avec la source de carbone et commencer la carbonisation. L'agent gonflant permet, par la suite, l'expansion du système obtenu. Ils nécessitent l'utilisation de 20 % en masse d'actif pour être efficaces

et présentent des problèmes de compatibilité avec les matrices polymères. Ils sont donc ajoutés en surface des fibres *via* des procédés d'enduction modifiant leurs caractéristiques ou *via* l'utilisation de microcapsules pour améliorer leur compatibilité avec le polymère. Dans ce cas, il est possible de choisir une membrane polymère participant à la formulation intumescence (polyurée ou polyuréthane, aminoplastes...).

3.2 La microencapsulation des retardateurs de flamme

Les actifs RF peuvent être incorporés directement dans la matrice polymère, ce qui peut entraîner une diminution de ses propriétés mécaniques et chimiques. L'une des voies pour faciliter l'incorporation de RF dans les polymères est la microencapsulation. Elle est étudiée, pour les applications textiles, depuis les années 70 (Praetzel et Jenkner, 1972) et est en plein essor depuis les années 2000. Elle permet de pallier de nombreux problèmes puisqu'elle limite la toxicité du RF, facilite sa manipulation, prévient sa migration et sa volatilisation, améliore sa stabilité chimique et sa compatibilité avec la matrice polymère (Wang *et al.*, 2015). La majorité des RF, notamment les systèmes intumescents sont sensibles à l'humidité, l'encapsulation améliore ainsi leur tenue aux procédés de mise en œuvre et leur durée de vie (Deng *et al.*, 2014). Avec une membrane et un procédé adapté, l'encapsulation peut également participer à l'amélioration des propriétés retardatrices de flammes. De plus, l'utilisation de RF encapsulés permet l'ignifugation de textiles en limitant la modification de leurs propriétés intrinsèques (tenue mécanique, propriétés sensorielles...) (Kover *et al.* 1997 cité dans Nelson 2002). Dans le cas d'actifs RF, il ne doit pas être libéré, les membranes des microcapsules doivent être imperméables pour éviter tout relargage de l'actif au cours du temps, que ce soit lors de l'incorporation de capsules dans le textile ou lors de son utilisation. Les matériaux utilisés pour la formation de la membrane doivent donc avoir de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

Divers procédés, principalement chimiques et physico-chimiques, sont utilisés pour encapsuler les RF (figure 18 et table 3). Les principaux procédés sont la polymérisation *in situ* pour la formation de membranes mélamines et la polycondensation interfaciale pour les membranes polyurées ou polyuréthanes. La coacervation et l'évaporation de solvant sont également utilisées. La plupart des études traitent de l'encapsulation de produits phosphorés. Ils sont efficaces mais sensibles à l'humidité. La majorité des actifs microencapsulés sont solides et doivent être dissous dans un solvant pour permettre leur encapsulation et nécessitent une étape d'extraction de solvant.

L'actif et le polymère enrobant sont choisis en fonction de la nature et de l'applica-

Table 3 – Les principaux procédés d’encapsulation d’actifs retardateurs de flamme et les caractéristiques des microcapsules.

Membrane	Actif	Diamètre moyen (μm)	Taux d’actif % en masse	Référence
Coacervation				
Gélatine - polyurée	DAHP	5,5	74	Saihi <i>et al.</i> , 2005
PVA - polyuréthane	DAHP	3,8	63,9	Saihi <i>et al.</i> , 2005
PVA - glutaraldéhyde	DMMP	5,3 - 12,5	-	Lin <i>et al.</i> , 2006
Évaporation de solvant				
Poly (ester-uréthane-urée)	DAHP	20 - 100	1	Giraud <i>et al.</i> , 2005
Polycondensation interfaciale				
Poly (ether-urée-uréthane)	DAHP	1	3	Giraud <i>et al.</i> , 2001
Poly (urée-uréthane)	DAHP	13,3	62	Saihi <i>et al.</i> , 2006
Polyuréthane	APP	-	-	Ni <i>et al.</i> , 2010
Polyuréthane	APP	-	-	Zhou <i>et al.</i> , 2008
Cellulose acétate butyrate-TDI	APP	< 10	-	Wang <i>et al.</i> , 2011
Polyurée	(NPCl_2) _n	-	-	Liu <i>et al.</i> , 2007b
Polymérisation <i>in situ</i>				
Mélatamine-formaldéhyde	DAHP	3 - 5	26,4	Salaün et Vroman, 2008
Mélatamine-formaldéhyde	DAHP-PHMA	3 - 5	21,2 - 6,8	Salaün et Vroman, 2008
Mélatamine-formaldéhyde	APP-DPER	-	-	Wang <i>et al.</i> , 2008b
Mélatamine-formaldéhyde	APP	2,8	90	Wu <i>et al.</i> , 2008c
Mélatamine-formaldéhyde	APP	-	89,1	Wua et Wang, 2008
Mélatamine-formaldéhyde	DBDPO	4,5	7,5 (Br)	Luo <i>et al.</i> , 2007
Mélatamine-formaldéhyde	RP(-MMT)	-	-	Wang <i>et al.</i> , 2008a
Mélatamine-cyanurate	RP	1	35 - 80	Liu et Wang, 2006
Mélatamine-urée-formaldéhyde	PEPA	2 - 5	-	Gao <i>et al.</i> , 2013
Mélatamine-urée-formaldéhyde	APP	15	91,6	Wu <i>et al.</i> , 2008b
Mélatamine-formaldéhyde & urée-formaldéhyde	APP	24,6	62,9	Wu <i>et al.</i> , 2009a
PEG-mélatamine-formaldéhyde	APP	10,7	68,4	Gao <i>et al.</i> , 2013
Amidon-mélatamine-formaldéhyde	APP	13,5	75,2	Wu <i>et al.</i> , 2009b
PVA-mélatamine-formaldéhyde	APP	20,0	65,2	Wu <i>et al.</i> , 2008a
Silicone	APP	-	1,84 (P)	Nie <i>et al.</i> , 2012
Silicone	APP	-	-	Chen <i>et al.</i> , 2011

APP : polyphosphate d’ammonium ; DAHP : phosphate de diammonium ; DBDPO : ether de décabromodiphényle ; DMMP : diméthyl-méthylphosphonate ; DPER : di-pentaérythritol ;

MMT : montmorillonite ; PEG : polyéthylène glycol ; PEPA : 1-Oxo-4-méthoxy-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2,2,2]octane ; PHMA : poly (glycol adipate 1,6-hexaméthylène) ;

PVA : alcool polyvinylique ; RP : phosphore rouge ; TDI : toluène-2,4-diisocyanate

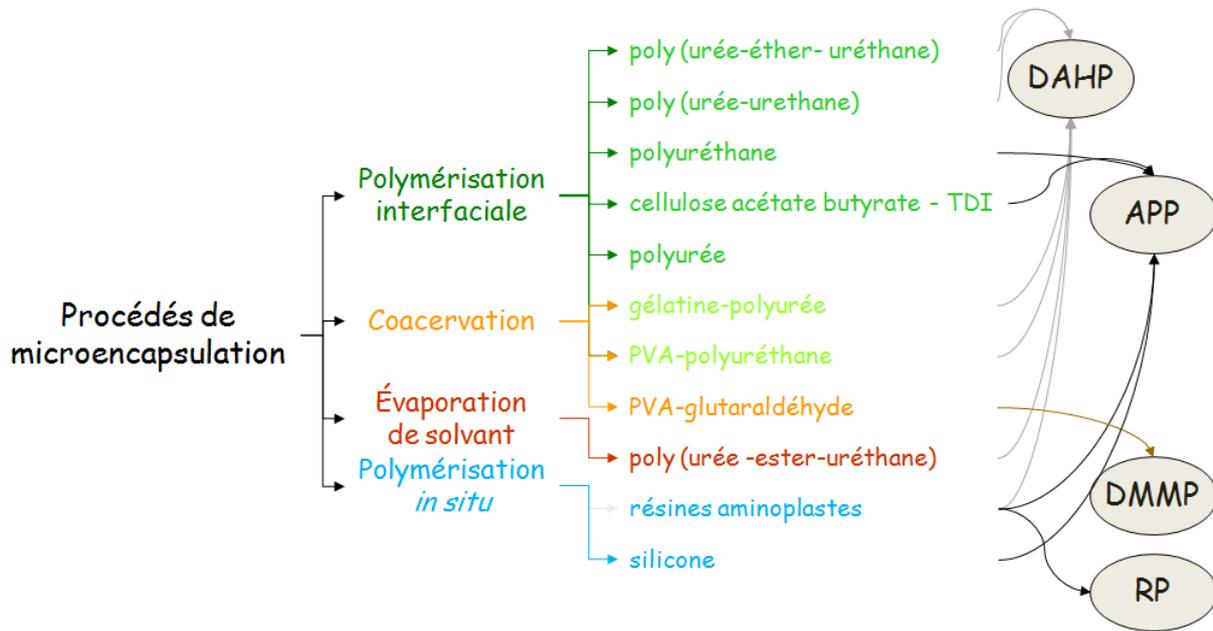


Figure 18 – Les principaux procédés d’encapsulation des RF (APP : polyphosphate d’ammonium ; DAHP : phosphate de diammonium ; DMMP : diméthyl-méthylphosphonate ; RP : phosphore rouge).

tion finale du textile à ignifuger. Ainsi, l’encapsulation de l’hydroxyde de magnésium par une membrane polystyrène synthétisée par polymérisation en suspension permet d’améliorer son efficacité en favorisant sa dispersion et son adhésion avec les polymères thermoplastiques (Chang *et al.*, 2006). Certains RF halogénés comme le décabromodiphényléther ont également été encapsulés. La membrane mélamine-formol (MF) permet d’améliorer la stabilité et la durée de vie ainsi que l’effet du RF. L’encapsulation du phosphore rouge par une membrane mélamine-formol (MF) diminue sa sensibilité à l’eau et augmente ainsi ses durées de vie et de stockage. La libération de phosphines notamment en atmosphère humide, est également limitée (Jiang *et al.* 2010 et Chang *et al.* 2012 cité dans Wang *et al.* 2015). Le polyphosphate d’ammonium présente de nombreux avantages dont sa bonne activité RF, sa faible solubilité et sa faible hygroscopicité, sa stabilité chimique et sa facilité de dispersion. Son encapsulation a été largement étudiée et permet de limiter sa faible compatibilité avec les matrices polymères et son influence sur la perte de leurs propriétés mécaniques tout en améliorant sa résistance à l’eau. Les membranes utilisées sont à base de MF, PU, époxy, cellulose ou silice (Wang *et al.*, 2015 ; Pieper *et al.*, 1986 ; Cipolli *et al.*, 1993 ; Cipolli *et al.*, 1994 ; Giraud *et al.*, 2002 ; Salaün *et al.*, 2011b ; Azizi *et al.*, 2011). L’utilisation d’une membrane hybride polyuréthane-polyester permet de former un système retardateur de flammes intumescent qui inhibe la libération de monoxyde de carbone et de fumées lors de la combustion du polyuréthane (Giraud *et al.*, 2005).

La membrane silicone, obtenue par un procédé sol-gel, présente l'avantage de retarder la pyrolyse du PU et de former une couche protectrice par intumescence qui protège le résidu de toute décomposition thermique supplémentaire (Wu *et al.*, 2012). De plus, le système SiO_2 - APP présente un effet de synergie. Dans le cas de systèmes intumescents, l'encapsulation permet de réduire la toxicité et la libération de fumées, d'améliorer la résistance à l'humidité et la compatibilité du RF avec la matrice polymère. Les systèmes intumescents sont ainsi généralement encapsulés par une membrane aminoplaste (MF par exemple) ou PU qui participe à la formulation RF (Giraud *et al.*, 2001 ; Giraud *et al.*, 2002 ; Schwarzbach et McKnight, 2009).

Conclusion

La microencapsulation correspond à l'immobilisation d'un principe actif dans une membrane composée de matériaux polymères. Les microcapsules varient en fonction de leur taille, comprise entre quelques nanomètres à quelques millimètres, en fonction des caractéristiques de la membrane et de ses propriétés morphologiques et thermomécaniques. L'adaptation des paramètres de synthèse, durant l'étape d'émulsion et l'étape de formation de la membrane permettent de concevoir des particules répondant à diverses spécifications et applications. Elles peuvent être classées en trois groupes selon le mode de libération de l'actif. La formulation d'une membrane imperméable et sensible à certains ii permet la formation de capsules à libération programmée. Lorsque la membrane est imperméable mais n'est pas soumise à un stimulus pour relarguer l'actif, la capsule permet de le stocker et protéger durablement. Enfin, une membrane semi perméable permet la libération prolongée et progressive de l'actif. Le choix du polymère utilisé ainsi que des paramètres expérimentaux sont donc choisis en fonction de leur compatibilité avec l'actif et de l'application visée. Dans le cadre de l'encapsulation de retardateurs de flamme pour la fonctionnalisation textile, les capsules doivent être imperméables pour éviter le relargage de l'actif durant la mise en œuvre du produit et son utilisation. Elles doivent également avoir des propriétés mécaniques et thermiques leur permettant de résister aux différentes contraintes. Ainsi, les membranes silicones semblent les plus appropriées pour l'encapsulation de produits retardateurs de flamme dans le cadre de cette étude.

Chapitre 2

Les émulsions de Pickering

1	Les notions générales et définitions sur l'émulsion	38
1.1	Les différents types d'émulsion	38
1.2	La stabilité des émulsions	40
2	Les différents procédés d'émulsion	42
2.1	L'émulsification par agitation mécanique	42
2.1.1	L'influence des paramètres géométriques et cinétiques	42
2.1.2	L'influence des paramètres physico-chimiques	46
2.2	Quelques autres techniques d'émulsification	51
2.2.1	Les mélangeurs statiques et les procédés continus . . .	51
2.2.2	L'inversion de phase	52
3	Les émulsions de Pickering	53
3.1	La stabilité des émulsions de Pickering	57
3.1.1	Le mouillage des particules et la mesure de l'angle de contact	57
3.1.2	L'ancrage des particules à l'interface et les aspects énergétiques	59
3.2	Les émulsions de Pickering et l'encapsulation	64

Introduction

Les émulsions sont connues depuis l'antiquité et sont étudiées depuis le début du 20^{ème} siècle (Bancroft, 1911). Le terme émulsion désigne un système comprenant au moins deux liquides non miscibles dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes plus ou moins stables. Ces gouttelettes constituent la phase dispersée, elles sont en suspension dans la phase continue. Elles sont instables d'un point de vue thermodynamique, mais, en pratique, leur stabilité peut atteindre plusieurs années (Brochette, 1999). L'émulsion est, dans les procédés d'encapsulation, l'étape qui détermine la taille et la distribution en taille des microcapsules. La formation de la membrane dépend ainsi des caractéristiques de l'émulsion. La taille ne varie pas significativement lors de la formation de la membrane. La mise en émulsion nécessite l'utilisation d'un apport d'énergie *via* une agitation mécanique par exemple pour cisailer la phase à disperser en de fines gouttelettes. Un émulsifiant est généralement utilisé pour améliorer la stabilité et limiter la démixtion.

Elles interviennent dans de nombreux domaines. En tant que produit final, elles sont utilisées pour permettre la conservation d'un mélange homogène de produits non miscibles ou incompatibles. C'est le cas pour la formulation de nombreux produits cosmétiques et alimentaires. Elles sont souvent une étape d'un procédé comme lors de la préparation de microcapsules ou de la fabrication de polymères par polymérisation en émulsion. Enfin, elles peuvent être non désirées. Dans ce dernier cas, des additifs tels que des désémulsifiants sont utilisés pour casser l'émulsion (Brochette, 1999).

1 Les notions générales et définitions sur l'émulsion

1.1 Les différents types d'émulsion

Les émulsions peuvent être classées en fonction de leur sens. Les émulsions huile dans l'eau H/E (oil in water O/W) encore appelées émulsions directes correspondent à une phase "huileuse" ou organique dispersée dans une phase continue aqueuse à l'inverse des émulsions eau dans l'huile E/H (water in oil) ou émulsions inverses (figure 19). Les émulsions peuvent également être des émulsions d'émulsions ou encore des émulsions multiples. Dans ce cas, une émulsion H/E peut être émulsionnée dans une phase huileuse et un système huile dans l'eau dans l'huile H/E/H est formé. L'émulsion E/H/E est obtenue en dispersant une émulsion E/H dans une phase aqueuse. Ce type d'émulsion est encore

plus difficile à stabiliser que les émulsions E/H et H/E et est souvent utilisé pour des applications de relargage ou de masquage de goût (Bonnet, 2008 ; Guery, 2006).

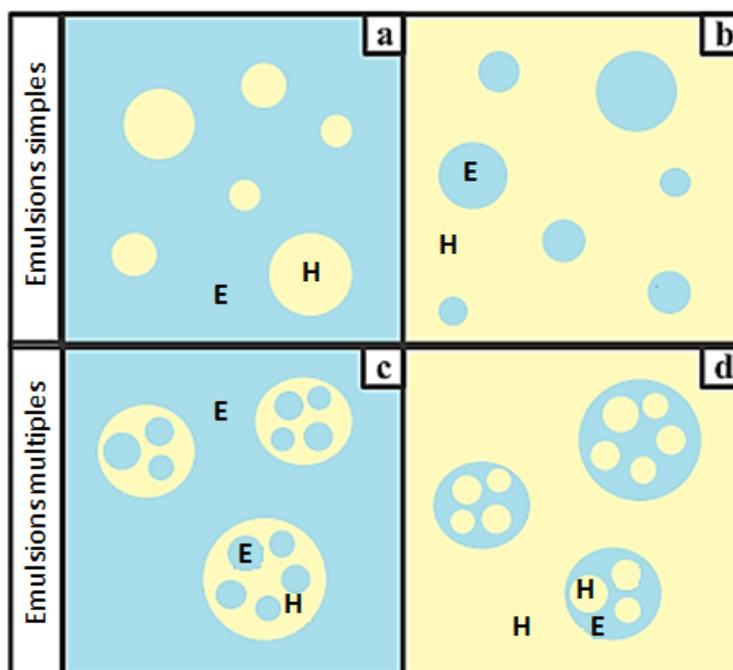


Figure 19 – Les différents types d'émulsions (Bouyer *et al.*, 2012).

Les émulsions peuvent aussi être classées en fonction de la taille des gouttelettes. Le terme émulsion est généralement utilisé pour désigner les macroémulsions dont les gouttelettes ont une taille supérieure au micromètre. Les miniémulsions correspondent à des gouttelettes de 0,2 à 1 μm de diamètre et les nanoémulsions à des gouttelettes plus petites que 0,1 micromètre. Les émulsions apparaissent généralement opaques, d'un blanc laiteux pour des phases transparentes tandis que les nanoémulsions sont transparentes. Les microémulsions ne sont pas constituées de gouttelettes d'une phase dispersée dans l'autre mais de microdomaines, de l'ordre de 10 à 50 nanomètres. Elles correspondent à des systèmes monophasiques thermodynamiquement stables mettant en œuvre des agents de surface très performants permettant la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases aqueuses et huileuses (Jean-Louis Salager et Aubry, 2001).

Le rapport volumique entre les phases est un autre moyen de les différencier. La fraction volumique en phase dispersée est généralement plus faible que celle en phase continue. En dessous de 10 % de phase dispersée, l'émulsion est diluée, au-dessus de 30 %, elle est concentrée. Au delà de 58 %, l'émulsion adopte une configuration en cage puis est

compactée avec un risque d'inversion de phase important à moins d'utiliser un mélange approprié de tensioactifs (Mason, 1999).

1.2 La stabilité des émulsions

Une émulsion n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Elle peut cependant être considérée stable, et donc satisfaisante, si les mécanismes de dégradation menant vers la démixtion sont suffisamment ralentis voire inhibés. Les deux modes de stabilisation d'une émulsion sont la répulsion stérique et la répulsion électrostatique. Les différents mécanismes de déstabilisation des émulsions sont la coalescence, la floculation, le crémage ou la sédimentation et le mûrissement d'Ostwald (figure 20).

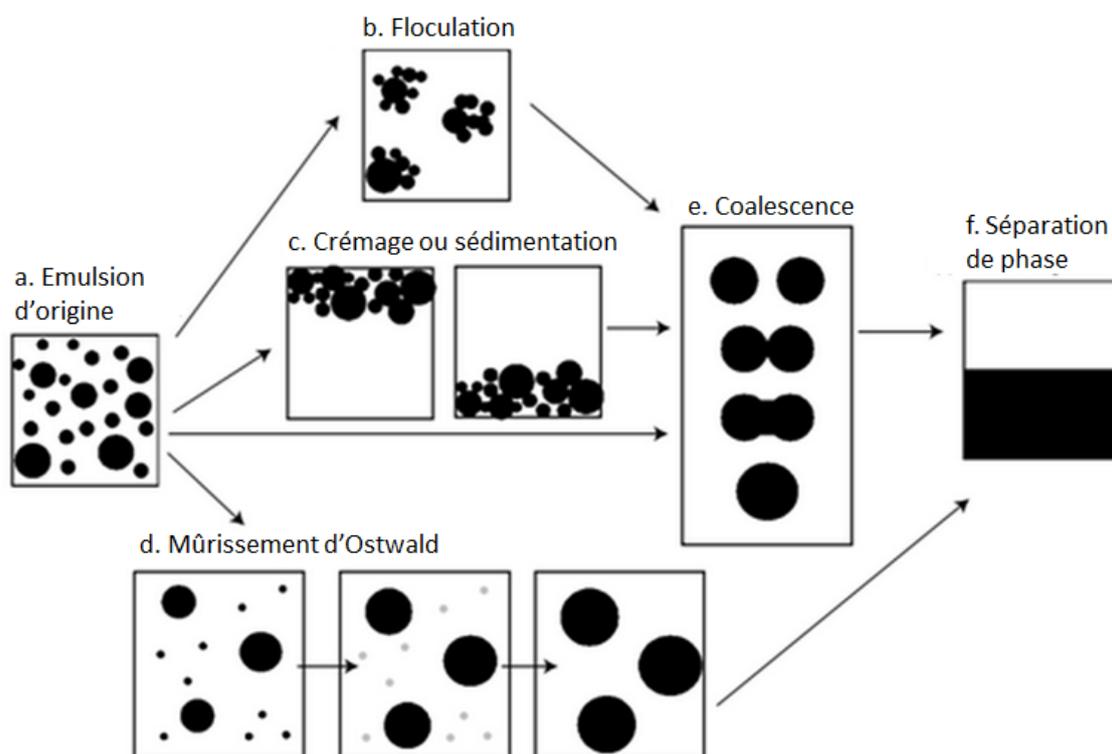


Figure 20 – Les différents phénomènes intervenant lors de la déstabilisation d'une émulsion (Salama, 2011).

La floculation correspond à l'agrégation de gouttelettes indépendantes. Elle est induite par le mouvement brownien des gouttes qui entrent ainsi en contact. Si les forces attractives sont suffisantes, les gouttes restent associées. Ce phénomène est réversible et une agitation légère est suffisante pour redisperser les agrégats. Elle peut favoriser la

sédimentation et/ou le crémage et est généralement l'étape initiale de la coalescence (Brochette, 1999 ; Robins *et al.*, 2002).

Le crémage et la sédimentation sont liés aux différences de densités entre les deux phases et à la force de gravité exercée sur ces liquides. Si la phase dispersée est plus dense que la phase continue, la pesanteur lui impose un mouvement vers le fond de la cuve et la sédimentation est observée. Une couche concentrée en gouttelettes se forme donc au fond de la cuve. À l'inverse, une phase dispersée moins dense, entraîne la migration des gouttes en surface appelée crémage. Ces phénomènes sont accentués par la floculation augmentant le volume apparent des gouttes et donc la force de pesanteur. Ils peuvent être limités en diminuant les vitesses de migration des gouttes, c'est-à-dire en choisissant deux phases de densités proches, en augmentant la viscosité de la phase continue ou en préparant des émulsions fines. Ces deux phénomènes sont réversibles et les gouttes peuvent être redispersées par une agitation douce tant que la coalescence n'a pas commencé (Delgado *et al.*, 2012 ; Robins *et al.*, 2002).

La coalescence, contrairement aux phénomènes cités ci-dessus, n'est pas réversible. Elle correspond à la dégradation de l'émulsion par l'union physique de deux gouttes pour en former de plus grosses menant à terme à la démixtion totale du système. C'est donc l'inverse de la dispersion. Elle est favorisée par le rapprochement des gouttes lors des phénomènes de floculation, de crémage et de sédimentation. Les mécanismes exacts mis en jeu lors de coalescence sont discutés dans la littérature. Trois étapes sont généralement décrites, *i.e.* le rapprochement des gouttes et la formation d'un film mince entre ces gouttes suivi de l'amincissement de ce film puis sa rupture menant à la fusion des deux gouttes. L'augmentation de la stabilité des émulsions par l'utilisation d'agents de surface intervient lors de la deuxième étape en limitant l'amincissement de la couche mince par une action stérique et/ou électrostatique (Brochette, 1999 ; Tcholakova *et al.*, 2006).

Le mûrissement d'Ostwald correspond à la migration progressive des molécules contenues dans les petites gouttes vers les grosses gouttes de l'émulsion. À terme, les petites gouttes disparaissent. Ce phénomène est provoqué par la pression intérieure plus importante dans les petites gouttes, appelée pression de Laplace. Il peut être limité en diminuant la perméabilité de la phase continue aux molécules de la phase dispersée (notamment en utilisant des huiles apolaires), ou en créant un différentiel de pression osmotique en introduisant des espèces ioniques dans la phase dispersée si elle est aqueuse par exemple. Augmentant le volume des gouttes, il favorise, à terme, les phénomènes de

crémage et de sédimentation (Brochette, 1999).

2 Les différents procédés d'émulsion

De nombreux paramètres influencent la formation de gouttelettes, leurs diamètres et distribution en taille. Il est donc nécessaire de les connaître et de les maîtriser pour mettre au point des formulations et des modes opératoires d'émulsification reproductibles et adaptés à l'application visée.

2.1 L'émulsification par agitation mécanique

2.1.1 L'influence des paramètres géométriques et cinétiques

Les différents mobiles d'agitation et l'influence de leur géométrie

L'émulsification est le plus souvent obtenue par l'apport d'énergie mécanique fournie par un mobile simple en rotation axiale entraîné par un moteur. Il permet d'une part le cisaillement de la phase à disperser et d'autre part la circulation des fluides dans la cuve pour que l'ensemble du volume puisse traverser la zone de dispersion. En effet, une mauvaise circulation entraîne la coalescence des gouttelettes hors du champ de cisaillement du mobile et conduit à la formation d'une émulsion avec une distribution de taille dispersée et peu stable. De nombreux systèmes existent : les turbines, les pales, les hélices, les ancres... (figure 21). Ils conduisent à la formation d'une émulsion avec une large distribution de taille de gouttelettes, comprise entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres. Ils peuvent être classés en deux catégories, *i.e.* les agitateurs pour mélange radial et axial (Merle, 1999 ; Poux et Canselier, 2012). Le mélangeur radial propulse les fluides de l'axe du mobile vers les parois latérales de la cuve qui les renvoient vers le haut et le bas de la cuve puis vers le centre où ils sont de nouveau pompés. Les agitateurs permettant le mélange radial ont des lames rectangulaires comme les turbines. Ils sont principalement utilisés dans des milieux très visqueux. Le mélangeur axial provoque un mouvement des fluides dans toute la cuve. Ceux-ci sont aspirés le long de la tige du mobile puis propulsés vers le bas. Ils remontent ensuite le long des parois jusqu'en surface et sont de nouveau aspirés vers le centre. Les hélices et les turbines à pales inclinées sont les principaux mélangeurs axiaux. Ces derniers sont adaptés à l'homogénéisation et aux mélanges nécessitant un milieu turbulent (Dupasquier *et al.*, n c ; Merle, 1999 ; Jouve,

2008 ; IHSEngineering-360, nc). Le choix d'un mobile est ainsi un compromis entre le cisaillement de la phase dispersée et la circulation des fluides. Divers agitateurs peuvent être combinés. Par exemple, le couplage de deux mobiles, le premier possédant un fort débit de pompage, dédié à la circulation des fluides et l'autre permettant le cisaillement permet de favoriser la bonne émulsion dans des cuves de volume important. Ainsi, une turbine utilisée pour l'émulsification est couplée à une hélice centrée pour assurer la circulation dans la cuve (Brochette, 1999).

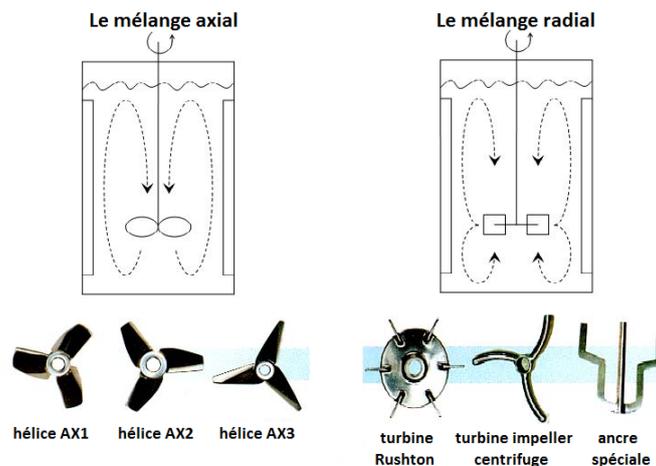


Figure 21 – Les principaux modèles de mobiles d'agitation et le type de mélange (Badey, n c ; Jouve, 2008).

La taille du mobile doit également être adaptée à la taille de la cuve et au volume à émulsionner. Un mobile trop petit n'est pas en mesure de permettre la circulation homogène des fluides dans la cuve et la phase légère reste en surface ou en périphérie de la cuve. À l'inverse, un mobile trop grand laisse peu de place à la circulation des fluides en sa périphérie et entraîne la séparation des phases, la plus lourde étant centrifugée et la plus légère restant dans une zone cylindrique autour de l'arbre (Poux et Canselier, 2012). L'agitateur choisi doit également être positionné de façon à favoriser la mise en émulsion. En effet, la position de l'agitateur dans une phase ou dans l'autre permet d'obtenir des émulsions E/H ou H/E indépendamment de l'ordre d'introduction des phases (figure 22). Le mode opératoire et notamment l'ordre d'ajout des différentes phases doivent également être adaptés. Pour réaliser une émulsion H/E, la phase huileuse est préférentiellement ajoutée goutte à goutte dans la phase continue déjà soumise au cisaillement. De plus, il est nécessaire de s'assurer de la bonne circulation des fluides pour limiter les phénomènes de coalescence. Un agitateur placé au centre d'une cuve cylindrique fait tourner l'ensemble du liquide dans le sens de rotation du mobile. Le liquide, soumis à la force centrifuge, est propulsé

vers l'extérieur, il remonte donc le long des parois de la cuve au détriment du centre de la cuve provoquant la formation d'un vortex. Le mouvement de rotation est supérieur aux mouvements radiaux et axiaux et les taux de pompage (et donc de circulation) et de cisaillement sont faibles. Un agitateur désaxé ou en position inclinée limite la formation de ce vortex et favorise la circulation des fluides dans la cuve et permet l'obtention d'une meilleure homogénéité (Merle, 1999). L'utilisation de chicanes ou de contre-pales permet également la meilleure homogénéisation de l'émulsion en cassant le vortex. Les chicanes sont au nombre de 3 ou 4 (de préférence, un nombre différent que celui des pales de l'agitateur), elles ont une largeur correspondant au dixième du diamètre de la cuve et sont placées contre la paroi ou à une faible distance de celle-ci.

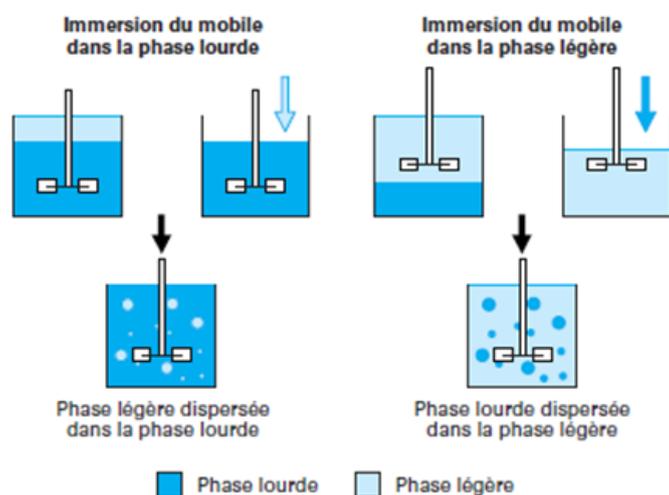


Figure 22 – L'influence de la position du mobile d'agitation (Poux et Canselier, 2012).

Les systèmes rotor-stator sont également couramment utilisés. Ils sont composés d'une couronne ajourée fixe appelée "stator" et d'une turbine centrale, ou "rotor", tournant à grande vitesse (comprise entre 1000 et quelques milliers de tours par minutes). Les fluides sont aspirés par la tête de travail puis expulsés par les fentes du stator. Ils sont contraints de passer dans une zone confinée où ils subissent de forts gradients de vitesse. Ils sont soumis à un cisaillement laminaire dans l'entrefer puis à un cisaillement élongationnel lors de leur passage dans les fentes de la couronne (figure 23). Les gouttelettes de la phase dispersée sont d'abord cisillées pour former la pré-émulsion qui correspond à la dispersion du mélange et à la mise en suspension de la phase dispersée dans la phase continue. La taille des gouttelettes diminue ensuite et devient plus homogène jusqu'à la stabilisation du système. Outre des paramètres physico-chimiques et la température, la taille et la distribution en taille finales de l'émulsion dépendent de la géométrie du rotor-

stator, du temps et de la vitesse de cisaillement. Elle est généralement comprise entre 0,5 et 5 μm (Theron, 2009).

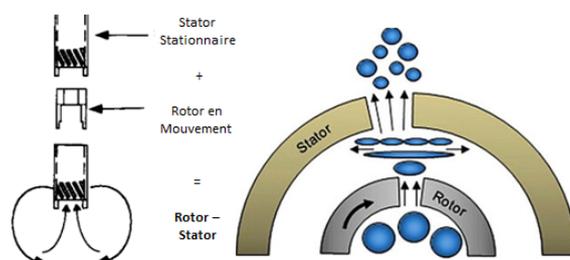


Figure 23 – Le principe de fonctionnement d'un rotor-stator (Shao *et al.*, 2015 ; Maa et Hsu, 1996a).

L'influence de la vitesse et de la durée d'agitation

Pour préparer une émulsion avec un diamètre et une distribution de taille adaptés, il faut optimiser la vitesse et le temps de cisaillement (figure 24). Plus la vitesse de cisaillement est importante, plus la taille des gouttelettes est petite (les autres paramètres étant maintenus constants). La distribution de taille varie depuis une loi normale (centrée) vers une loi log-normale (avec une queue de distribution) liée à l'augmentation des zones de turbulences qui favorise la rupture au détriment de la coalescence (Poux et Canselier, 2012). De même, plus la durée de cisaillement est importante et plus la taille des gouttelettes diminue avant de se stabiliser au delà d'une durée optimale. Cette dernière correspond à l'équilibre entre la rupture et la coalescence et est désignée sous le sigle UEEDS (ultimate equilibrium emulsion droplet size). La durée nécessaire à l'obtention de l'UEEDS diminue avec la vitesse d'agitation. La distribution de taille quant à elle diminue avec la durée d'agitation (Poux et Canselier, 2012 ; Bachtisi *et al.*, 1996 ; Tan *et al.*, 1991 ; Butstraen et Salaün, 2014).

Dans le cas d'une émulsion préliminaire à la microencapsulation, une fois la dispersion terminée, l'homogénéisateur est remplacé par un mobile d'agitation ou la vitesse d'agitation est réduite pour limiter le cisaillement tout en conservant une circulation satisfaisante des fluides.

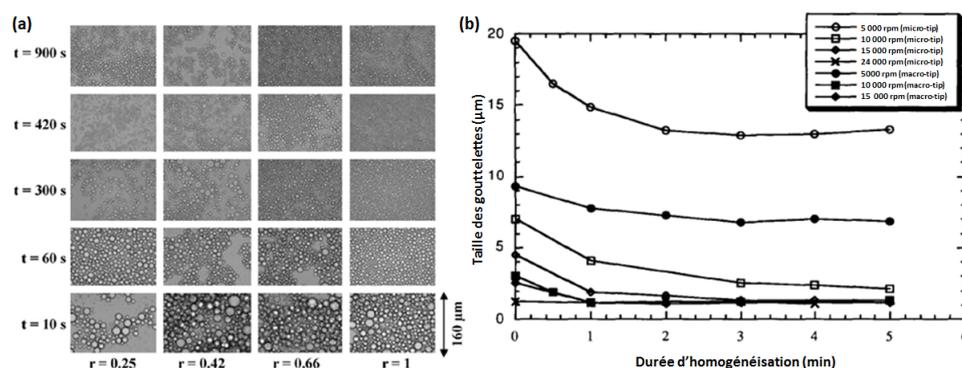


Figure 24 – L'influence de la vitesse et de la durée d'agitation (a - Butstraen et Salaün, 2014 et b - Maa et Hsu, 1996a).

2.1.2 L'influence des paramètres physico-chimiques

L'influence de la viscosité

Maa et Hsu ont étudié l'influence de la viscosité de chacune des deux phases sur la taille des gouttelettes d'une émulsion (figure 25) (Maa et Hsu, 1996a). D'après leurs travaux, plus celle de la phase continue augmente, plus le cisaillement est important et plus la taille de l'émulsion peut être réduite. À l'inverse, l'augmentation de celle de la phase dispersée limite la fragmentation de gouttelettes, d'où une augmentation de la taille de l'émulsion pour les autres paramètres inchangés. Pour les différents systèmes étudiés, la viscosité de la phase continue a un effet plus important que celle de la phase dispersée. Il faut donc bien prendre en compte la variation de la viscosité de chacune des deux phases en fonction des éléments de la formulation lors de la préparation d'une émulsion préliminaire à l'encapsulation.

L'influence du rapport volumique

Le rapport volumique de la phase dispersée sur la phase continue modifie la taille de l'émulsion. En effet, lorsque ce rapport augmente, le diamètre moyen des gouttelettes est plus grand et la distribution de taille s'élargit (figure 26-a, Bachtzi *et al.*, 1996). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est également plus important (figure 26-b) lié à un plus grand volume à cisailier (Maa et Hsu, 1996a).

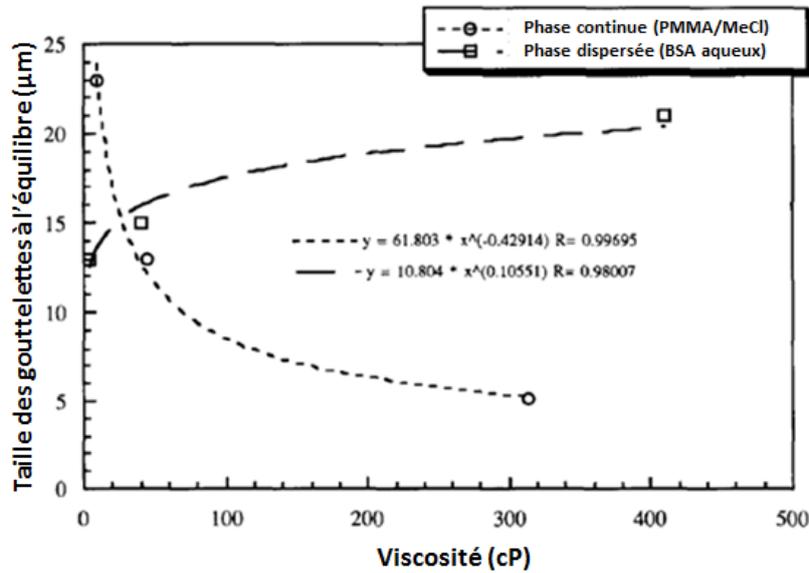


Figure 25 – L'influence de la viscosité de chacune des phases (Maa et Hsu, 1996a).

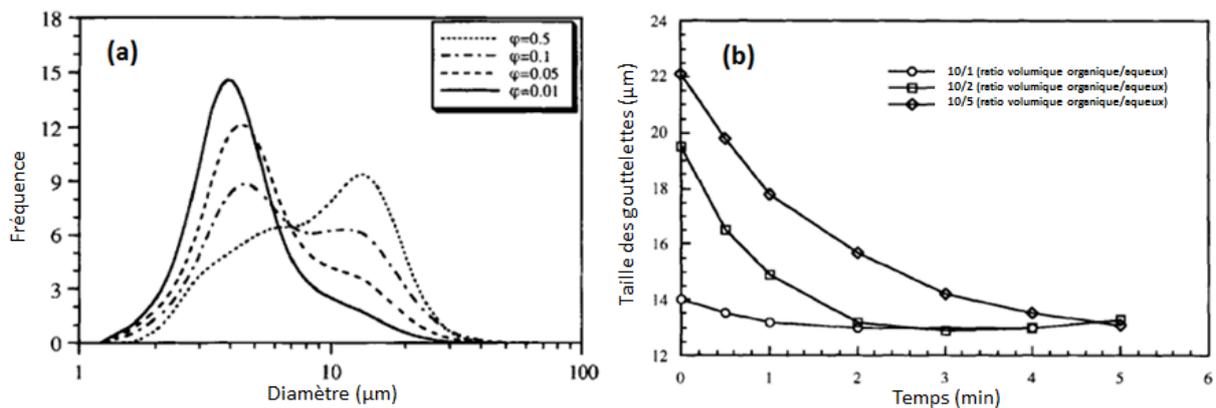


Figure 26 – L'influence du rapport volumique sur la taille de l'émulsion et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (Dupasquier *et al.*, n.c.; Maa et Hsu, 1996a; Bachtisi *et al.*, 1996).

L'influence de la tension interfaciale

Les agents émulsifiants ou surfactants sont souvent utilisés pour améliorer la stabilité de l'émulsion et la rendre le plus durable possible et éviter la démixtion lors de l'arrêt de l'agitation. En effet, ils diminuent l'énergie interfaciale et limitent la coalescence. En général, ils facilitent également le cisaillement et la dispersion (Canselier et Poux, 2004).

Divers agents émulsifiants sont utilisés, *i.e.* les tensioactifs qui sont de petites mo-

lécules (figure 27 - a), les colloïdes protecteurs qui sont des polymères (figure 27 - b) et les particules solides formant des émulsions dites “de Pickering” (figure 27 - c). Tous ces agents de surface sont amphiphiles ou ont une affinité avec les interfaces eau/huile, ce qui favorise leur adsorption à l’interface entre les phases aqueuses et huileuses. Ils présentent des groupements hydrophiles et des groupements hydrophobes (généralement composés de longues chaînes carbonées). La mise en émulsion d’un système augmente l’énergie libre par augmentation de la surface interfaciale. Les agents émulsifiants permettent de faciliter la mise en émulsion en formant un film orienté qui limite la coalescence *via* les phénomènes de répulsions stériques et/ou électrostatiques. Ils modifient localement les propriétés de l’interface dont la courbure, l’élasticité, la viscosité ou l’encombrement.

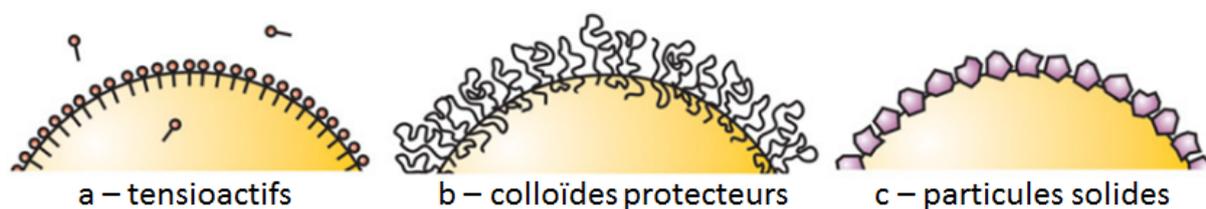


Figure 27 – Les différents agents émulsifiants, *i.e.* les tensioactifs (a), les polymères ou colloïdes protecteurs (b) et les particules solides (c) (Brochette, 1999).

Les tensioactifs, composés d’une tête polaire (ionique ou non) et d’une queue hydrophobe (chaîne aliphatique) peuvent être classés en quatre catégories.

- Les tensioactifs anioniques tels que les carboxylates, les sulfates ou les phosphates sont les plus utilisés. Ils peuvent être hydrosolubles ou liposolubles selon le contre-ion correspondant. Ils entrent dans la composition de savons. Ils sont incompatibles avec les tensioactifs cationiques et leur efficacité dépend de la dureté de l’eau.
- Les tensioactifs cationiques sont généralement des dérivés azotés (sels d’ammonium quaternaire). Ils sont bactériostatiques et entrent dans la formulation de déodorants. L’une de leurs applications est la modification de surface que ce soit sur les tissus ou en tant que shampoing.
- Les tensioactifs zwitterioniques ou amphotères possèdent des charges positives, liées aux sels d’ammonium, et des charges négatives en fonction du pH du milieu. Ils sont donc utilisés comme détergents. Moins agressifs que les anioniques, ils sont recommandés pour les peaux fragiles et utilisés comme aseptisants. Ils sont compatibles avec les tensioactifs ioniques.
- Les tensioactifs non ioniques ne présentent aucune charge et ne s’ionisent pas dans l’eau. Ils sont généralement compatibles avec les autres tensioactifs. Ils sont lar-

gement utilisés dans la formulation d'émulsions H/E.

Les tensioactifs non ioniques peuvent être caractérisés par leur caractère hydrophile ou lipophile majoritaire. Pour les classer, Griffin a introduit la notion de balance lipophile/hydrophile couramment désignée par son sigle anglais HLB (Griffin, 1949). Elle est définie par le rapport de la masse du pôle hydrophile sur la masse totale multiplié par 20 ($HLB = 20 * M_h/M_T$). Elle correspond au classement des agents émulsifiants du plus lipophile au plus hydrophile sur une échelle allant de 0 à 20. Couplée à la HLB requise (HLBR) pour la phase organique (qui correspond à la HLB optimale affectée à la phase grasse à émulsionner), elle facilite le choix des tensioactifs et permet de savoir pour quelle application le tensioactif est le plus adapté sans devoir faire une étude expérimentale préliminaire (Pasquali *et al.*, 2009 ; cosmetics, n c ; Pasquali *et al.*, 2008). Plus la valeur est élevée, plus le tensioactif est hydrophile (figure 28). Une émulsion huile dans l'eau est favorisée en utilisant des tensioactifs de HLB élevées (9-13) et une émulsion eau dans l'huile, des tensioactifs de HLB faibles (3-6). Par analogie, l'action interfaciale de certains tensioactifs ioniques est également quantifiée par une valeur de HLB.

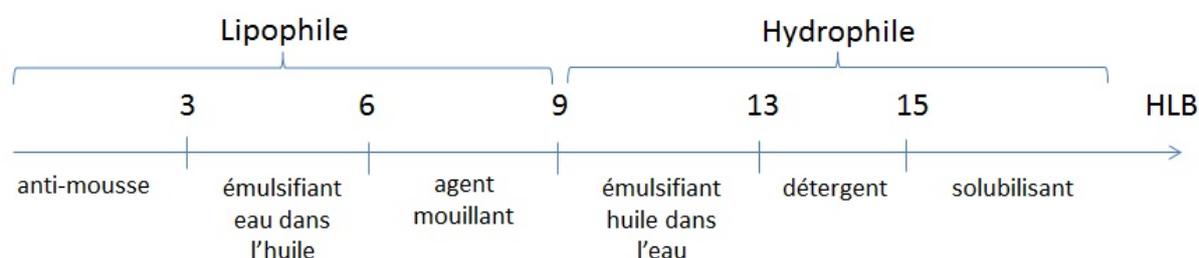


Figure 28 – L'échelle de HLB et les applications des tensioactifs.

Les tensioactifs peuvent être mélangés pour optimiser l'émulsion, la HLB finale est alors pondérée par la masse en chacun des tensioactifs (m_1 et m_2) selon la formule suivante :

$$HLB_{Total} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} HLB_2 \quad (1)$$

Les colloïdes protecteurs sont un second type d'agents de surface, spécifiques aux émulsions H/E. Il s'agit de polymères solubles dans l'eau qui n'abaissent pas la tension superficielle de la phase dispersée mais qui la protègent des phénomènes de coalescence *via* la formation d'un film à l'interface. La stabilité des suspensions réalisées à partir de colloïdes protecteurs provient du nombre important de motifs hydrophiles et hydrophobes le long de la chaîne aliphatique, leur procurant de nombreux points d'ancrage à l'interface. Ils présentent également l'avantage d'avoir un fort encombrement stérique par rapport

aux tensioactifs et d'augmenter la viscosité de la phase continue, limitant ainsi la coalescence. Cependant, ayant de nombreux groupements fonctionnels, ils sont plus susceptibles d'interagir avec les espèces réactives lors de la microencapsulation.

Il est également nécessaire de sélectionner le ou les tensioactifs utilisés en fonction de la nature chimique de chacune des phases et du sens de l'émulsion souhaité. Une fois le choix réalisé, il faut déterminer la quantité à utiliser. Dans le cas des tensioactifs, à basse concentration, ils se placent à l'interface. Lorsque la quantité augmente, une monocouche se forme à l'interface. Une fois celle-ci saturée, ils s'associent de façon à minimiser la surface de contact de leurs groupements hydrophobes avec l'eau au profit de leurs groupements hydrophiles. La structure ainsi formée est nommée micelle. À partir d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique ou CMC, les tensioactifs en solution ont tendance à s'associer spontanément sous forme de micelles pour limiter le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau. Les propriétés physiques de la solution telles que la conductivité ou la viscosité peuvent alors changer. En général, 1 à 3 % en masse d'agents émulsifiants sont ajoutés dans le milieu. Plus leur concentration est importante, plus la taille des gouttelettes de l'émulsion est faible (figure 29). Cependant, au delà d'une certaine quantité, la surface de la phase dispersée est saturée en agents de surface et la diminution de la taille des gouttelettes est limitée.

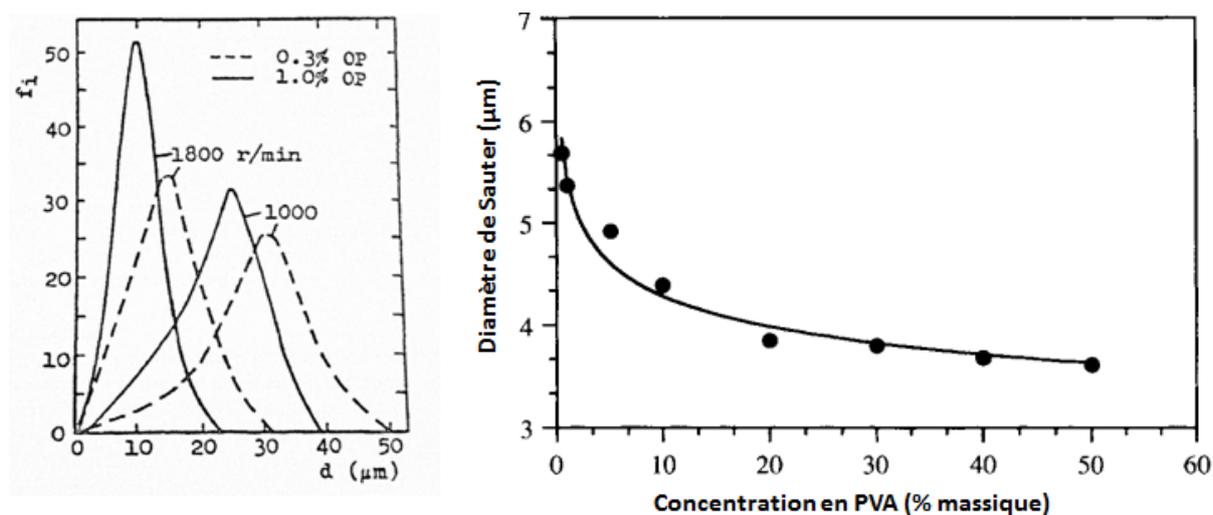


Figure 29 – (a) L'influence de la quantité de tensioactifs (Yan *et al.*, 1993) ou (b) de colloïdes protecteurs sur la taille de l'émulsion (Bachtsi *et al.*, 1996).

2.2 Quelques autres techniques d'émulsification

2.2.1 Les mélangeurs statiques et les procédés continus

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour former les gouttelettes de phase dispersée. Une technique couramment utilisée pour préparer de grands volumes d'émulsions par un procédé continu est l'utilisation de mélangeurs statiques. Dans ce cas, contrairement aux mobiles d'agitation, l'appareillage est fixe et le fluide est mis en mouvement par une pompe pour passer au travers du mélangeur (figure 30). Ce dernier est composé de différents éléments, placés les uns à la suite des autres dans un tube. Chaque élément a une structure géométrique propre qui divise le flux et le recombine de façon à obtenir une dispersion de plus en plus fine. La taille des gouttelettes de l'émulsion dépend du diamètre du tube, du design, de la porosité, de la longueur et du nombre des éléments (Theron, 2009). Les émulsions obtenues ont une granulométrie fine, de l'ordre de 1 à 10 μm avec une distribution de taille étroite. N'utilisant pas de moteur, il est très peu consommateur en énergie comparé aux autres systèmes et s'use beaucoup moins vite. Cependant ces systèmes ont été peu étudiés et les mécanismes de mouvement des fluides sont mal compris et maîtrisés. De plus, de larges volumes doivent être utilisés pour qu'ils soient efficaces et l'inversion de phase est favorisée sans pouvoir être prédite. Il est donc difficile de choisir un design et de mettre au point un procédé pour une application visée (Thakur *et al.*, 2003 ; Maa et Hsu, 1996b ; Lemenand *et al.*, 2003 ; Das *et al.*, 2005 ; Kiss *et al.*, 2011 ; Theron et Sauze, 2011).

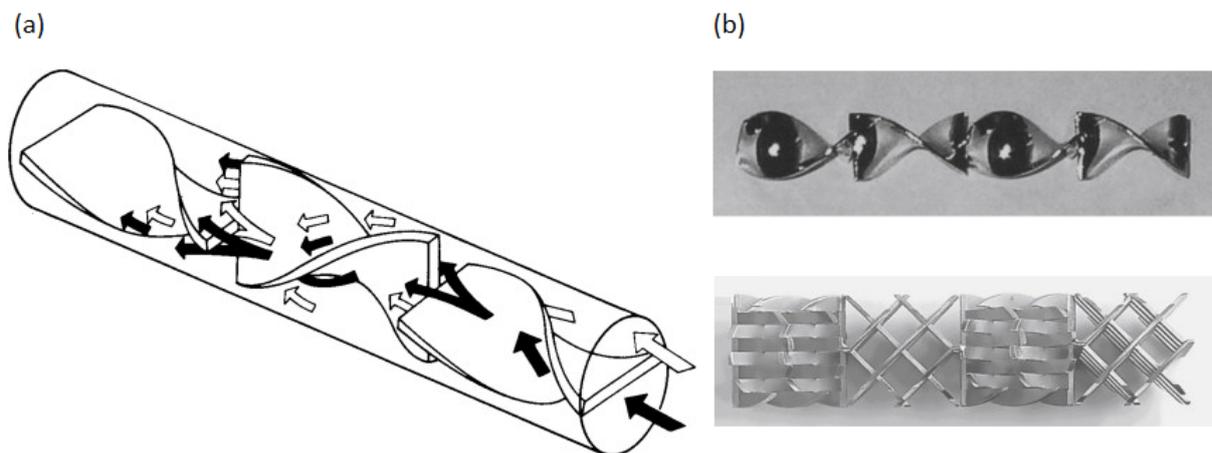


Figure 30 – (a) Le cisaillement des fluides dans un mélangeur statique (Mount, 2011) et (b) deux exemples de géométrie (Wagner *et al.*, 2014).

Le “prilling” consiste en la séparation de gouttelettes par injection de liquide depuis

une buse. Les gouttes obtenues ont une taille dépendant du diamètre de la buse et des contraintes appliquées sur la goutte en formation (vibration, turbulence ...), leur distribution en taille est étroite.

La nébulisation ou atomisation correspond à l'éclatement d'un liquide par passage dans une buse ou par écoulement sur un disque tournant. Elle conduit à une large distribution de taille des gouttes.

Les homogénéisateurs haute pression fonctionnent selon le principe d'une pompe à piston. Une pré-émulsion, fortement comprimée, est contrainte de passer par un petit orifice puis détendue ce qui entraîne l'éclatement des gouttes par implosion de microbulles de gaz. Ils permettent la production continue d'émulsions fines, avec un diamètre moyen de l'ordre de 1 μm (Poux et Canselier, 2012).

2.2.2 L'inversion de phase

L'inversion de phase est un phénomène de déstabilisation d'émulsion. La figure 31, montre que le sens de l'émulsion est fonction de la fraction volumique en eau et de la température. En effet, une fraction volumique en eau faible favorise la formation d'une émulsion eau dans l'huile (E/H ou W/O) tandis que lorsqu'elle est importante, elle entraîne la formation d'émulsion huile dans l'eau (H/E ou O/W). De même, les températures basses favorisent la solvatisation des groupements hydrophiles des tensioactifs non ioniques et donc la formation d'émulsion H/E alors que les températures élevées entraînent leur désolvatation et donc la formation d'émulsion E/H. Pour éviter la déstabilisation des émulsions, il faut donc maîtriser les étapes de dilutions ou de chauffe.

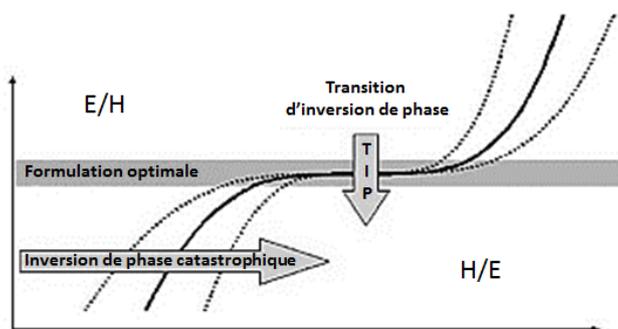


Figure 31 – Le phénomène d'inversion de phase (Shao *et al.*, 2015).

Ces phénomènes peuvent cependant être utilisés comme techniques de préparation d'émulsions fines et stables. Les méthodes de préparation sont basées sur la variation de la fraction volumique ou de la température. Dans la première méthode appelée EIP (figure 32 - a), une émulsion E/H "grossière" avec des tensioactifs spécifiques et une forte teneur en huile est préparée. L'ajout progressif de phase aqueuse conduit à partir d'un point critique à la déstabilisation de l'émulsion et à la formation d'un système bicontinu puis à l'inversion du sens de l'émulsion *via* l'inversion de phase catastrophique (CPI) formant de fines gouttelettes d'huile. La taille des gouttelettes dépend de la concentration en agents de surface, de la vitesse d'agitation et d'ajout de la phase aqueuse. La seconde méthode de préparation d'émulsion par inversion de phase (figure 32 - b) est liée à la sensibilité des tensioactifs non ioniques à la température, leurs groupements hydrophiles se désolvatant au cours du chauffage entraînant la modification de leur mouillabilité et de leur adhésion à l'interface. Ils sont caractérisés par une température critique de dissolution, appelée point de trouble (Bognolo, 2013, 2004), en dessous et au dessus de laquelle ils sont respectivement solubles dans l'eau dans l'huile. Elle correspond à la température pour laquelle le sens de l'émulsion s'inverse, appelée température d'inversion de phase (TIP ou PIT en anglais), et varie en fonction de la longueur des chaînes. Lorsque l'émulsion est préparée à une température proche de la TIP et refroidie rapidement, elle est fine et stable. La montée en température d'émulsion utilisant des tensioactifs non ioniques doit cependant être limitée pour éviter que cette inversion de phase non désirée ne la déstabilise (Shao *et al.*, 2015 ; Perazzo *et al.*, 2015 ; Klucker *et al.*, 2012).

De nombreuses autres techniques, difficilement industrialisables et parfois utilisées au laboratoire existent. Les procédés à ultrasons, à membranes, à secousses, *etc.* peuvent être cités. Le type de système utilisé est choisi en fonction du diamètre et de la distribution de taille souhaités, du rapport de viscosité et de densité entre les deux phases, du bilan énergétique, de l'application de la formulation *etc.*

3 Les émulsions de Pickering

Les émulsions de Pickering sont définies par la dispersion d'un liquide dans un autre, avec lequel il est non miscible, stabilisée par des particules solides. Ces particules solides s'adsorbent à l'interface entre les deux phases. Elles existent dans la nature avec par exemple les cristaux de matière grasse dans le beurre ou les particules de caséine dans le lait (Dickinson, 2012). Leur ancrage à cette interface est quasiment irréversible et l'in-

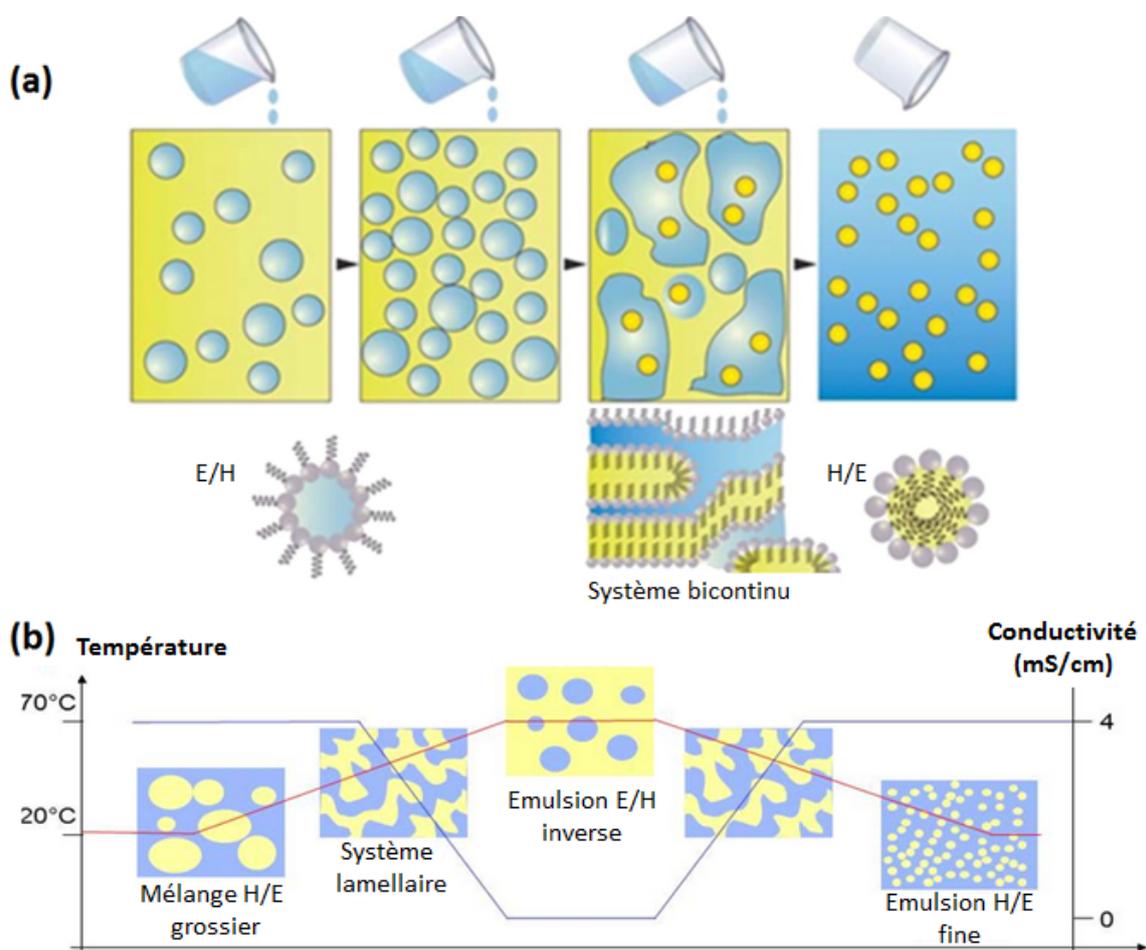


Figure 32 – Les différentes méthodes de préparation d’émulsions fines par inversion de phase, *i.e.* (a) par variation de la fraction volumique (Perazzo *et al.*, 2015) ou (b) de la température (Klucker *et al.*, 2012).

hibition de la coalescence est très efficace. La possibilité de stabiliser durablement des émulsions ou des bulles par des fines particules solides ou fortement visqueuses placées à l’interface de deux liquides a été montrée par Ramsden (Ramsden, 1903). Les travaux de Pickering publiés en 1907 (Pickering, 1907) décrivent ces phénomènes de façon plus complète et montrent que ces particules, ayant une affinité plus importante avec la phase aqueuse qu’avec la phase huileuse, sont des alternatives, souvent plus avantageuses que les tensioactifs pour obtenir facilement des émulsions H/E très stables. Après de nombreuses années, les émulsions de Pickering ont de nouveau été étudiées depuis les années 2000 et intéressent de plus en plus de chercheurs. En effet, d’après Scopus, 17 publications contenant les termes “Pickering emulsion” dans le titre, les mots clefs ou le résumé ont été publiés en 2005, 100 en 2011 et 220 en 2014 (figure 33).

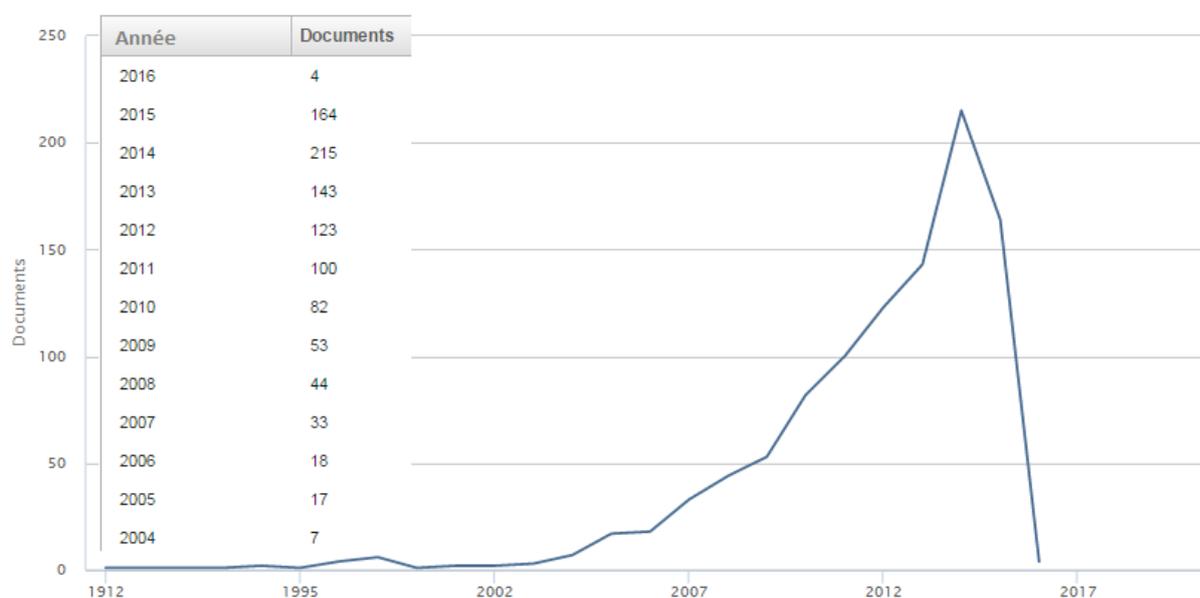


Figure 33 – Le nombre de publications par année contenant les termes “Pickering emulsion” dans le titre, les mots clefs ou le résumé (d’après Scopus, le 28 septembre 2015).

La nature et la forme des particules utilisées sont variées, elles peuvent être sphériques, cubiques, sous forme de bâtonnets, en silice, titane, mélamine-formol, polystyrène, des argiles, des spores ou encore des bactéries (figure 34). Les plus courantes sont les nano particules sphériques de silice. Leur taille doit être adaptée à l’émulsion souhaitée, car une émulsion avec des gouttelettes d’au moins quelques micromètres est obtenue à partir de particules de 1 à 100 nanomètres et une émulsion avec des gouttes de l’ordre du millimètre avec des particules d’environ 100 nanomètres (Chevalier et Bolzinger, 2013). Cependant, comme pour les tensioactifs, pour permettre leur ancrage à l’interface, elles doivent être partiellement mouillées par chacune des deux phases. En général, les particules utilisées sont hydrophobes (comme le noir de carbone) ou hydrophiles (comme la silice). Si elles sont trop hydrophiles ou hydrophobes, elles ne stabilisent pas suffisamment l’émulsion, les gouttes obtenues sont grosses ($> 100 \mu\text{m}$) et instables envers la coalescence (Binks, 2002). Un greffage de molécules leur conférant leur affinité avec les interfaces eau/huile est donc réalisé (Alloul *et al.*, 2012; Zoppe *et al.*, 2012; Saleh *et al.*, 2005; Studart *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2014b; Williams *et al.*, 2014). C’est par exemple le cas pour les particules de silice pyrogénées, hydrophiles. Pures, 100 % de leurs groupements sont des silanols Si-OH hydrophiles, elles sont donc incapables de stabiliser l’interface sauf avec certaines huiles. Le greffage de chaînes hydrocarbonées, comme le diméthyle silyle, diminue leur affinité avec la phase aqueuse, les plus hydrophobes comportant 14 % de silanols (Chevalier et Bolzinger, 2013; Binks, 2002). En ajustant le taux de greff-

fage, il est possible d’obtenir des particules de mouillabilité variée. La distribution des groupements hydrophiles et hydrophobes sur la surface des particules étant relativement homogène, elles ne sont pas considérées comme amphiphiles contrairement aux tensioactifs bien qu’elles aient une action de surface (sauf les particules Janus qui possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe, elles ont donc une activité de surface et sont amphiphiles) (Binks, 2002). La mouillabilité de certaines particules peut varier en fonction du pH, et des émulsions réactives peuvent être obtenues (Gautier *et al.*, 2007; Wei *et al.*, 2012b; Fang *et al.*, 2015). Elles peuvent également être “modifiées” par adsorption de tensioactifs à leur surface (Perro *et al.*, 2009). Il est également possible de stabiliser des émulsions avec des microgels, des cristaux liquides, des spores ou des bactéries (Lam *et al.*, 2014; Dorobantu *et al.*, 2004; Binks *et al.*, 2005). Enfin, comme pour les tensioactifs, il est possible d’utiliser un mélange de particules d’hydrophilies, de natures et de tailles différentes, pour stabiliser une émulsion (Wang *et al.*, 2010). Selon le rapport entre les groupements hydrophiles et hydrophobes de leurs surfaces ou leur affinité avec chacune des deux phases, les émulsions obtenues peuvent être directes (H/E), inverses (E/H) ou multiples (Aveyard *et al.*, 2003; Wei *et al.*, 2012a; Marefati *et al.*, 2015; Nollet *et al.*, 2013a).

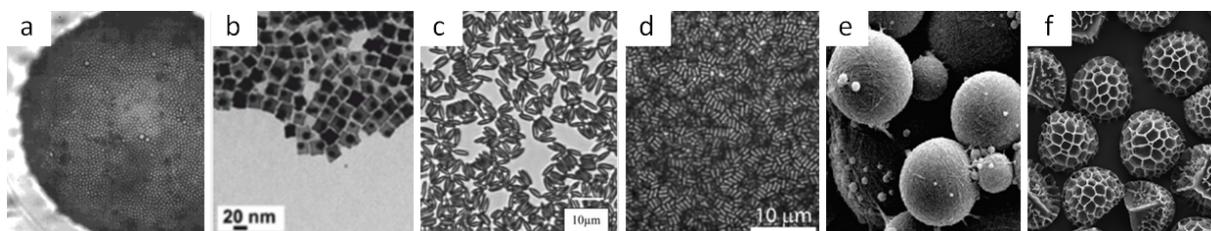


Figure 34 – La forme des particules utilisées : sphères (a) (Binks et Lumsdon, 2001), cubes (b) (Schick *et al.*, 2014), bâtonnets (c) (Basavaraj *et al.*, 2006), cacahuètes (d) (de Folter *et al.*, 2014), filaments (e) (Kalashnikova *et al.*, 2011) et spores (f) (Binks *et al.*, 2005).

Les émulsions de Pickering sont extrêmement stables. Elles présentent un intérêt pour les formulations alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques ainsi que pour leur couplage avec un procédé d’encapsulation (Frelichowska *et al.*, 2009; Rousseau *et al.*, 2009; Dickinson, 2010). Elles permettent également d’assurer une bonne stabilité aux émulsions multiples très difficilement stabilisées avec des tensioactifs qui diffusent dans le système et peuvent déstabiliser le système contrairement aux particules solides (Barthel *et al.*, 2010). De plus, l’utilisation de ces nanoparticules peut aussi participer à la formulation de crèmes solaires. En effet, elles participent à la protection contre les ultra-violets en limitant l’utilisation de tensioactifs (Stiller *et al.*, 2004).

3.1 La stabilité des émulsions de Pickering

3.1.1 Le mouillage des particules et la mesure de l'angle de contact

Pour pouvoir s'adsorber à l'interface, les particules doivent être partiellement mouillées par chacune des deux phases. Ce mouillage est caractérisé par l'angle de contact θ mesuré du côté aqueux entre l'interface et la tangente à la particule au point de contact entre les trois éléments (figure 35) (si les forces gravitationnelles sont négligeables devant les forces capillaires, ce qui est, en général, le cas pour les nanoparticules). L'angle de contact dépend des énergies interfaciales entre le solide et les deux phases ($\gamma_{solide-huile}$, $\gamma_{solide-eau}$ et $\gamma_{eau-huile}$) et est donné par la loi d'Young (équation 2).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{solide-huile} - \gamma_{solide-eau}}{\gamma_{eau-huile}} \quad (2)$$

Lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° , les particules sont dites hydrophiles, et lorsqu'il est supérieur à 90° , elles sont dites hydrophobes (Aveyard *et al.*, 2003 ; Kralchevsky *et al.*, 2005 ; Finkle et al., Jost H. Hildebrand, 1923). Pour faciliter le choix des particules utilisées, un parallèle peut être fait avec la théorie de la balance lipophile-hydrophile, les angles inférieurs à 90° correspondent alors à une HLB comprise entre 9 et 15 et les angles supérieurs à 90° correspondent à une HLB comprise entre 3 et 7 (Chevalier et Bolzinger, 2013). De plus, comme dans le cas de tensioactifs, les émulsions de Pickering suivent généralement la loi de Bancroft selon laquelle la phase continue est celle pour laquelle la particule a le plus d'affinité (Bancroft, 1913). C'est le cas pour les particules de silice, lorsque 65 % de leurs groupements de surface sont des silanols, les particules sont majoritairement hydrophiles, leur affinité est plus importante pour la phase aqueuse et l'émulsion privilégiée est directe. Ce phénomène est décrit par plusieurs modèles. Le plus communément admis est basé sur la dépendance de courbure spontanée de l'interface envers l'angle de contact des particules (figure 35). De plus, dans ce cas, les particules inhibent plus efficacement la coalescence et le mûrissement d'Ostwald, leur encombrement stérique étant plus important. Il existe également des particules amphiphiles, dont la répartition des groupements hydrophiles et hydrophobes n'est pas homogène mais distinctement séparée en deux régions, l'une hydrophile, l'autre hydrophobe. Elles sont produites en modifiant chimiquement une partie de la particule pour modifier sa mouillabilité. Ces particules sont appelées particules Janus et sont trois fois plus efficaces pour un angle de contact de 90° par rapport aux particules traditionnelles et gardent une activité interfaciale même pour des angles de contact 0 et 180° (Binks et Fletcher, 2001).

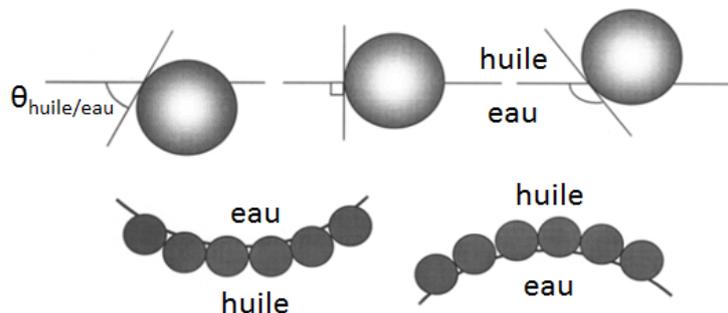


Figure 35 – La mouillabilité de la particule solide sphérique à l’interface et le sens de l’émulsion (Aveyard *et al.*, 2003).

Les particules utilisées dans les émulsions de Pickering étant généralement nanométriques, il est difficile de mesurer leur angle de contact. Dans la littérature, plusieurs études présentent des méthodes de mesure de l’angle de contact de particules à l’interface (table 4). Cependant, elles ne sont utilisables que pour de “grosses” particules (avec un diamètre supérieur à 20 μm) et elles présentent des incertitudes ou nécessitent des appareillages spécifiques. Il est également possible de se baser sur les données disponibles dans la littérature pour sélectionner un type de particule.

Le sens de l’émulsion stabilisée par les particules dépend principalement de cet angle de contact. D’autres paramètres comme la taille et la forme des particules, la phase dans laquelle sont introduites les particules, leur concentration, la fraction volumique de la phase dispersée, la polarité de l’huile, la viscosité de chacune des deux phases, la présence d’additifs tels que des électrolytes, des tensioactifs ou des agents floculants et le mode opératoire influencent également le sens de l’émulsion obtenue. En effet, il est préférable d’introduire les particules dans la phase externe pour favoriser la formation et la stabilité de l’émulsion (Binks, 2002 ; Binks et Lumsdon, 2000b ; Yan *et al.*, 2001). Ce phénomène est lié à la différence de l’hydrophobie de particules mouillées par l’eau ou l’huile. En effet, les angles d’avancée (de l’huile vers l’eau) sont plus importants que les angles de recul (de l’eau vers l’huile) à l’interface. Les particules ont donc un comportement plus hydrophobe lorsqu’elles sont introduites dans l’huile et favorisent préférentiellement le sens E/H et elles sont plus hydrophiles lorsqu’elles sont placées dans la phase aqueuse favorisant alors les émulsions H/E (Yin *et al.*, 2012). Comme pour les tensioactifs, le type d’huile, et notamment sa polarité ainsi que le rapport volumique entre les deux phases influencent le type d’émulsion obtenue avec une même particule (Binks et Lumsdon, 2000a ; Binks et Lumsdon, 2000b).

Table 4 – Les différentes méthodes de mesure de l’angle de contact de nanoparticules à l’interface eau/huile et leurs limitations (d’après Fouilloux (2011), liste non exhaustive).

Méthode	Limitations	Références
Microscopie optique	Particules $> 20\mu\text{m}$ $30 < \theta < 150^\circ$	Horvolgyi <i>et al.</i> , 1999 Horvolgyi <i>et al.</i> , 1996
“Wet” MEB	Grosses particules	Dyab et Paunov, 2010
Gélification + MEB ou AFM	Molécule gélifiante Gélification	Paunov, 2003 Arnaudov <i>et al.</i> , 2010
AFM particule/interface	Particules micrométriques	Preuss et Butt, 1998
Interférences d’une particule piégée dans un film liquide	$1 < \text{Particule} < 10\mu\text{m}$	Hadjiiski <i>et al.</i> , 1996 Horozov <i>et al.</i> , 2008
Washburn-Rideal : vitesse de pénétration d’un liquide dans un lit de particules compressées	Grande quantité Beaucoup d’incertitudes	Chibowski et Holysz, 1992
Pression d’expulsion de la monocouche interfaciale dans une cuve de Langmuir		Clint et Taylor, 1992
Surface exclue d’un mélange particules tensioactifs dans une cuve de Langmuir	Interactions Particules tensioactifs	Grigoriev <i>et al.</i> , 2007
Ellipsométrie	Incertitudes liées aux impuretés	Hunter <i>et al.</i> , 2007
Réflectivité de la lumière	Sensibilité au taux de couverture	Deák <i>et al.</i> , 2007
Calcul de θ en fonction des composantes de l’énergie interfaciale	Composantes parfois indisponibles	Binks et Clint, 2002

3.1.2 L’ancrage des particules à l’interface et les aspects énergétiques

Une fois la particule placée à l’interface, la stabilité de l’émulsion dépend de son ancrage. En effet, plus la force nécessaire pour retirer la particule de l’interface est importante, plus l’émulsion est stable. Pour de petites particules (moins de quelques micromètres

de diamètre), la gravité peut être considérée négligeable. Clint et Taylor définissent l'aire de contact entre la particule et l'eau comme $2.\pi.r^2(1 - \cos^2\theta)$ et l'aire plate d'interface manquante comme $\Pi.r^2.\sin^2\theta = \pi.r^2(1 - \cos^2\theta)$, avec R le rayon de la particule (Clint et Taylor, 1992). En remplaçant l'air par la phase huileuse, l'énergie libre nécessaire pour retirer la particule de l'interface est définie par l'équation 3.

$$E = 2.\pi.r^2(1 + \cos\theta)(\gamma_{solide-huile} - \gamma_{solide-eau}) + \pi.r^2(1 - \cos\theta)\gamma_{eau-huile} \quad (3)$$

avec γ la tension interfaciale.

L'équation d'Young (équation 2) permet de simplifier pour obtenir l'équation 4.

$$\begin{aligned} E &= 2.\pi.r^2(1 + \cos\theta)\gamma_{eau-huile}.\cos\theta + \pi.r^2(1 - \cos\theta)\gamma_{eau-huile} \\ &= \pi.r^2.\gamma_{eau-huile}.(1 + 2.\cos\theta + \cos^2\theta) \\ &= \pi.r^2.\gamma_{eau-huile}.(1 + \cos\theta)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

Binks complète ces résultats en définissant l'énergie nécessaire pour retirer la particule de l'interface dans l'équation 5 avec le signe négatif correspondant à l'extraction de la particule de l'interface vers la phase aqueuse et le signe positif vers la phase huileuse (Binks, 2002).

$$E = \pi.r^2.\gamma_{eau-huile}.(1 \pm \cos\theta)^2 \quad (5)$$

Selon cette équation, la particule est fortement ancrée à l'interface pour $\theta=90^\circ$ et la force d'extraction diminue rapidement de chaque côté de l'interface pour devenir faible entre 0 et 20° et entre 160 et 180° pour une particule de silice pyrogénée à l'interface eau/toluène (figure 36 - a). De plus, cette énergie est beaucoup plus faible pour les petites particules ($r=2\text{nm}$) que pour les "grosses" particules ($r=8\text{nm}$) pour lesquelles elle atteint $1000 \times kT$ à 90° (kT représentant l'énergie thermique exprimée en fonction de la constante de Boltzman k et de la température T), l'adhésion pouvant alors être considérée comme irréversible. L'énergie d'adhésion dépend fortement de la taille et varie en fonction du rayon au carré. Ainsi les très petites particules, ayant une taille comparable à celle des tensioactifs ($< 0,5 \text{ nm}$), sont très facilement arrachées de l'interface, elles ne sont donc pas de bons stabilisateurs d'émulsions (Binks, 2002). La taille des particules doit cependant être submicronique pour obtenir une émulsion satisfaisante. L'énergie d'adhésion dépend également de la particule et de l'angle de contact (figure 36 - b). La tension interfaciale entre les deux phases influence peu ces résultats. L'ancrage à l'interface de particules avec

un diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres avec un angle de contact compris entre 20 et 180° est donc quasiment irréversible, ce qui confère à ces émulsions une stabilité dite infinie.

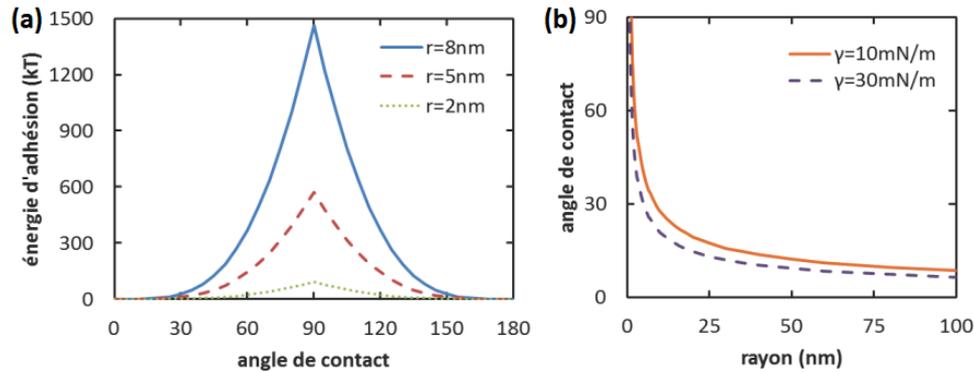


Figure 36 – L'énergie d'adhésion à l'interface d'une particule de rayon r en fonction de son angle de contact ($\gamma_{\text{eau-huile}} = 30\text{mN/m}$) (a) et l'angle de contact nécessaire pour que l'énergie d'adhésion soit de 10 kT en fonction du rayon de la particule et de la tension interfaciale entre les deux phases (b) (Fouilloux, 2011).

L'arrangement structural des particules à l'interface des émulsions Pickering varie. Diverses configurations sont observées (figure 37), *i.e.* la configuration hexagonale formant une monocouche recouvrant entièrement l'interface (a), la structure bidimensionnelle de type gel (b), les agrégats denses qui recouvrent faiblement la surface (c) et la configuration hexagonale formant une bicouche ou multicouche recouvrant entièrement l'interface (d).

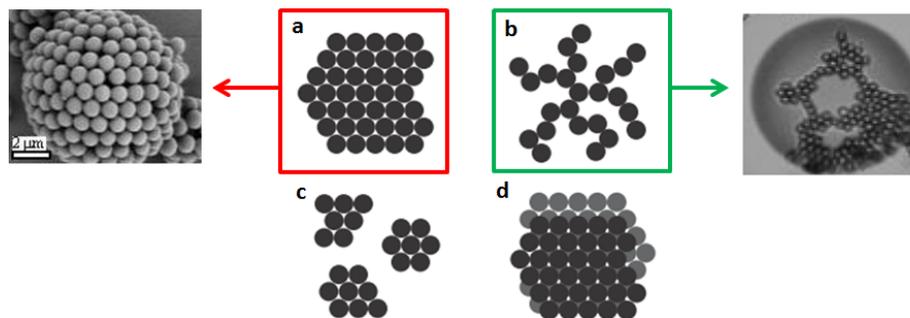


Figure 37 – Le recouvrement de l'interface par les particules (Salari, 2011).

Le taux de recouvrement ne dépend pas de la quantité de particules introduite, il peut être incomplet même si elle est suffisante (Tarimala et Dai, 2004). Midmore montre que le recouvrement d'au moins 29% de la surface des gouttelettes est nécessaire pour stabiliser l'émulsion (Midmore, 1998). Le type de structure obtenue et la stabilité de

l'émulsion dépend de la compétition entre les forces de répulsion et d'attraction entre les particules, liées aux forces de Van der Waals, aux interactions électrostatiques et capillaires (Salari, 2011).

Contrairement aux tensioactifs, les particules adsorbées à l'interface ne diminuent pas nécessairement la tension interfaciale entre les deux phases (Wang *et al.*, 2004 ; Okubo, 1995). La stabilisation de l'émulsion est attribuée, dans le cas de particules entièrement recouvertes à la présence d'une barrière mécanique (répulsion statique) entre les deux interfaces empêchant la coalescence et le mûrissement d'Ostwald (figure 38 - a). Des phénomènes de répulsions électrostatiques peuvent également intervenir (Leunissen *et al.*, 2007 ; Chevalier et Bolzinger, 2013).

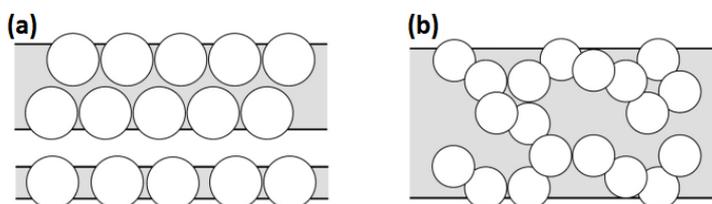


Figure 38 – Les différents arrangements structurels des particules et la stabilisation de gouttelettes proches vis-à-vis de la coalescence : (a) les particules forment une couche dense entre les deux interfaces ou à chacune des deux interfaces, (b) ou forment un réseau peu dense de particules entre les deux interfaces (Dickinson, 2010).

Dans le cas de gouttelettes avec un recouvrement incomplet, plusieurs phénomènes sont observés. Dans le premier cas, l'émulsion n'est pas stable en l'état et les gouttes coalescent jusqu'à leur recouvrement total (Arditty *et al.*, 2003 ; Binks et Whitby, 2004 ; Levine *et al.*, 1989) ce qui conduit à l'augmentation de la taille des gouttes et à la diminution de l'aire d'interface (figure 39). La taille des gouttes de l'émulsion dépend directement de la quantité de particules introduites (et donc susceptible de recouvrir l'interface). La distribution de taille des gouttes obtenues de cette manière est étroite.

Chevalier et Bolzinger décrivent trois régimes en fonction de la quantité de particules introduites (figure 40) (Chevalier et Bolzinger, 2013). Dans le premier régime, il y en a trop peu et la stabilisation de l'émulsion échoue. Dans le second, elles sont toutes ancrées à l'interface et la taille est proportionnelle à la quantité introduite. Dans le dernier, la taille est contrôlée par les paramètres d'agitation et les particules en excès restent agglomérées dans la phase continue menant à l'augmentation de la viscosité du milieu. Dans ce cas, la taille finale n'étant plus issue de la coalescence limitée mais du cisaillement des gouttes,

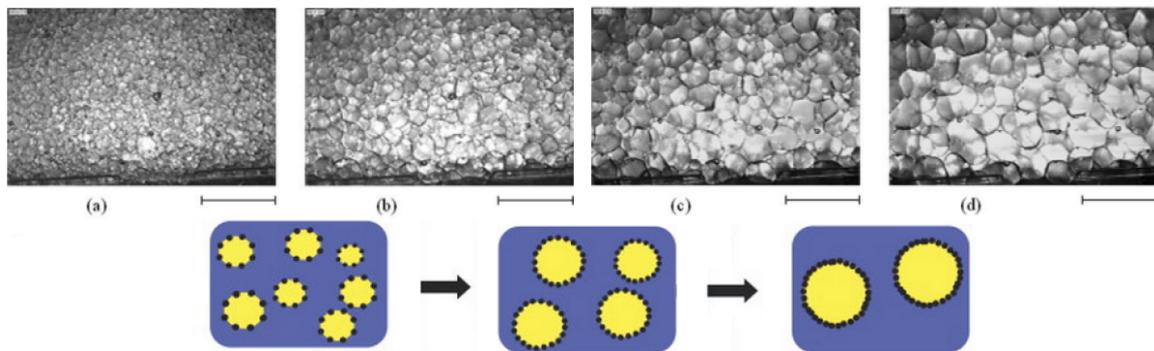


Figure 39 – Le phénomène de coalescence limitée : une émulsion H/E observée à (a) 9 s, (b) 21 s, (c) 54 s, et (d) 141 s (Arditty *et al.*, 2003) et la schématisation du phénomène (Schmitt *et al.*, 2014).

la distribution en taille est beaucoup plus large. En général, pour obtenir une émulsion contenant 20 % de phase huileuse avec une taille comprise entre 10 et 100 μm , 1 à 6 % en masse de particules de silice partiellement hydrophobes doivent être dispersées dans l'eau (Frelichowska *et al.*, 2010).

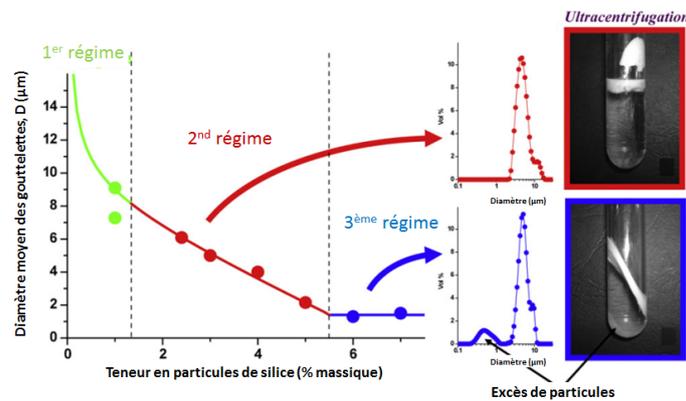


Figure 40 – La variation de la taille des gouttelettes d'une émulsion en fonction de la quantité de particules introduites dans le milieu (Chevalier et Bolzinger, 2013).

Dans le second cas de recouvrement incomplet, les émulsions sont stables malgré l'interface non complètement recouverte. Les phénomènes mis en jeu ne sont pas bien compris mais sont basés sur les interactions entre les particules. Deux principales hypothèses permettent d'expliquer cette stabilisation. Ces dernières peuvent former une structure dense permettant le pontage entre les gouttes et évitant le contact entre les interfaces (figure 38 - b). Cette hypothèse est en adéquation avec les observations de Destribats *et al.* qui constatent que les particules se placent préférentiellement aux zones de jonctions entre les gouttelettes et attribuent ces phénomènes à des interactions électro-

statiques (Destribats *et al.*, 2014). Il est également possible que les particules bougent à l'interface et que leurs mouvements soient suffisamment importants pour permettre la redistribution (Vignati *et al.*, 2003 ; Gautier *et al.*, 2007).

Il est courant que les particules se présentent en solution et à l'interface sous forme d'agrégats (Chevalier et Bolzinger, 2013 ; Salari, 2011). Elles participent ainsi à la répulsion stérique entre les gouttes et n'affectent pas la stabilisation de l'interface.

Comme pour les tensioactifs, il est possible d'utiliser un mélange de particules avec des angles de contact différents pour stabiliser les émulsions. Dans ce cas, il est également possible de provoquer une inversion de phase, en ajoutant des particules hydrophiles dans une émulsion E/H ou des hydrophobes dans une émulsion H/E ou en modifiant le rapport volumique entre les phases (Binks, 2002).

3.2 Les émulsions de Pickering et l'encapsulation

Les travaux de Velev et son équipe en 1996 et 1997, montrant le potentiel des émulsions de Pickering pour la microencapsulation et le développement de matériaux avancés en général, a été l'une des raisons du renouveau de l'intérêt des émulsions Pickering par la communauté scientifique dans les années 90 (Velev *et al.*, 1996a ; Velev *et al.*, 1996b ; Velev et Nagayama, 1997). Ils ont été suivis de ceux de Weitz, de Bon et de leurs collaborateurs dans les années 2000 qui ont préparé des capsules à partir d'émulsions de Pickering avec une taille, une perméabilité et des propriétés mécaniques contrôlées (Dinsmore *et al.*, 2002 ; Hsu *et al.*, 2005 ; Bon et Chen, 2007 ; Chen *et al.*, 2007 ; Colver et Tao Chen, 2006).

Les émulsions de Pickering sont déjà un moyen d'encapsuler le cœur (Dinsmore *et al.*, 2002). Il est cependant nécessaire de renforcer cette couche protectrice pour obtenir des capsules mécaniquement résistantes. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Un agent de réticulation chimique peut être utilisé pour lier les particules entre elles (Zalba *et al.*, 2003 ; Frelichowska, 2006 ; Croll et Stöver, 2003 ; Skaff *et al.*, 2005 ; Walsh *et al.*, 2010 ; Thompsona et Armes, 2010). Il est aussi possible d'utiliser des nanoparticules thermofusibles qui se ramollissent au dessus de leur température de transition vitreuse pour former un film polymère autour de la gouttelette (Hsu *et al.*, 2005 ; Arnaudov *et al.*, 2010 ; Laïb et Routh, 2008 ; Nomura et Routh, 2010 ; Liu *et al.*, 2015a). Les émulsions de Pickering peuvent également être couplées à des procédés d'encapsulation traditionnels.

Les procédés utilisés sont principalement physico-chimiques et chimiques. Des pro-

chés couche par couche (avec les couples de polymères alginate, chitosane, et lactosérum, pectines méthoxylées par exemple) réalisés au dessus d'émulsions stabilisées avec des nanosphères de silice ou des argiles (laponite) permettent d'obtenir des capsules à porosité contrôlée en fonction du nombre de couches et de l'affinité entre les électrolytes utilisés dans les conditions de synthèse pour des applications de relargage, notamment dans le domaine médical (Rossier-Miranda *et al.*, 2012; Hao et Tong, 2013). Plusieurs études traitent également de la coacervation, notamment en face interne, permettant de former un film polymère solidifiant l'émulsion de Pickering (Simovic *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2012b). De nombreuses études utilisent des procédés d'encapsulation chimiques. Ainsi, du styrène ou du méthacrylate de méthyle, mélangés à un initiateur, peuvent également être polymérisés en face externe ou en face interne d'une émulsion de Pickering E/H ou H/E respectivement (Chen *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2009). L'une des principales applications est le stockage d'énergie thermique *via* l'utilisation de matériaux à changement de phase (PCM). Dans ce cas, les particules stabilisantes peuvent avoir plusieurs utilités. Elles permettent d'inhiber les réactions radicalaires dans la phase aqueuse (Yin *et al.*, 2014b). Les initiateurs de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (en anglais Atom Transfert Radical Polymerization, ATRP) peuvent être localisés par greffage sur les nanoparticules (Yin *et al.*, 2014a). Elles peuvent aussi servir de point de nucléation pour la polymérisation comme dans le cas de l'émulsion d'un mélange de styrène et d'AIBN (azobisisobutyronitrile, un amorceur) dans l'eau, stabilisée par des nanoparticules de silice fonctionnalisées avec du méthocryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS). La présence des doubles liaisons C=C du MPTMS permettent la copolymérisation avec le styrène lors de la polymérisation radicalaire (Zhang *et al.*, 2009a). Les procédés de polymérisation *in situ* de mélamine-formol (MF) sont également décrits dans la littérature. Ainsi, l'utilisation de nanoparticules de silice organomodifiées permet d'augmenter l'efficacité d'encapsulation de PCM en améliorant la stabilité de l'émulsion et en donnant un site de précipitation pour la formation de la membrane MF (Yin *et al.*, 2015). L'utilisation de certaines particules comme de l'hydroxyapatite, une espèce minérale de la famille des phosphates, couplées à de l'*Artemisia argyi*, une plante médicinale chinoise, permet de préparer des microcapsules avec des propriétés antimicrobiennes (Hu *et al.*, 2013). Enfin, les émulsions de Pickering peuvent être couplées à des procédés sol-gel (Shi *et al.*, 2013). Ainsi, une émulsion de Pickering E/H stabilisée par des nanoparticules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) permet d'encapsuler des substances hydrophiles (organismes vivants, médicaments, enzymes, bactéries) et de les protéger à la fois du précurseur et du catalyseur. Les gouttelettes de l'émulsion sont fonctionnalisées avec un catalyseur amphiphile permettant de diriger la réaction sol-gel à partir de TEOS. La quantité de précurseurs

ajoutés permet d'ajuster la porosité de la membrane (van Wijk *et al.*, 2013). Une émulsion de Pickering H/E stabilisée par des nanoparticules de silice, majoritairement hydrophobes après le greffage d'héxadécylsilane, suivie de la gélification sol-gel de la phase continue, permet d'obtenir une mousse de porosité contrôlée (Destribats *et al.*, 2012). L'émulsion E/H/E est stabilisée par de la silice hydrophobe pour la première émulsion E/H puis par de la silice hydrophile fonctionnalisée avec du bromure de cétrimonium (CTAB, un tensio-actif cationique) pour la seconde émulsion H/E. L'interface est ensuite minéralisée *via* un procédé sol-gel, la nucléation est dirigée à l'interface par le CTAB. Il permet également de solubiliser le TEOS qui ne nécessite alors pas de préhydrolyse. La phase huileuse est de la cire, ayant un taux d'expansion important aux alentours de 37°C permettant le relargage contrôlé thermiquement de la phase aqueuse interne (Nollet *et al.*, 2013b).

Conclusion

Les émulsions sont par définition thermodynamiquement instables et évoluent naturellement vers une séparation des phases permettant la minimisation de l'aire d'interface. Les principaux mécanismes de déstabilisation sont le mûrissement d'Ostwald, la floculation, la sédimentation ou le crémage suivis de la coalescence. La stabilisation des émulsions par des nanoparticules solides permet d'éviter les phénomènes de séparation de phase *via* la formation d'une barrière mécanique entre les gouttes. Un système extrêmement stable est obtenu. Cette stabilité est principalement attribuée à l'énergie d'ancrage très importante des particules à l'interface. Pour obtenir des microcapsules résistantes, il est cependant nécessaire de rigidifier l'émulsion obtenue *via* l'utilisation d'un procédé de microencapsulation par exemple. Dans ce cas, l'utilisation d'une émulsion de Pickering permet de faciliter la formation de la membrane, de limiter sa porosité et d'assigner des points de polymérisations privilégiés.

Chapitre 3

Les procédés sol-gel appliqués aux silanes

1	Les notions générales et définitions	70
2	La polymérisation par voie sol-gel	71
2.1	Les réactions d'hydrolyse et de condensation	71
2.1.1	L'hydrolyse	72
2.1.2	La condensation	72
2.2	L'influence du précurseur	75
2.3	L'influence du solvant	79
2.3.1	La polymérisation sol-gel en milieu anhydre	79
2.3.2	La polymérisation sol-gel en milieu aqueux	81
2.4	L'influence du pH	82
2.4.1	La polymérisation à pH neutre	82
2.4.2	La polymérisation en pH acide	83
2.4.3	La polymérisation en pH basique	84
2.4.4	Les vitesses d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH	85
2.4.5	La double catalyse	89
2.5	L'influence de la température	91
2.6	L'influence du temps de mûrissement	92
2.7	L'influence du séchage et des post-traitements thermiques . . .	92
3	L'encapsulation par voie sol-gel	94

Introduction

La première synthèse sol-gel a été décrite le 18 août 1845 par Ebelmen lors d'une séance à l'Académie des Sciences de Paris avant de faire l'objet de publications (Ebelmen, 1845). Selon ses observations, "*sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide*". Les procédés sol-gel sont utilisés dans l'industrie à partir des années 1930 avec le dépôt d'un brevet sur la fabrication de rétroviseurs à partir de films minces en 1939 par la société Schott-Glaswerke (Geffcken et Berger, 1939).

Le principal avantage de ce procédé est sa simplicité de mise en œuvre comparative-ment aux procédés conventionnels. En effet, il permet la production à basse température (de 20 à 150°C), sous air et sous pression atmosphérique de verres et céramiques ayant une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que ceux obtenus à haute température (Brinker et Scherer, 1990, page 98). La technologie sol-gel est ainsi fréquemment qualifiée de "chimie douce". En outre, cette méthode permet l'obtention de matériaux hybrides organiques-inorganiques impossibles à produire par les moyens conventionnels préparés à des températures trop élevées (jusqu'à 1400°C). Par exemple, il est possible d'élaborer des matrices piégeant des molécules telles que des catalyseurs, des enzymes ou des colorants et/ou pigments pour des systèmes optiques et lasers. L'immobilisation de ces molécules peut être physique *via* l'encapsulation des particules dans le réseau formant le "gel", chimique *via* l'utilisation de précurseurs comprenant au moins un groupement latéral organique, ou *via* le greffage de molécules organiques et/ou inorganiques par une liaison covalente à la surface du réseau.

Il s'agit d'un procédé de synthèse basé sur des réactions chimiques simples permettant la transition de précurseurs en solution, appelé "sol" vers un matériau sous forme de "gel". Les produits issus de synthèses sol-gel se présentent sous différentes formes telles que des poudres, des fibres, des films ou encore des monolithes. Les applications de ce type de synthèse sont nombreuses et couvrent de nombreux domaines industriels comme l'optique, l'électronique, la cosmétique, le médical, l'aéronautique et l'automobile. Les plus courantes sont les revêtements et films minces utilisés pour protéger des verres ou des matériaux métalliques. Ces couches minces permettent, par exemple, de réaliser des revêtements transparents avec des propriétés anticorrosion pour des pièces métalliques, des revêtements "autonettoyants" comportant des photocatalyseurs, des films antireflets

et anti-abrasion sur les verres de lunettes, des dispositifs électrochromes comme certains rétroviseurs, etc. Selon la nature des matériaux utilisés et l'application visée, la déposition de la couche mince peut être réalisée par "trempage-tirage" (dip-coating), par enduction centrifuge (spin-coating), par enduction laminaire (roll-coating) ou par pulvérisation également appelée aérosol-gel (spray-coating) (figure 41). Les monolithes (ou blocs) sont quant à eux principalement utilisés pour fabriquer des lentilles, des fibres ou des matériaux semi-conducteurs. La principale application des poudres est la formulation de crèmes solaires pour la protection contre les ultra-violets. Elles sont également utilisées dans la formulation de certains herbicides. De plus, certaines pierres précieuses naturelles comme les opales sont également formées de particules de silice "collées" entre elles par un gel silicone de plus faible densité tous deux issus de synthèses sol-gel (Iler, 1979 et Sanders, 1985 cités par Brinker et Scherer, 1990, page 97).

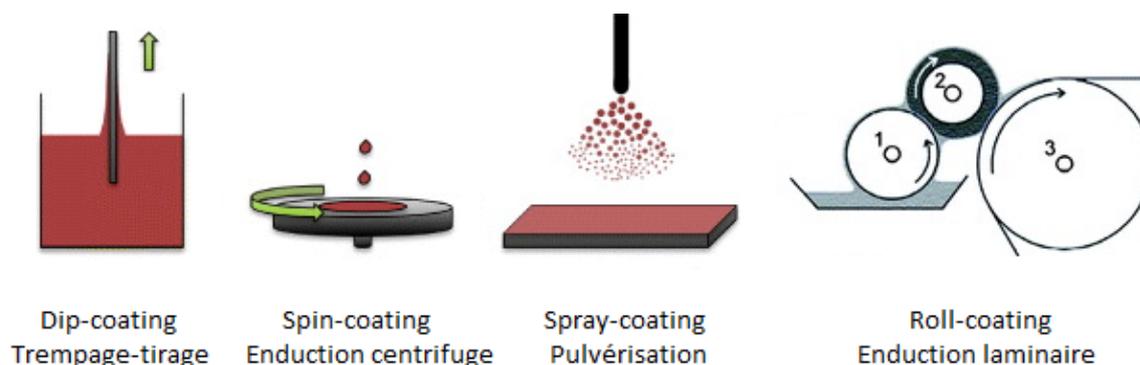


Figure 41 – Les différentes méthodes de déposition des couches minces par voie sol-gel : trempage-tirage, enduction centrifuge, pulvérisation (Faure *et al.*, 2013) et enduction laminaire (Raut *et al.*, 2011).

De nombreux produits de grade industriel sont aujourd'hui commercialisés sous forme d'oligomères. Les plus courants sont le polydiméthoxysiloxane ou le polydiéthoxysiloxane $([(O - CH_3)_3 - Si - (-O - Si(O - R)2 -)_n - O - Si - (O - CH_3)_3])$ avec $R = -CH_3$ ou $-CH_2 - CH_3$. Leur réactivité étant importante, la maîtrise des conditions de stockage permet de limiter leur vieillissement prématuré. D'autres prépolymères comme les silsesquioxanes ($RSiO_{3/2}$ avec R un alkyle ou un groupement organo-fonctionnel) sont fréquemment utilisés. Ils sont ininflammables et présentent des tenues mécaniques et thermiques améliorées, ce qui en fait de très bons additifs pour les matrices polymères.

Les procédés sol-gel présentent de nombreux avantages et sont principalement utilisés pour des applications à forte valeur ajoutée. En effet, les coûts des précurseurs alcoxydes utilisés sont très élevés, les procédés sont longs (et donc coûteux) et nécessitent

une maîtrise de tous les paramètres expérimentaux pour permettre une bonne reproductibilité des résultats.

1 Les notions générales et définitions

Sol-gel est l'abréviation de "solution-gélification". Le "sol" correspond à une dispersion stable de particules colloïdales solides de quelques nanomètres de diamètre (1-100 nm) formées d'oligomères, plus ou moins enchevêtrés et denses, partiellement dissous dans un liquide. Il est obtenu à partir de précurseurs ou monomères en solution, préalablement hydrolysés, ayant réagi entre eux (*via* des réactions de condensation) pour progressivement se polymériser en nanoparticules de "sol" (figure 42). Ces particules solides doivent être suffisamment petites pour rester en suspension et sont soumises à des interactions de type Van-der-Waals. Progressivement, la polycondensation conduit à la formation de chaînes polymères de plus en plus longues (dont la taille moyenne dépasse le micromètre) et réticulées qui s'organisent entre elles pour former des amas. La viscosité du milieu augmente. Il se forme alors un réseau tridimensionnel interconnecté, thermodynamiquement stable et de haute viscosité (rigide et non fluide) formé par des liaisons chimiques fortes responsables de la bonne tenue mécanique du matériau qui est appelé "gel". Ce "gel" est amorphe et composé d'un grand nombre de pores submicrométriques contenant une quantité importante de liquides interstitiels composés de solvant, de monomères n'ayant pas réagi et de petites chaînes polymères (Buckley et Greenblatt, 1994). Il peut être vieilli plus ou moins longtemps. Il continue sa croissance en réagissant avec les chaînes polymères plus petites susceptibles de diffuser entre ses chaînes jusqu'à leur consommation totale ou leur blocage au sein du réseau et devient alors de plus en plus réticulé et de plus en plus dense. Les solvants, monomères et macromolécules diffusent de plus en plus difficilement au travers des pores au fur et à mesure des réactions. Le matériau peut également en partie se dépolymériser et se repolymériser, ce qui conduit à la formation d'un réseau plus dense et plus stable. Ce phénomène s'appelle le mûrissement, il est en général accompagné d'un rétrécissement du matériau, lié à sa densification et responsable de l'expulsion d'une partie du solvant, appelé transformation de phase ou "synérèse". Outre la synérèse, il est en général nécessaire d'extraire le (ou les) solvant(s) interstitiel(s) par séchage. Ainsi, Iler résume la polymérisation sol-gel en trois étapes, *i.e.* (i) la polymérisation des monomères pour former des particules, (ii) le grossissement de ces particules, et (iii) la réticulation entre les particules pour former des chaînes qui forment un réseau qui s'étend au travers du milieu liquide qui s'épaissit en un "gel" (Iler, 1979).

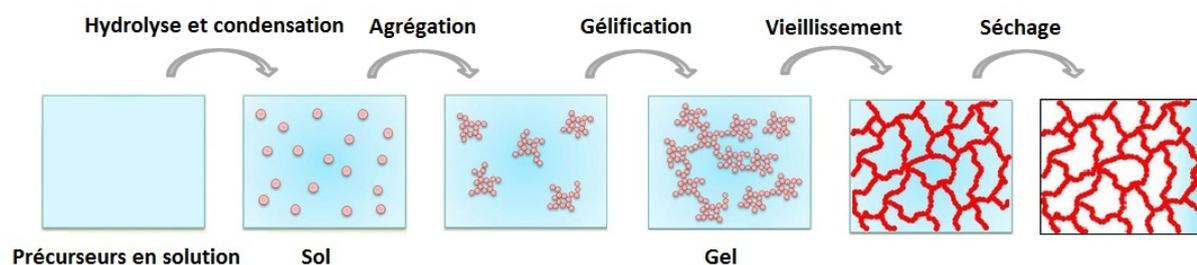


Figure 42 – Les principales étapes du procédé sol-gel (Ghibaudi, 2012).

Le temps que met le sol pour se transformer en “gel” est appelé temps de gélification, transition sol-gel ou point de “gel”. Il correspond à la conversion de la solution en un amas polymère de viscosité infinie. Ce processus irréversible (Ponton *et al.*, 2002) correspond au moment où les réactions d’hydrolyse et de condensation sont suffisamment avancées pour obtenir un amas polymère (appelé “fraction gel”) de la taille du contenant réactionnel.

La transition sol-gel dépend de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la température, le pH, la composition du milieu (solvant, précurseurs ...) ou le séchage. Il est nécessaire de maîtriser ces différents paramètres, déterminant les mécanismes et cinétiques de réaction et donc les propriétés finales du matériau.

2 La polymérisation par voie sol-gel

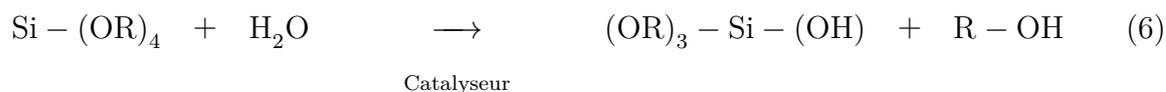
2.1 Les réactions d’hydrolyse et de condensation

Les précurseurs utilisés dans les procédés sol-gel sont classiquement des alcoolates (ou alcoxydes) $M(OR)_n$ dans lesquels l’atome métallique (aluminium, titane, étain ou zirconium par exemple) ou métalloïde (silicium) M est entouré de groupements alcoxydes $O-R$ où R est un groupement alkyle C_nH_{2n+1} . L’obtention d’un “gel” se déroule en deux étapes, *i.e.* (i) l’hydrolyse du précurseur ; et (ii) la condensation aussi appelée polymérisation. Ces deux étapes se déroulent en même temps et leurs cinétiques dépendent des conditions de préparation des “gels”. Les durées des réactions varient de quelques secondes à plusieurs jours. Elles conduisent à la formation d’espèces de plus en plus condensées qui forment des particules de silice colloïdale, le “sol”, qui, après une période de vieillissement, mûrit pour donner le “gel”. Ce sont les cinétiques de ces réactions qui vont, en grande partie, déterminer la croissance des amas polymères et donc les caractéristiques du “gel”

ou réseau tridimensionnel obtenu. Il est ainsi nécessaire de tenir compte des paramètres de synthèse et d'utiliser des catalyseurs ou inhibiteurs appropriés pour obtenir des matériaux aux caractéristiques maîtrisées. La morphologie des gels varie en fonction des paramètres de synthèse. Les liaisons structurales du matériau restent cependant inchangées (Musgo *et al.*, 2009).

2.1.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse est l'étape d'initiation d'une synthèse sol-gel. Elle correspond à la réaction entre une molécule d'eau et un alcoolate menant à la substitution des groupements alkyles C_nH_{2n+1} de alcoxy silane par des groupements hydroxyles -OH pour former un silanol (réaction 6). Elle correspond donc à la substitution de la fonction alcoxy en hydroxyle M-OH plus réactive avec libération d'une molécule d'alcool R-OH.



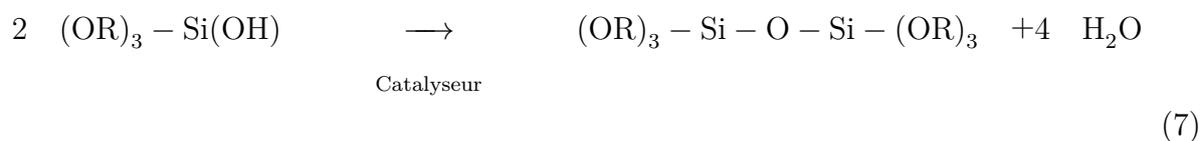
Sa réaction inverse est l'estérification du silanol en alcokysilane. L'utilisation de catalyseurs permet de rendre l'hydrolyse plus complète et de l'accélérer.

2.1.2 La condensation

La condensation est l'étape de propagation ou de polymérisation, elle correspond à la formation et à la croissance des chaînes polymères. Elle nécessite l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Deux réactions de condensation sont observées.

La condensation par oxolation

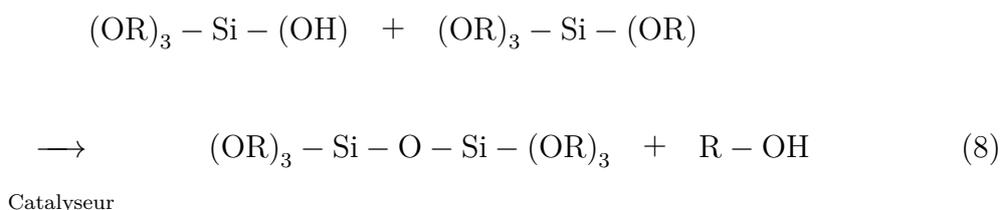
Lors de la condensation par oxolation, les groupements hydroxyles des silanols étant plus nucléophiles que les groupements alcoxy -OR, réagissent entre eux par substitution nucléophile pour former de longues chaînes constituées d'enchaînements d'atomes de silicium Si-O-Si (appelées polysiloxanes) *via* des ponts oxo -O- plus ou moins réticulées en libérant des molécules d'eau (réaction 7) (Hench et West, 1990).



Sa réaction inverse est l'hydrolyse du pont siloxane en deux silanols.

La condensation par alcoxylation

La condensation peut également s'effectuer par alcoxylation ou condensation alcoolique. Elle s'effectue entre un groupement alcoxy -OR et un groupement hydroxyle -OH. Elle entraîne la libération d'un alcool R-OH (réaction 8).



Sa réaction inverse est l'alcoololyse du pont siloxane en un silanol et un alcokysilane.

Le type de condensation favorisée dépend du rapport molaire H₂O/précurseurs (figure 43).

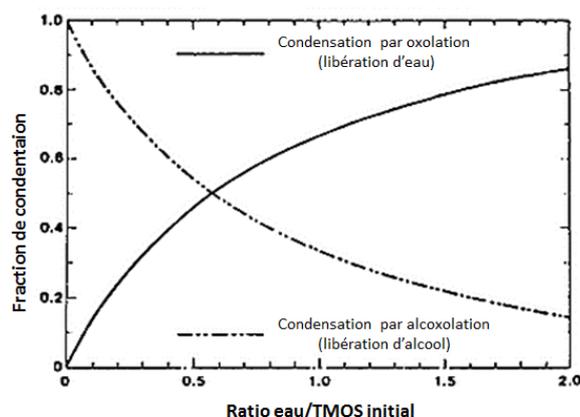
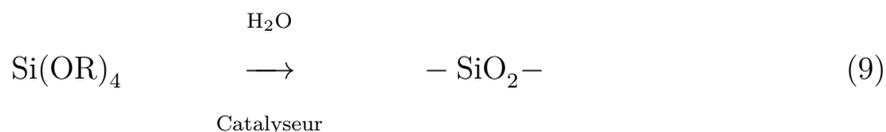


Figure 43 – Le taux de condensation avec libération d'eau et d'alcool en fonction du rapport molaire H₂O/précurseurs dans le cas du tétraméthylorthosilicate (TMOS) ((Brinker et Scherer, 1990), page 156).

Ainsi, les réactions successives d'hydrolyse et de condensation des précurseurs inorganiques en un réseau très réticulé peuvent être résumées par la réaction (non équilibrée) 9.



Les silanes tétrafonctionnels peuvent être présents sous 15 formes différentes en fonction des substituants -OR, -OH ou -O-Si (figure 44). Leurs réactivités varient donc au cours de la synthèse. Il est donc difficile de connaître et prédire le comportement à l'état moléculaire de ce type de système. Les cinétiques et mécanismes de réactions ont cependant été largement étudiés par de nombreuses techniques (telles que la chromatographie, la spectroscopie Raman, la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire ou RMN, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR ...) et modélisées dans la littérature.

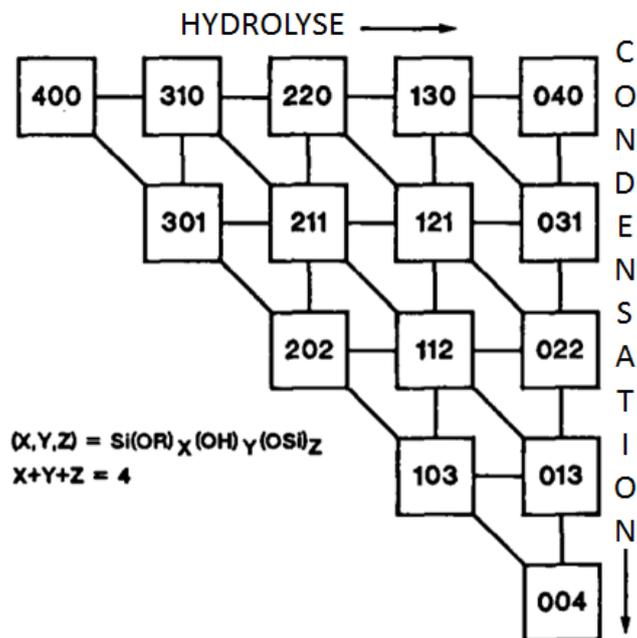


Figure 44 – Les 15 formes différentes des silanes en fonction de la spéciation chimique (Kay et Assink, 1986 et Assink et Kay, 1988 cités dans Brinker, 1988)

2.2 L'influence du précurseur

Il existe de nombreux précurseurs différenciés en fonction du nombre et du type de groupements fonctionnels liés à l'atome de silicium (Wang et Bierwagen, 2009). Pour réduire la fonctionnalité et/ou produire des matériaux hybrides minéral/organique aux propriétés spécifiques, il est également possible d'utiliser, dans les synthèses sol-gel, des précurseurs mixtes appelés organo-alcoxysilanes $R'_{4-x}Si(OR)_x$ où R' représente un substituant non hydrolysable. Les matériaux obtenus sont alors couramment appelés ORMOSIL (ORganically MOdified SILicates). Divers groupements fonctionnels organiques peuvent être utilisés (table 5).

Les cinétiques de l'hydrolyse et de la condensation des silanes dépendent du nombre et du type des groupements organiques fonctionnels portés par l'atome de silicium. Ainsi, les précurseurs trifonctionnels ont une vitesse d'hydrolyse plus grande que les précurseurs tétrafonctionnels liée à leur nombre de groupements fonctionnels moins important. Cependant, la polycondensation est entravée par la diminution du nombre de groupements fonctionnels qui limite l'organisation des monomères en réseau par un effet de masquage des groupements réactifs. La réticulation est plus rapide mais incomplète. Tan et Rankin (2006) ont montré que la plus faible vitesse de gélification des précurseurs tétrafonctionnels est liée à leur conformation dite "en cage" en solution.

La différence de longueur de la chaîne des groupements fonctionnels organiques modifie également leurs vitesses d'hydrolyse et de condensation par une action électronique et/ou stérique (table 6). En effet, plus la chaîne du groupement alcoxy est longue, plus lentes sont les réactions. Celles-ci sont encore davantage ralenties par la présence et la taille des ramifications (Aelion *et al.*, 1950). Par exemple, l'hydrolyse des groupements éthoxy est environ 5 fois plus lente que celle de groupements méthoxy (Artaki *et al.*, 1986b et Osterholtz et Pohl, 1992 cités dans Gerdes *et al.*, 2005). De même, dans le cas d'un alkyltrialcoxysilane, les vitesses d'hydrolyse et de condensation des groupements alcoxy diminuent avec la taille du groupement alkyle, la présence de ramification et/ou de groupements aromatiques (Voronkov *et al.*, 1978 dans Brinker et Scherer, 1990, pages 119-121). Ainsi, dans le cas du propyltriéthoxysilane ou de l'iso-butyltriéthoxysilane l'hydrolyse est complète en moins d'une heure alors que les isomères d'octyltriéthoxysilanes, ayant des groupements alkyles avec un fort encombrement stérique, nécessitent plus d'une semaine pour être totalement hydrolysés (Oehmichen *et al.*, 2008).

Table 5 – Les noms et structures chimiques de différents précurseurs alcoxy-silanes fréquemment utilisés dans les revêtements de protection synthétisés par voie sol-gel (Wang et Bierwagen, 2009)

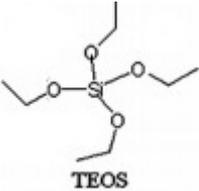
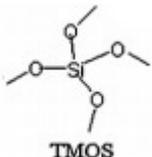
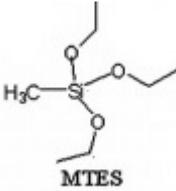
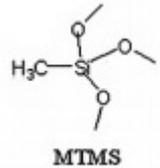
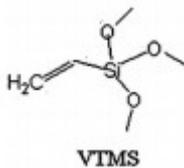
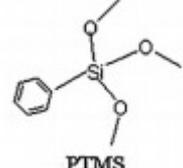
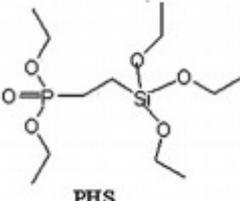
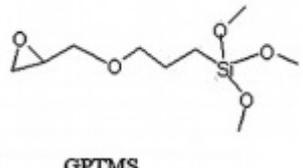
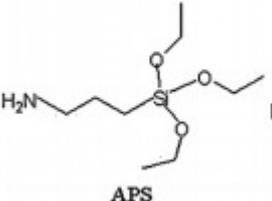
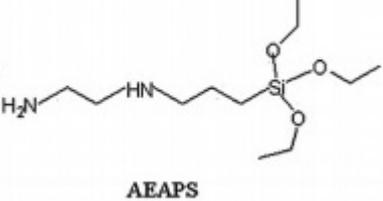
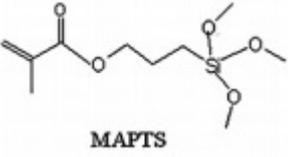
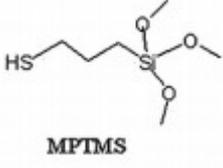
	Structure et abréviation			
Alkyles	<p>Orthosilicate de tétraéthyle</p>  <p>TEOS</p>	<p>Orthosilicate de tétraméthyle</p>  <p>TMOS</p>	<p>Triéthoxy méthylsilane</p>  <p>MTES</p>	<p>Triméthoxy méthylsilane</p>  <p>MTMS</p>
Insaturés et Phényles	<p>Vinyltriméthoxysilane</p>  <p>VTMS</p>		<p>Phényltriméthoxysilane</p>  <p>PTMS</p>	
Phosphonates Époxy	<p>(Diéthylphosphonatoéthyl) triéthoxysilane</p>  <p>PHS</p>		<p>3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane</p>  <p>GPTMS</p>	
Amines	<p>3-aminopropyl triméthoxysilane</p>  <p>APS</p>		<p>(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane</p>  <p>AEAPS</p>	
Acryliques et Mercaptos	<p>γ-Méthacryloxypropyltriméthoxysilane</p>  <p>MAPTS</p>		<p>γ-Mercaptopropyltriméthoxysilane</p>  <p>MPMS</p>	
Sulfides	<p>bis-(3-(triéthoxysilyl)-propyl) tétrasulfide</p>  <p>BTSTS</p>			

Table 6 – L’effet de la longueur de chaîne sur la constante d’hydrolyse k ($10^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [\text{H}^+]^{-1}$) en milieu acide de différents alcoxyéthoxysilanes à 20°C (Aelion *et al.*, 1950 dans Brinker et Scherer, 1990, page 121).

R	Si $-(OR)_4$	$Si - (OR)_3$ $-(OC_2H_5)$	$Si - (OR)_2$ $-(OC_2H_5)_2$	$Si - (OR)$ $-(OC_2H_5)_3$
C_2H_5	5,1	-	-	-
C_4H_9	1,9	-	-	-
C_6H_{13}	0,83	1,1	5,0	5,0
$(CH)_3CH(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2$	0,30	-	-	-
$(CH)_3CH(CH_3)CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \end{matrix}$ $(CH)_3 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \end{matrix}$	-	-	0,15	-
$(CH)_3(CH_2)_5 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \end{matrix}$ $(CH)_3 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \end{matrix}$	-	-	0,095	-
$(CH)_3CH(CH_3)CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \end{matrix}$ $(CH)_3CH(CH_3)CH_2 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown \end{matrix}$	0,03	-	0,038	-

Les temps de polymérisation et donc la qualité du “gel” et sa densité sont impactés par la longueur de chaîne et l’encombrement des groupements alcoxy réactifs et des chaînes alkyles voisines. En outre, la présence de groupements éthylènes ou amines, diminue la réactivité des précurseurs et le temps de gélification.

Dans les synthèses pour lesquelles aucune fonctionnalité particulière n’est recherchée, les principaux précurseurs utilisés sont l’orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et le triéthoxyméthylsilane (MTES). Lorsque la longueur de chaîne est plus importante, comme pour l’orthosilicate de tétrapropyle (TPOS) ou l’orthosilicate de tétrabutyle (TBOS), les vitesses d’hydrolyse sont beaucoup trop lentes et la réticulation est trop faible (Wu *et al.*, 2009c). À l’inverse, l’orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et le triméthoxyméthylsilane (MTMS) ayant des chaînes très courtes sont beaucoup plus sensibles à l’hydrolyse. Ils sont généralement trop réactifs et vieillissent mal. Le TEOS et le MTES leur sont donc souvent préférés.

Le mélange de différents précurseurs permet l’obtention d’un réseau dense et solide (Viaud-Massuard *et al.*, 2013, Salmanipour et Hooshmand, 2014, Celichowski *et al.*, 2003, Shin *et al.*, 2013 ...). De tels mélanges modifient la formation du réseau inorganique et permettent l’obtention de polymères hybrides de faible porosité (Bône, 2013). Ainsi, Butler *et al.* ont montré que l’utilisation de précurseurs possédant des groupements or-

ganiques, comme le MTES, permet d'immobiliser plus efficacement les molécules piégées ou encapsulées et de diminuer leur exsudation (Butler *et al.*, 1998). Selon eux, la nature hydrophobe des organosilanes induit la diminution de la taille des pores. De plus, les groupements $-CH_3$ en surface des pores créent des obstacles stériques inhibant la migration des molécules piégées. Selon Bone (2013), plus la fonctionnalité est élevée (plus le nombre de groupements éthoxy est proche de 4), meilleures sont les propriétés mécaniques mais plus la porosité est importante (figure 45). Inversement, plus la fonctionnalité est faible, plus la porosité et les propriétés mécaniques sont faibles. L'amélioration des propriétés mécaniques se fait au détriment de la stabilité du réseau tridimensionnel. Pour de nombreux matériaux, une fonctionnalité moyenne comprise entre 2,5 et 3,5 permet d'obtenir le meilleur compromis. Il est également possible d'ajouter des précurseurs monofonctionnels, cependant leur proportion ne doit pas excéder 5 % de la masse totale des silanes. De plus, les précurseurs, présentant un ou plusieurs groupement(s) non fonctionnel(s), permettent de fonctionnaliser les "gels" synthétisés pour apporter des propriétés optiques ou de mouillabilité, par exemple (Sheen *et al.*, 2009).

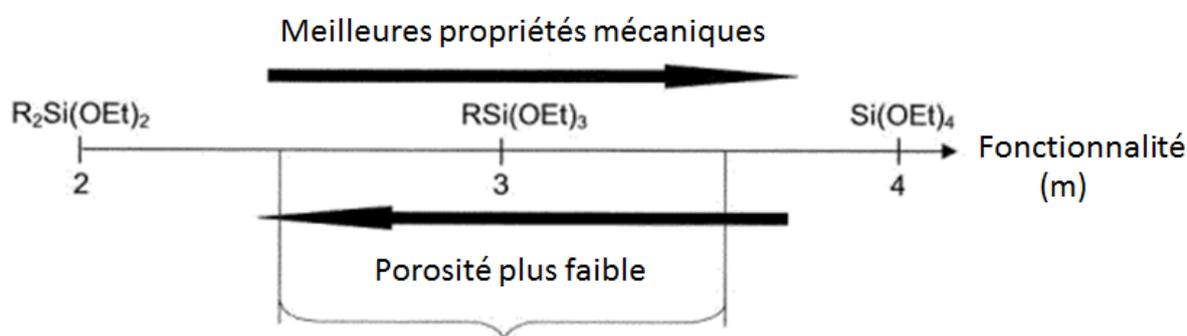


Figure 45 – L'influence de la fonctionnalité des précurseurs utilisés sur les caractéristiques du réseau sol-gel (Bône, 2013).

Quel que soit le (ou les) précurseur(s) utilisé(s), la concentration joue un rôle important dans la cinétique de formation du "gel" et donc sur sa qualité. En effet, elle influence relativement peu la réaction d'hydrolyse mais lors de la condensation, plus elle est élevée, plus les molécules susceptibles de réagir ensemble sont proches les unes des autres et plus la polymérisation s'effectue rapidement.

2.3 L'influence du solvant

2.3.1 La polymérisation sol-gel en milieu anhydre

Les précurseurs alcoolates ($M(OR)_n$) sont très stables et ne sont pas ou peu miscibles dans l'eau. Ils sont donc généralement mélangés dans un solvant miscible avec l'eau et avec le catalyseur utilisé pour favoriser l'hydrolyse.

De nombreux solvants peuvent être utilisés. Le choix du solvant, influence, comme le pH ou la température, la structure du "gel" obtenu. Artaki *et al.* ont montré que la force des liaisons hydrogène et la polarité du solvant déterminent les mécanismes de réactions. Ils ont étudié l'influence de différents solvants (le méthanol, le formamide, un mélange de diméthyle et de formamide, l'acétonitrile et le dioxane) sur l'obtention des "gels" par analyse de spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage (MEB) (Artaki *et al.*, 1986b). Les solvants polaires et protiques (susceptibles de donner un ion H^+) tels que le formamide, l'eau et le méthanol forment des liaisons hydrogène avec les silanols nucléophiles déprotonés. En catalyse acide, ils présentent donc des temps de gel courts (6 heures dans les conditions de l'étude) et conduisent à la formation de structures ramifiées à larges pores liées à la protection des sites réactifs par un réseau dense de liaisons hydrogène. De même, en catalyse basique, ils retardent la condensation. À l'inverse, les solvants apolaires et aprotiques comme le dioxane diminuent la réactivité des intermédiaires réactionnels par protonation en catalyse acide et présentent des temps de gels beaucoup plus longs (41 heures). De plus, la réactivité est principalement diminuée en surface des amas et non au cœur de la structure ce qui favorise l'obtention de particules beaucoup plus denses. L'utilisation d'un co-solvant permet également de faciliter l'hydrolyse de silanes contenant des groupements organiques avec un fort encombrement stérique. Ces solvants participent cependant plus ou moins aux réactions d'estérification et de dépolymérisation. Ainsi les solvants aprotiques ne participent pas aux réactions inverses par manque de protons électrophiles (Brinker et Scherer, 1990, pages 127-128 et 143-144). Un autre point à prendre en considération est l'inhibition possible du catalyseur par le solvant. Ainsi, le formamide ayant une constante diélectrique et un moment dipolaire plus importants que le méthanol, crée des liaisons hydrogène avec les protons et les hydroxydes plus fortes d'où l'inhibition de l'activité catalytique des acides et des bases (Orcel et Hench, 1986). Pour un rapport molaire H_2O /précurseurs constant, plus le rapport molaire solvant/silane est élevé, plus la vitesse d'hydrolyse est importante. Cependant, cela dilue également le système et diminue les vitesses de condensation et polymérisation (Estella *et al.*, 2007). En outre, l'utilisation d'un co-solvant de forte viscosité limite la diffusion des espèces dans

le milieu et donc les réorganisations (Artaki *et al.*, 1986a cité dans Brinker et Scherer, 1990, page 129).

La famille des alcools est la plus couramment utilisée. Celui correspondant au groupement fonctionnel alcoxy -OR est préférentiellement utilisé pour éviter toute interaction ou réaction indésirable susceptible de modifier les propriétés du “gel”. De même, Mine *et al.* ont montré que dans le cas du TEOS, la stabilité des particules obtenues diminue avec l’augmentation de la longueur de la chaîne carbonée (Mine *et al.*, 2005).

Il est également possible d’effectuer la synthèse en milieu aqueux, sans solvant, même si l’hydrolyse doit être réalisée au préalable pour solubiliser les précurseurs qui réagissent très lentement avec l’eau. De plus, à partir d’un mélange d’eau et de précurseurs alcoxydes, la libération de l’alcool lors de l’hydrolyse contribue à la solubilisation des monomères et à l’homogénéisation du milieu (Hench et West, 1990 ; Avnir et Kaufman, 1987 ; Brinker et Scherer, 1990, page 127). De plus, l’alcool peut également participer à l’estérification du silanol en alcoxysilane (réaction inverse de l’hydrolyse) et à l’alcoolse du pont siloxane en un groupement alcoxysilane et un groupement silanol (réaction inverse de la condensation alcoolique (Nabavi *et al.*, 1990)).

Il est ainsi nécessaire de prendre en compte, lors de la sélection du solvant, les contraintes de procédés telles que le séchage, l’évaporation de solvant, l’application de “gel” ou les contraintes environnementales et toxicologiques.

L’influence du rapport molaire H_2O /précurseurs

Pour tout pH, la vitesse d’hydrolyse augmente avec la dilution et donc avec la quantité d’eau. Elle est plus rapide en milieu aqueux qu’en milieu solvant. Dans la littérature, le rapport molaire H_2O /précurseurs varie de 0,5 à plus de 50. Dans le cas du TEOS, qui est un précurseur tétrafonctionnel, un rapport molaire H_2O /précurseurs supérieur à 4 favorise la condensation complète des monomères en un temps réduit (Buckley et Greenblatt, 1994). Brunet a réalisé l’étude de son influence sur les vitesses de réactions par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN). Il a montré qu’à pH 3, l’hydrolyse s’effectue difficilement et de façon incomplète pour une valeur inférieure à 0,5. Lorsque le rapport molaire atteint 1, l’hydrolyse reste incomplète bien que quelques précurseurs soient entièrement hydrolysés. En revanche, lorsque la concentration d’eau est

importante, l'hydrolyse est rapide et complète. La condensation, quant à elle, devient alors plus lente suite aux phénomènes de dilutions diminuant la probabilité de rencontre des précurseurs hydrolysés réactifs ce qui conduit à la formation de structures fortement réticulées (Brunet *et al.*, 1994 ; Livage et Sanchez, 1992). Klein a également montré que la concentration en eau a une forte influence sur la structure formée. Ainsi, pour un rapport molaire H_2O /précurseurs inférieur à 2, la structure obtenue est principalement linéaire et peu réticulée alors qu'une valeur supérieure à 2, conduit à une structure beaucoup plus dense et ramifiée (Keefer, 1986). De même, Butler *et al.* ont montré que plus le rapport molaire H_2O /précurseurs est important, plus la structure est dense (moins il y a de groupements non hydrolysés et donc non condensables dans la structure) et moins les molécules piégées ou encapsulées ne s'exsudent (Butler *et al.*, 1998).

Il est nécessaire d'adapter le rapport molaire H_2O /précurseurs en fonction de la structure que l'on souhaite obtenir. Outre leur co-miscibilité, l'utilisation de solvants permet également de contrôler les concentrations en eau et en silanes et donc les cinétiques d'hydrolyse et de condensation. L'utilisation de solvants volatils permet également d'accélérer les temps de séchage. Le solvant utilisé (et ses caractéristiques intrinsèques) doit être choisi en fonction de la structure finale du "gel" souhaitée. Sakka a montré ainsi que l'hydrolyse du TEOS réalisée avec un rapport molaire compris entre 1 et 2 en catalyse acide et milieu ouvert conduit à la formation d'un sol visqueux filable (Sakka, 1984 cité dans Brinker et Scherer, 1990, page 110). Stöber utilise un milieu dilué avec un rapport molaire H_2O /précurseurs compris entre 20 et 50 pour former des nanoparticules solides sphériques monodispersées (Stöber *et al.*, 1968).

De même, les vitesses de condensation et de dépolymérisation-repolymérisation sont beaucoup plus proches lorsque la quantité d'eau augmente, ce qui conduit au modèle généralement admis de la polymérisation sol-gel des silanes en milieu aqueux basé sur la nucléation suivie de la croissance par additions successives de monomères et leur réorganisation (Brinker, 1988). Ainsi, Keefer a montré que plus le rapport molaire H_2O /précurseurs augmente, plus la structure obtenue est lisse et homogène (Klein, 1985).

2.3.2 La polymérisation sol-gel en milieu aqueux

Généralement les matériaux produits en milieu aqueux polymérisent de petites particules sphériques (Brinker et Scherer, 1990, pages 102 et 111). Ainsi Zerda *et al.*, ont travaillé avec un rapport molaire H_2O /précurseurs de 10 pour pouvoir observer la formation de ces particules sphériques (Zerda *et al.*, 1986). Ils ont montré que leur nombre et

leur taille dépendent du pH. En effet, à pH acide, l'hydrolyse des silanes est complétée en quelques minutes. Beaucoup d'acides monosiliciques ou disiliciques susceptibles de jouer le rôle de centres de nucléation sont formés en début de synthèse entraînant la formation d'un grand nombre de particules de petite taille. Au contraire, en pH basique, l'hydrolyse est beaucoup plus lente et la condensation est limitée. En début de synthèse, peu d'acides siliciques sont créés et ceux formés ultérieurement réagissent préférentiellement avec les chaînes polymères existantes. Les particules sont beaucoup moins nombreuses et beaucoup plus grosses qu'à pH acide.

En milieu aqueux, les précurseurs métaloxides sont très réactifs. De plus, l'eau joue à la fois le rôle de ligand et de solvant. En général, les vitesses de dépolymérisation, et donc les réarrangements, sont beaucoup plus élevées en milieu aqueux qu'en milieu solvant, la quantité de molécules d'eau susceptibles d'hydrolyser les ponts siloxanes *via* la réaction inverse étant beaucoup plus importante (équation 7) (Iler, 1979 cité dans Brinker et Scherer, 1990, pages 150-151).

2.4 L'influence du pH

Quel(s) que soi(en)t le (ou les) précurseur(s) utilisé(s), leur réactivité dépend principalement du catalyseur utilisé, c'est à dire du pH du milieu. En effet, la formation des monomères lors de l'hydrolyse influence la réticulation en chaîne des silanes et donc la qualité finale du "gel". De plus, en fonction de l'affinité électronique des groupements fonctionnels portés par l'atome métallique ou métalloïde, l'influence du pH est plus ou moins importante.

2.4.1 La polymérisation à pH neutre

Les mécanismes d'hydrolyse à pH neutre

À pH neutre, l'atome d'oxygène, fortement électronégatif de la molécule d'eau est attiré par l'atome métallique ou métalloïde du précurseur. Un mécanisme réactionnel équilibré conduit au transfert du groupement alkyle R sur la molécule d'eau et à sa substitution par un atome d'hydrogène H. Une molécule d'alcool R-OH est ainsi libérée (figure 46 : l'acidité des silanols dépend des autres substituants liés à l'atome de silicium dans l'ordre suivant : $R < OR < OH < OSi$). L'hydrolyse dans ces conditions étant très lente, des catalyseurs acides ou basiques sont généralement utilisés.

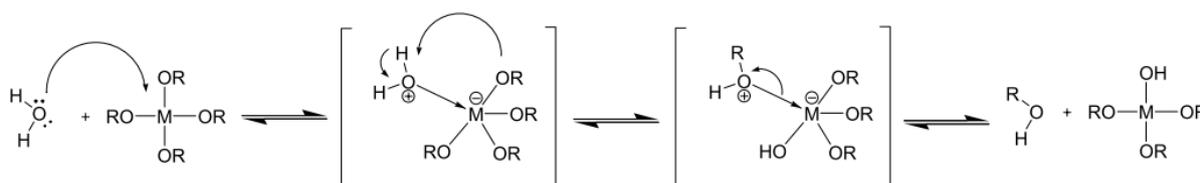


Figure 46 – Les mécanismes d’hydrolyse des précurseurs alcoolates à pH neutre (Collignon, 2008).

Les mécanismes de condensation à pH neutre

À pH neutre, les silanols sont, comme en pH basique, dans un état déprotoné. Ils réagissent donc préférentiellement avec des espèces moins acides et/ou protonées (figure 47). Les mécanismes de réaction sont détaillés en partie 2.3.4 de ce chapitre.

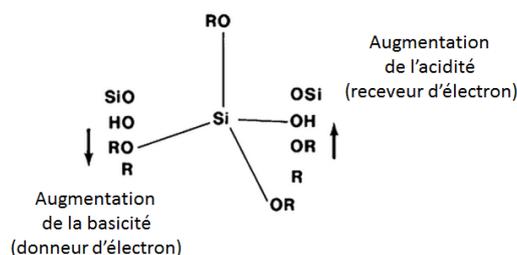


Figure 47 – L’influence des substituants de l’atome de silicium sur l’acidité des précurseurs (Brinker et Scherer, 1990, page 123).

2.4.2 La polymérisation en pH acide

Les mécanismes d’hydrolyse en catalyse acide

En catalyse acide, le proton H^+ est attiré par l’atome d’oxygène très électro-négatif, les groupements -OR ou -OH sont rapidement protonés. Ils captent ainsi un électron de l’atome métallique ou métalloïde pour former une molécule d’alcool R-OH qui peut être libérée. L’atome métallique ou métalloïde attire un atome d’oxygène électro-négatif d’une molécule d’eau, ce qui permet la substitution du groupement alcoxy -OR par un groupement hydroxyle -OH en libérant un proton H^+ . L’étape d’hydrolyse est accélérée par rapport au pH neutre, le transfert de proton entre le groupement substitué -OR et le groupement de substitution -OH n’étant plus nécessaire (figure 48). La stabilité de

l'intermédiaire réactionnel, chargé positivement, diminue lors de la substitution des groupes -OR par les hydroxyles ; ce qui contribue également à la diminution de la vitesse d'hydrolyse (Khaskin, 1952 dans Brinker et Scherer, 1990, page 116).

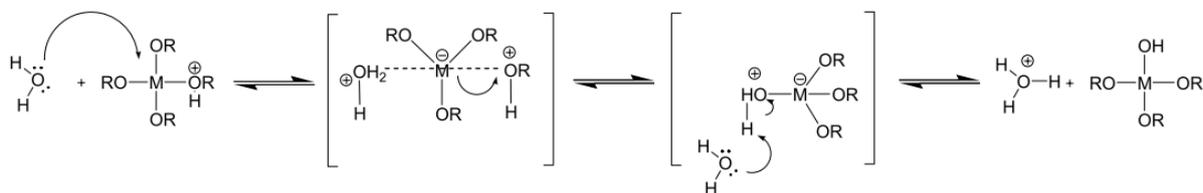


Figure 48 – Les mécanismes d'hydrolyse des précurseurs alcoolates à pH acide (Collignon, 2008).

Les mécanismes de condensation en catalyse acide

Il est généralement admis que la condensation en catalyse acide met en jeu les silanols protonés, ce qui augmente leur électrophilie et les rend plus sensibles à l'attaque nucléophile. Les silanols basiques (peu condensés et réticulés ou ceux en bout de chaîne d'après la figure 47) sont les plus facilement protonés. La condensation est donc principalement favorisée entre des espèces neutres et des silanols monomériques ou en fin de chaîne et ralentie le long des chaînes. En outre, la vitesse de dimérisation, plus faible que celle d'oligomérisation (Brinker et Scherer, 1990, pages 160-174), favorise la formation de longues chaînes polymères linéaires qui réticulent peu puis s'enchevêtrent pour former le "gel" qui est alors qualifié de "gel polymère".

2.4.3 La polymérisation en pH basique

Les mécanismes d'hydrolyse en catalyse basique

En catalyse basique, l'anion hydroxyde, OH^- , attaque l'atome métallique ou métalloïde électropositif du précurseur. Cependant, l'ion hydroxyde étant très réactif, le transfert d'électron vers l'atome métallique ou métalloïde s'effectue beaucoup plus rapidement, ce qui permet la formation de la liaison M-OH et la libération d'un groupement $-\text{OR}^-$, qui forme une molécule d'alcool R-OH en solution. L'hydrolyse est donc accélérée en condition basique (figure 49). Contrairement au mécanisme en milieu acide, l'intermédiaire réactionnel est chargé négativement, sa stabilité est progressivement améliorée et les réactions d'hydrolyses sont de plus en plus rapides. Des précurseurs totalement sub-

stitués sont très rapidement obtenus ce qui entraîne la formation de réseaux denses.

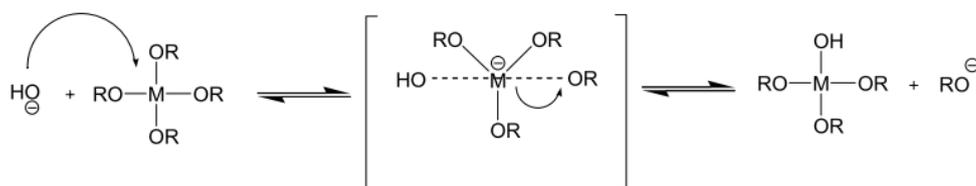
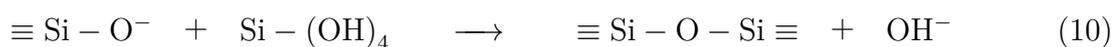


Figure 49 – Les mécanismes d’hydrolyse des précurseurs alcoolates à pH basique (Collignon, 2008).

Les mécanismes de condensation en catalyse basique

Le modèle généralement admis est basé sur les travaux d’Iler (1979). Selon lui, la condensation est basée sur l’attaque d’un silanol nucléophile déprotoné en surface (équation 10). Il favorise les réactions entre les chaînes longues et condensées contenant des silanols acides (figure 47) avec des espèces plus petites. La polymérisation est donc de type “monomère-amas” et se fait par ajout progressif de nouveaux monomères sur les amas polymères. Elle conduit à la formation de particules monodispersées. Les amas polymères sphériques (ou clusters) ainsi obtenus s’agglomèrent et réticulent. Le “gel” précipite et prend en masse. Il est alors appelé “gel colloïdal”.



2.4.4 Les vitesses d’hydrolyse et de condensation en fonction du pH

La schématisation des vitesses de réactions d’hydrolyse, de condensation et de dépolymérisation est présentée en figure 50. Plus la concentration en catalyseur est importante, plus le pH s’éloigne de 7, plus les vitesses d’hydrolyse sont rapides. Au contraire, la réaction de condensation est rapide à pH neutre et sa vitesse diminue en milieu acide ou basique avec un minimum vers pH 2 qui correspond au point isoélectrique de la silice. Les silanols en surface des particules de sol sont protonés à pH plus faible et déprotonés à pH plus élevé. La concentration importante en espèces déprotonées (notamment OH⁻) qui sont très nucléophiles et attaquent les ponts siloxanes en pH basique, favorise la réaction de dépolymérisation qui correspond à l’hydrolyse ou à l’alcoololyse des ponts siloxanes O-Si-O. Cette dépolymérisation est suivie d’une repolymérisation et favorise encore plus

la densification et la stabilisation des amas polymères. En effet, elle s'effectue principalement sur les sites les moins stables, et au cours des dépolymérisations/repolymérisations successives, les configurations les moins stables disparaissent pour former un réseau de plus en plus stable. L'eau étant responsable de l'hydrolyse, ces phénomènes de dépolymérisation sont limités en milieu solvant lorsque le rapport molaire H₂O/précurseurs est faible.

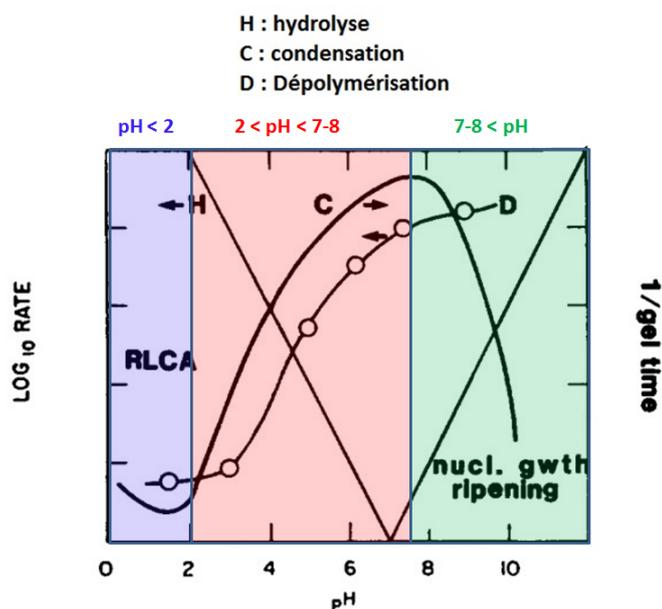


Figure 50 – Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des silanes en fonction du pH (Brinker, 1988, page 213).

Ainsi, trois zones peuvent être délimitées, *i.e.* (i) la première correspond à un pH inférieur à 2, (ii) la seconde à un pH compris entre 2 et 7-8 et (iii) la dernière aux pH basiques.

Pour les pH inférieurs à 2 (zone bleue dans la figure 50), les vitesses de condensation et de dépolymérisation sont toutes les deux faibles alors que la vitesse d'hydrolyse est très importante. Pour des rapports molaires H₂O/précurseurs supérieurs 4, l'hydrolyse des silanes est complète ou presque avant le début des réactions de condensation. La formation des ponts siloxanes par condensation est alors presque irréversible. Le mouvement Brownien des monomères et des chaînes polymères conduit (en fonction de la vitesse de condensation) à la formation de liaisons sans sites préférentiels. La probabilité de contact entre les monomères et les extrémités de chaînes est plus importante. Une légère augmentation des vitesses de condensation est observée lorsque le pH s'écarte de 2,

liée à l'augmentation de la proportion de H^+ en excès entraînant la formation temporaire d'espèces chargées positivement $Si - OH^+$. Ces espèces sont attirées par les atomes de silicium électronégatifs d'où l'accélération de la condensation (Zerda *et al.*, 1986). Les silanols monomériques chargés attaquent quant à eux les silanols les moins acides, c'est-à-dire ceux situés aux extrémités des chaînes (figure 47). La synthèse de réseaux peu denses et réticulés formés de longues chaînes linéaires, qui s'enchevêtrent difficilement à cause des phénomènes de répulsion stérique sans possibilité de restructuration, est alors observée. Lorsque le rapport molaire H_2O /précurseurs est inférieur à 4, la condensation commence avant la fin de l'hydrolyse et s'effectue entre des espèces partiellement hydrolysées. La présence des groupements -OR non hydrolysés diminue la fonctionnalité des silanols, ce qui favorise la formation de réseaux très peu réticulés. Ces conditions permettent d'obtenir des systèmes à haute viscosité pour des mises en œuvre par filage.

En milieu basique (zone verte dans la figure 50), pour des rapports molaires H_2O /précurseurs supérieurs à 4, l'hydrolyse est complète avant le début de la condensation. La dépolymérisation, qui a lieu préférentiellement sur les sites peu réticulés, libère des monomères tout au long de la synthèse. La condensation se déroule principalement entre des espèces de faible acidité (avec des groupements -R et -OR préférentiellement) qui cherchent à être protonées et des espèces très acides (avec des groupements -OSi ou -OH) (figure 47). La condensation s'effectue donc selon un mode monomère-amas et conduit à la formation de structures compactes, stables. Dans ces conditions, la condensation a lieu sans gélification. Les particules formées sont soumises à des forces de répulsion et deviennent stables lorsque leur taille critique est atteinte. Lorsque le rapport molaire H_2O /précurseurs est inférieur à 4, des sites non hydrolysés sont incorporés au réseau, ce qui diminue la probabilité de réticulation et conduit à la formation de structures dites "empoisonnées" uniformément poreuses.

Dans la zone correspondant à un pH intermédiaire, compris entre 2 et 7-8 (zone rouge dans la figure 50), les vitesses de condensation et de dépolymérisation augmentent progressivement avec le pH tandis que l'hydrolyse devient très lente, la vitesse de formation de ponts siloxanes est donc limitée par la vitesse de formation des silanols qui est très lente. À pH neutre, les liaisons s'effectuent principalement entre des monomères dont l'hydrolyse est incomplète. La structure obtenue est peu dense et réticulée (Brinker et Scherer, 1990; Osterholtz et Pohl, 1992; Pope et Mackenzie, 1988). En particulier, pour un rapport molaire H_2O /précurseurs inférieur à 4, la condensation s'effectue principalement entre des espèces partiellement hydrolysées. Dans la gamme de pH concernée, les

vitesses d'hydrolyse entraînent des vitesses de condensation faibles par manque de monomères réactifs. La condensation s'effectue préférentiellement entre des espèces acides et déprotonées et des espèces moins acides et protonées d'où la réaction de type monomère-amas et la formation d'un réseau poreux lié aux sites non hydrolysés incorporés dans le réseau. L'augmentation du rapport molaire H_2O /précurseurs diminue les vitesses de réaction, ce qui conduit à la formation d'un réseau plus compact. Lorsque le pH diminue, les mécanismes de grossissement changent pour devenir de type amas-amas irréversibles d'où la formation de réseaux peu réticulés (Brinker, 1988 ; Cihlar, 1993).

Les caractéristiques du matériau, dont leur forme et par conséquent leur porosité, sont très impactées par le pH de synthèse et donc par la force et la concentration du catalyseur acide ou basique (figure 51). Les matériaux obtenus par un procédé sol-gel en milieu acide sont formés de longues chaînes polymères linéaires enchevêtrées relativement peu réticulées, ce qui entraîne l'obtention de structures denses et microporeuses (pores < 2 nm) avec peu de volume libre. Au contraire, les matériaux obtenus en milieu neutre ou basique sont composés d'amas denses réticulés entre eux, d'où la formation d'un matériau à larges pores ou mésoporeux (2 nm < pores < 50 nm) formé d'agglomérations d'amas (Tan et Rankin, 2006 ; Estella *et al.*, 2007). Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Buckley et Greenblatt qui montrent que les "gels" obtenus en catalyse acide sont transparents et présentent des pores très petits alors que les "gels" obtenus en catalyse basique sont opaques et particuliers, formés d'amas d'environ 10 nm (Ponton *et al.*, 2002 ; Buckley et Greenblatt, 1994).

Brinker résume cette tendance de la façon suivante : "l'hydrolyse en catalyse acide avec un rapport molaire H_2O /précurseurs faible produit des polymères linéaires peu réticulés alors que l'hydrolyse en catalyse basique avec un rapport molaire H_2O /précurseurs élevé produit des particules très réticulées" (Brinker et Scherer, 1990, pages 212-216).

Dans les synthèses sol-gel de dérivés du silicium, d'autres catalyseurs, tels que les fluorures (les fluorures d'hydrogène HF, de potassium KF, de sodium NaF, d'ammonium NH_4F ...), les amines ou certains alcoxydes et oxides sont également très efficaces. Le temps de gel du TEOS en présence de HF est plus de 7 fois plus rapide qu'avec de l'acide chlorhydrique, à concentration identique (Pope et Mackenzie, 1988). Ils sont peu utilisés et posent de nombreux problèmes environnementaux et toxicologiques.

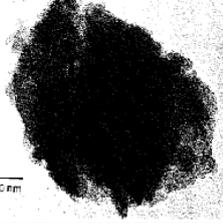
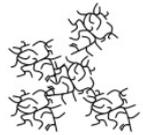
	SOL Loin du point de gélification	SOL A proximité du point de gélification	Point de gélification	Microscopie électronique à transmission
Catalyse acide 	 Polymères linéaires ou ramifiés	 Début d'enchevêtrement des macromolécules linéaires	 Nouvelles ramifications aux jonctions	 50 nm
Catalyse basique 	 Clusters ramifiés	 Croissance et augmentation du nombre de ramifications	 Clusters liés	 50 nm

Figure 51 – L'influence du catalyseur/pH (Kinne et Rei, 2005; Lelong, 2007).

2.4.5 La double catalyse

Plus couramment appelée “two-step process”, la double catalyse correspond à la synthèse du “gel” en deux étapes chimiques et/ou physico-chimiques différentes. Elle est initialement basée sur la catalyse de la première étape de la réaction sol-gel qui est l'hydrolyse puis sur la modification des conditions pour favoriser la condensation ou polymérisation. En effet, plus l'hydrolyse est avancée, plus les réactions de condensation sont rapides (effets stérique et statistique) (Voronkov *et al.*, 1978 dans Brinker et Scherer, 1990, pages 142-143). De plus, dans ces conditions, les vitesses de condensation ne sont plus limitées par les vitesses d'hydrolyse et des matériaux plus denses, avec peu ou pas de groupements non hydrolysés peuvent être préparés. Il est ainsi possible de faire varier le pH (Brinker *et al.*, 1982) ou le rapport molaire H₂O/précurseurs (Brinker et Scherer, 1990, page 203). Ce type de procédé est généralement préféré à une accélération des vitesses de réaction par augmentation de la température, en particulier dans le cas de l'encapsulation ou de l'incorporation de produits thermosensibles (Vaillant *et al.*, 2012). Cependant, cette méthode n'est possible que pour les matériaux peu sensibles au pH.

Ainsi, Wu *et al.* ont préparé des zéolithes à partir de TEOS *via* une première étape d'hydrolyse à pH acide (pH < 2) (Wu *et al.*, 2009c). Une fois le TEOS hydrolysé, l'augmentation du pH vers 11-12 permet de réduire le temps de cristallisation (ou de condensation) et modifie donc la morphologie et les propriétés du matériau final. Ils ont étudié l'influence du pH et de la température d'hydrolyse. Ils ont montré que le pH optimal parmi ceux

testés (0,98 ; 1,29 ; 1,65 et 4,46) pour la formation de structures denses est de 1,65, ce qui correspond au temps de cristallisation le plus faible. Pour les pH plus faibles, les structures sont plus grosses et plus “gonflées” et à pH 4,46, les zéolithes obtenus ne sont pas satisfaisants. L’augmentation de la température d’hydrolyse permet, d’une part, de diminuer le temps de cristallisation et d’autre part, de densifier et d’uniformiser la structure. L’augmentation de la température de cristallisation et la diminution de la quantité d’hydroxydes quant à elles, favorisent l’agglomération et l’augmentation de la taille des zéolithes.

Radin *et al.* ont hydrolysé le TEOS en pH acide (Radin *et al.*, 2009). L’actif est ajouté avant de monter le pH aux alentours de 5,5 pour accélérer la condensation et donc la formation de la membrane. Ils obtiennent de cette façon une membrane avec une taille moyenne de pores comprise entre 2,38 et 2,55 nm.

De même, Boonstra et Bernardes, ont étudié l’influence du temps de l’étape acide sur le temps de gélification du TEOS en étape basique en fonction de la concentration en alcoxydes, de la concentration en catalyseur et de la température dans l’éthanol (figure 52) (Boonstra et Bernardes, 1988). Ils ont montré que le temps de gel réduit (c’est-à-dire à partir de l’ajout du catalyseur basique) est long quand l’étape d’hydrolyse est courte (< 10 minutes). Il présente un minimum aux alentours de 10 minutes d’hydrolyse du TEOS et un maximum vers 20 minutes d’hydrolyse. Il décroît ensuite progressivement entre 20 et 90 minutes d’hydrolyse. Ces temps d’hydrolyse augmentent avec la baisse de température et la dilution du catalyseur. Le temps de gel, lui, augmente lorsque le TEOS est dilué.

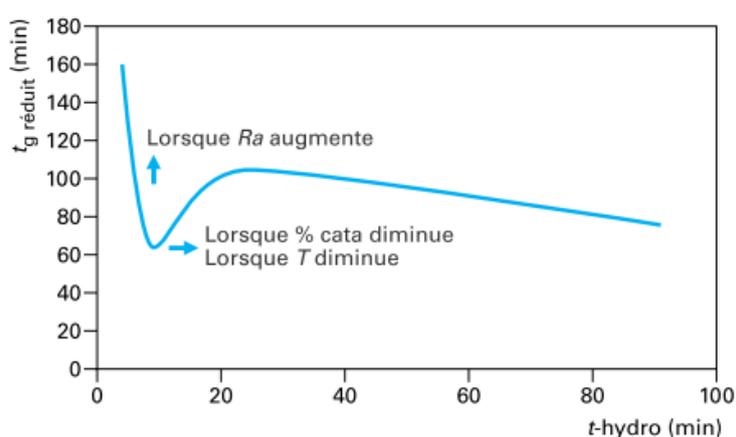


Figure 52 – L’influence de la durée de l’étape acide d’hydrolyse sur le temps de gélification réduit du TEOS (Boonstra et Bernardes, 1988 cité par Phalipou et Kocon, 2004).

Ce type de procédé permet de réduire les temps de synthèse en systèmes très dilués

ou en milieu aqueux.

2.5 L'influence de la température

Comme la majorité des réactions chimiques, les procédés sol-gel suivent la loi d'Arrhenius (plus la température est élevée, plus les vitesses de réaction sont élevées). Elle influence également les étapes de vieillissement et de stockage du "gel".

La taille, en particulier, est dépendante de la température à un pH donné (figure 53). En effet, à pH constant, plus la température augmente plus la solubilité de la silice amorphe est importante et plus la taille des particules stables croît. Ce phénomène se produit principalement en pH basiques pour lesquels la dépendance de la taille limite des particules stables envers la solubilité est particulièrement importante. Le mûrissement d'Ostwald se déroule alors jusqu'à la taille limite de stabilité. La croissance se faisant à partir de la dissolution des petites particules, sa cinétique dépend de la distribution de taille (Brinker et Scherer, 1990, page 106).

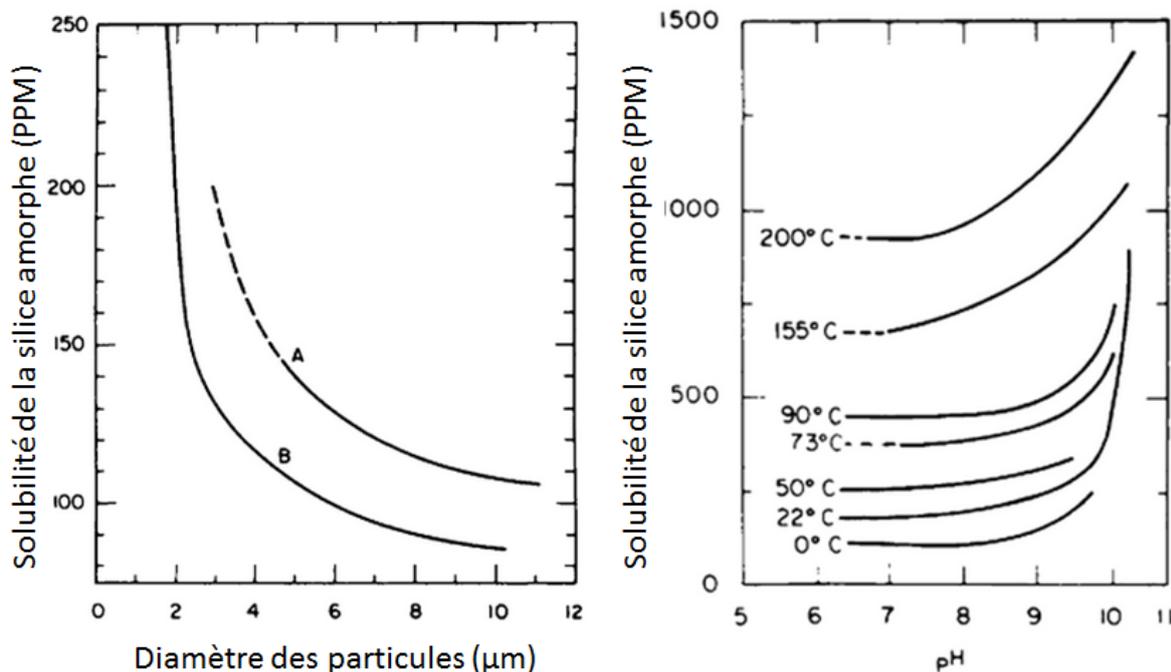


Figure 53 – La relation entre la solubilité de la silice amorphe dans l'eau à 25°C et le diamètre des particules et la solubilité de la silice amorphe en fonction du pH à différentes températures (Brinker et Scherer, 1990, page 105-106).

2.6 L'influence du temps de mûrissement

Durant le mûrissement ou vieillissement du “gel”, divers mécanismes peuvent être observés, *i.e.* la réticulation et densification du réseau par des monomères et oligomères interstitiels n’ayant pas réagi (voir partie 1 de ce chapitre) et la dépolymérisation-repolymérisation du réseau.

La poursuite de la réticulation est liée à la poursuite des réactions d’hydrolyse et de condensation. Elle entraîne la densification du réseau et donc son rétrécissement et éventuellement la connexion entre divers particules ou amas polymères, ce qui conduit à une augmentation de la taille des agrégats.

La dépolymérisation-repolymérisation ou dissolution-reprécipitation qui correspond à l’hydrolyse ou à l’alcoololyse des ponts siloxanes O-Si-O est favorisée à pH basique. Au plus le temps de vieillissement est important, au plus ce processus est observé. Deux mécanismes différents existent. Le premier correspond à la dépolymérisation ou dissolution de la surface des particules qui se repolymérisent à la jonction entre les particules entraînant la formation d’amas agglomérés. Le second est basé sur la dépolymérisation des petites particules qui se repolymérisent sur les grosses, ce qui conduit à une augmentation de la taille moyenne des particules et à la diminution de leur distribution en taille. Les tailles des particules et des agrégats sont augmentées d’où une modification de la taille des pores et donc de la perméabilité et de la surface spécifique du réseau.

Le mûrissement des “gels” est nécessaire pour éviter toute modification de la structure et des propriétés du “gel” lors de son utilisation (Butler *et al.*, 1998). Il est indispensable de maîtriser la durée et les conditions de vieillissement pour contrôler les propriétés du “gel”.

2.7 L'influence du séchage et des post-traitements thermiques

En fin de synthèse, le “gel” obtenu est un milieu biphasé composé du réseau tridimensionnel solide et de solvant interstitiel (occupant la plus grande partie du volume). Il est alors dans un état amorphe et il est nécessaire d’extraire ce liquide pour obtenir un “gel” solide sec et cristallisé. La structure et la densité finales du matériau obtenu dépendent en grande partie des conditions de séchage (figure 54). En effet, lorsqu’il est séché dans des conditions douces, les solvants s’évaporent progressivement par capillarité et le “gel” se durcit lentement en se contractant (il se compacte pour occuper le volume

du solvant évaporé ce qui correspond à environ 80% de son volume initial). Cette perte de volume, associée à la flexibilité des chaînes polysiloxanes, induit la réticulation supplémentaire progressive du réseau *via* la mise en contact des groupements hydroxyles -OH et alcoxy -OR condensables n'ayant pas réagi et étant initialement éloignés (Buckley et Greenblatt, 1994). Cette réticulation supplémentaire entraîne le compactage irréversible du réseau qui devient de plus en plus rigide et une expulsion du liquide interstitiel. Il se forme alors une structure vitreuse dense dont les pores peuvent être réduits voire détruits (porosité comprise entre 0 et 50%) appelée xérogel. Ce type de procédé est utilisé lors de la fabrication de verres et de céramiques. Il faut évaporer le solvant très lentement et de façon contrôlée pour éviter la fissuration et donc la perte des propriétés mécaniques du matériau. Il est possible que des solvants peu volatils et/ou aux tensions de vapeur élevées, des tensioactifs, de diminuer l'aération et/ou la température de séchage.

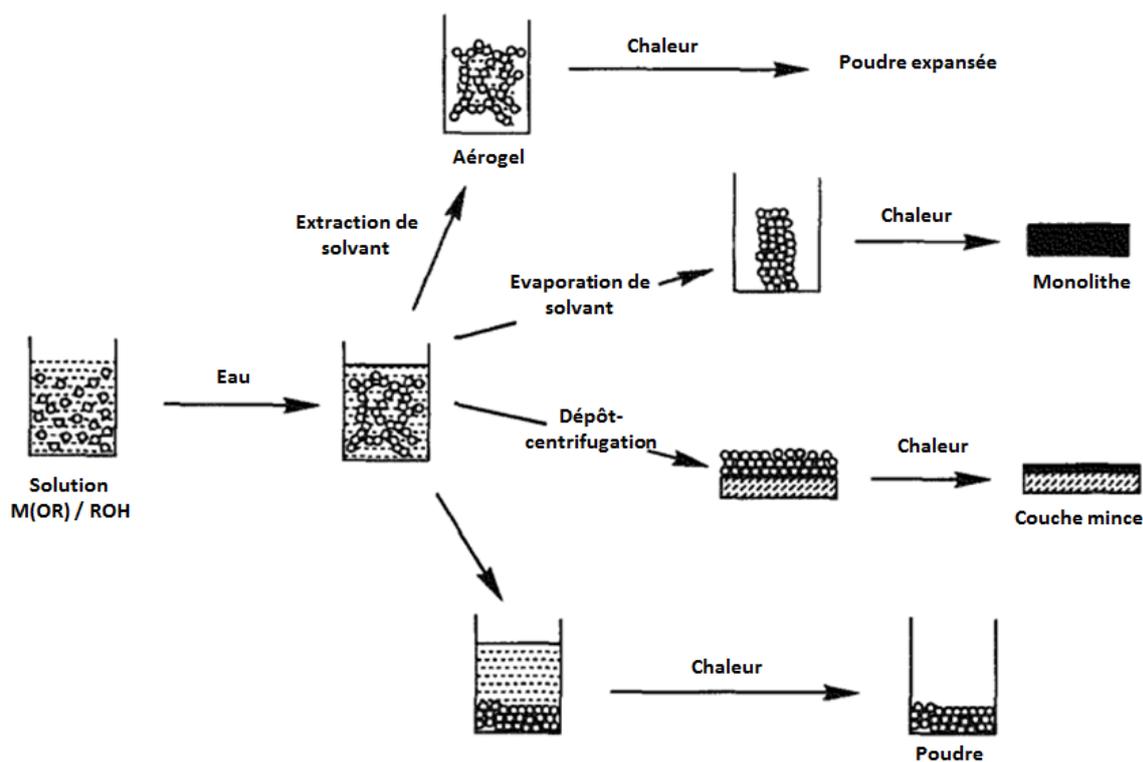


Figure 54 – Les différents types de gels obtenus en fonction du protocole de séchage et des post-traitements thermiques (Hampden-Smith *et al.*, 1992).

Au contraire, lorsque le “gel” est séché dans des conditions supercritiques, l’extraction rapide du solvant entraîne la formation d’un “gel” très peu compact figé “dans l’état”, sans rétrécissement de volume, appelé aérogel. Le matériau obtenu, souvent décrit comme

une fumée figée, est très poreux et présente des propriétés d'isolation très importantes. La porosité d'un aérogel est supérieure à 75 % et peut atteindre 99,88 %. Elle est obtenue par un séchage cryogénique ou supercritique réalisé en autoclave (Goksu *et al.*, 2010). Pour réaliser un aérogel, il est nécessaire que les liaisons qui assurent la cohésion du matériau soient suffisamment fortes pour supporter les contraintes de séchage.

Lors de la réalisation de couches minces, l'application ou le trempage doit se faire dans un milieu peu visqueux. Le recouvrement se fait alors selon les procédés décrits dans l'introduction de ce chapitre (trempage-tirage, centrifugation, enduction laminaire ou pulvérisation) à partir du "sol" ou au début de formation du "gel". Le séchage doux de ce revêtement permet la formation d'un film xérogel. Il est également possible de faire précipiter le "gel" pour obtenir une poudre.

Ainsi, la voie sol-gel permet la fabrication de matériaux très homogènes de grande pureté de formes et aux caractéristiques très variées.

De plus, une fois le matériau séché, il est possible de réaliser un post-traitement thermique supplémentaire pour éliminer toute l'eau et tous solvants résiduels et de densifier la structure (Arduini *et al.*, 2007). La température de traitement doit cependant ne pas être trop élevée pour ne pas altérer les propriétés mécaniques du matériau (Orgaz et Rawson, 1986). En effet, pour des températures inférieures à 100°C, seules les petites molécules absorbées physiquement sont affectées par le traitement thermique. Lorsque les températures sont plus élevées, les groupements alcoxydes résiduels sont hydrolysés et les groupements silanols initialement présents et ceux formés se condensent, ce qui entraîne un rapprochement des chaînes polymères et donc un fort retrait de la structure qui se fissure et se craquelle de façon importante et irréversible.

Un traitement thermique sur ces différentes structures permet d'augmenter leur densification et d'éviter tout mûrissement (dépolymérisation et repolymérisation) ultérieur.

3 L'encapsulation par voie sol-gel

L'encapsulation par voie sol-gel est en plein essor et de plus en plus d'applications sont développées. Les membranes silicones permettent la protection physique et chimique de divers types de principes actifs, *i.e.* des colorants (Ren *et al.*, 2007), des médicaments

(Chen *et al.*, 2013), des enzymes (Matsuura *et al.*, 2012), des bactéries (Fennouh *et al.*, 1999), des retardateurs de flamme (Salaün *et al.*, 2013a; Wang *et al.*, 2012), elles sont largement utilisées dans les formulations cosmétiques (Chen-Yang *et al.*, 2011). En effet, les capsules à base de chaînes polysiloxanes présentent l'avantage d'avoir de très bonnes propriétés mécaniques (Zhang *et al.*, 2009b) et d'être chimiquement et thermiquement stables puisqu'elles sont amorphes et inertes (Ciriminna *et al.*, 2011). De plus, elles sont compatibles avec la plupart des formulations médicales ou pharmaceutiques et elles sont biocompatibles et peu toxiques et ont été approuvées comme ingrédient inactif en pharmacopée par la "Food and Drug Administration" qui est l'autorité nord américaine pour l'enregistrement des aliments et médicaments.

Lors de l'encapsulation d'actifs par voie sol-gel, il est nécessaire de maîtriser la formulation et les conditions expérimentales pour obtenir des matériaux avec les propriétés désirées. Dans un premier temps, il faut sélectionner le (ou les) précurseur(s) adapté(s). Les propriétés chimiques du (ou des) précurseur(s) et de l'actif ainsi que les contraintes environnementales permettent ensuite de choisir le solvant éventuel et le catalyseur. Il faut enfin utiliser un (ou des) tensioactif(s) approprié(s).

Dans les synthèses de nanoparticules de silice ou de microcapsules par voie sol-gel, la gélification n'est pas observée. En effet, lorsque les particules sont suffisamment grosses, les forces de répulsion électrostatique les stabilisent et préviennent la condensation des particules entre elles sans gêner la condensation des monomères en solution à leur surface (Brinker, 1988). Elle s'effectue généralement en milieu aqueux dilué. Kortesuso *et al.* ont également montré qu'en augmentant la quantité d'eau, l'exsudation et le relargage d'actif encapsulé sont diminués malgré une agglomération des particules et donc la formation d'amas (Kortesuso *et al.*, 2002).

Seul le cas de l'encapsulation de principes actifs non miscibles dans l'eau est traité ici. La première étape est la mise en émulsion de "l'huile" dans "l'eau" (émulsion H/E ou O/W). Pour se faire, divers tensioactifs peuvent être utilisés. Selon Ciriminna *et al.*, les tensioactifs ioniques comme le bromure de cétrimonium (CTAB) ou le sodium dodécyl sulfate (SDS) permettent d'obtenir une taille de pores faible (2 à 4 nm) tandis que les tensioactifs non-ioniques comme les Tween® (polysorbates) produisent des pores plus larges (environ 10 nm) et une membrane plus fine (Ciriminna *et al.*, 2011). Il est possible de concevoir des particules ayant une libération progressive ou au contraire des particules peu poreuses ne relarguant pas l'actif. De plus, comme dans la méthode développée

par Rottman *et al.*, les tensioactifs cationiques peuvent être utilisés en tant qu'agent directeur de structure en favorisant la migration par l'attraction électronique des silanols très électronégatifs à l'interface entre les deux phases où ils pourront préférentiellement se condenser pour former la membrane (Rottman *et al.*, 1999 ; Bône, 2013 ; Balguerie et Bone, 2009 ; Gustafsson *et al.*, 2012 ; Chen *et al.*, 2014). Selon Teng *et al.*, la membrane s'épaissit avec la quantité de CTAB dont la présence favorise les réactions d'hydrolyse du TEOS (Teng *et al.*, 2010). Ainsi, en plus de diriger la condensation à l'interface, l'utilisation de tensioactif cationique permet la synthèse d'un réseau dense avec une faible porosité liée à la présence de groupements non hydrolysés. L'exsudation du principe actif est ainsi limitée (Marteaux et Zimmerman, 2010). Nollet *et al.* utilisent également le CTAB pour solubiliser le TEOS, une préhydrolyse n'étant ainsi pas nécessaire (Nollet *et al.*, 2013b). Le tensioactif cationique participe également à la localisation de la nucléation à l'interface.

Cependant d'après Ciriminna *et al.*, l'encapsulation "imperméable" de produits lipophiles par une membrane silicone issue d'un procédé sol-gel est complexe (Ciriminna *et al.*, 2011). En effet, des procédés d'émulsions multiples (H/E/H ou O/W/O) utilisant une grande quantité de tensioactifs et/ou un fort cisaillement ont été développés pour obtenir des gouttelettes suffisamment petites (0,1-3 μm) pour permettre la formation de particules homogènes et éviter la migration du principe actif.

L'une des premières approches pour encapsuler des actifs lipophiles a été développée par Magdassi *et al.* (Magdassi *et al.*, 1999). Elle est basée sur le mélange de l'actif et de l'alcokysilane émulsionné dans une solution d'eau et de tensioactifs. Le catalyseur (acide ou base) est ajouté à la fin de l'émulsion pour permettre la formation des capsules par polycondensation à l'interface avec la phase aqueuse. De nombreux actifs hydrophobes étant solubilisés, au moins partiellement dans le TEOS, le MTES ou le MTMS, de nombreux procédés reposent sur le mélange de l'actif et du ou des précurseurs qui constitue alors la phase organique dispersée (Gosselin *et al.*, 2014 ; Magdassi *et al.*, 1999 ; Yan *et al.*, 2012 ; Lapidot *et al.*, 2001). Cependant, dans ce type de procédés, l'hydrolyse des précurseurs est plus difficilement réalisée et la capsule reste chargée en précurseurs ne participant à la formation de la membrane.

Une alternative est l'utilisation des émulsions de Pickering qui ont été présentées dans le chapitre suivant. Cette approche a été étudiée par Detribats *et al.* lors de l'encapsulation de cires destinées à être relarguées sous une contrainte thermique (Detribats *et al.*, 2009). Elles présentent l'avantage de permettre la maîtrise de la taille des capsules

et de jouer le rôle d'agent de nucléation lors de la synthèse des capsules (elles ont été préalablement fonctionnalisées avec un tensioactif cationique, le CTAB). De plus, elles sont stables durant plusieurs mois et limitent l'exsudation du principe actif.

Ainsi, comme cela a été exposé en partie 2.4 de ce chapitre, Barbe *et al.*, ont montré que pour des pH inférieurs à 2, bien que la structure formée soit plutôt ouverte, elle se condense lors du séchage et donne une structure sèche microporeuse avec des tailles de pores de l'ordre de 1 nm (Barbe *et al.*, 2008b). Lorsque le pH augmente, le réseau a une meilleure tenue mécanique et une plus grande rigidité, liées aux réticulations, le séchage entraîne la formation de fissures qui augmente la taille des pores. À pH 7, elles sont comprises entre 2 et 20 nm et à pH 11, la taille moyenne est 9 nm. De plus, la diffusion de l'actif ne s'effectue pas ou peu au travers des micropores, l'augmentation du pH entraîne l'augmentation des vitesses de relargage de l'actif.

Pour obtenir une encapsulation avec pas ou peu d'exsudation du principe actif, il est également nécessaire d'incorporer suffisamment de silanes. Zhang *et al.* obtiennent un relargage réduit pour un rapport massique actif/silane 50/50 (Zhang *et al.*, 2010a). De même, selon Aster *et al.*, incorporer 5 à 20 % molaires (préférentiellement 8 à 15 %) de groupements alkyles dans la structure permet d'obtenir des capsules peu poreuses contenant des produits hydrophobes, l'affinité entre la membrane silicone et l'actif étant améliorée par la présence de groupements alkyles lipophiles (Aster *et al.*, 2011). Pour un taux inférieur à 2 %, les capsules sont poreuses et pour un taux supérieur à 25 %, la formation de la capsule devient difficile et nécessite l'utilisation d'émulsifiants et de catalyseurs spécifiques. De plus, Sullivan *et al.* ont montré que jusqu'à un certain point, l'ajout de silanes organo-modifiés, le diméthyl-diéthoxysilane dans le cas de l'étude, permet d'augmenter l'épaisseur de la membrane et de diminuer le relargage (Sullivan *et al.*, 2009).

Les microcapsules préparées en pH basique sont formées à partir de nanoparticules de silice qui s'agglomèrent entre elles pour former la membrane (Bean *et al.*, 2012). La porosité de la membrane est donc importante et l'étanchéité limitée. À l'inverse, une synthèse en milieu acide favorise la formation de microcapsules limitant l'exsudation du principe actif. Le pH préférentiel est généralement compris entre 2 et 3 (Zhang *et al.*, 2010b). En effet, Zhang *et al.* effectuent la synthèse de microcapsules sphériques avec une membrane bien définie et peu poreuse à un pH préférentiel de 2,89. La synthèse dure 48h à 35°C (Zhang *et al.*, 2011). Lorsqu'ils pré-hydrolysent le silane, le temps de synthèse est réduit à 24h (Zhang *et al.*, 2010a) et la diminution du pH à 2,45 diminue encore

l'exsudation du principe actif. Pour diminuer ces temps de synthèse à 4/5 heures, il est possible d'effectuer une double catalyse. Ainsi, Balguerie et Bone hydrolysent un mélange de silanes/oragnosilanes (du TEOS pour apporter la rigidité de la membrane et un oragnosilane, le MTES, avec une fonctionnalité préférentiellement comprise entre 2,5 et 3,5 (Bône, 2013)) et induisent la migration des silanols à l'interface par l'utilisation de tensioactifs cationiques durant 2 heures à un pH compris entre 2 et 3 avant de monter le pH à 5,5 selon une rampe (par l'ajout progressif d'une base durant 30 minutes) pour favoriser la condensation plus rapide des silanes (Balguerie et Bone, 2009). Sur le même principe, certains auteurs comme Viaud-Massuard *et al.*, augmentent et diminuent alternativement le pH (de environ pH 3 à environ pH 5,5), avec éventuellement l'ajout de silanes entre deux étapes, pour favoriser la formation d'une membrane "multi-couche" mieux condensée, plus dense et peu poreuse (Viaud-Massuard *et al.*, 2013). Ils parviennent à réduire les temps de synthèse à 4-5 heures tout en favorisant une bonne étanchéité. Habar et Bernoud, préconisent de réaliser l'étape d'hydrolyse à une température comprise entre 10 et 50°C puis de la monter entre 40 et 90°C pour l'étape de polymérisation (Habar et Bernoud, 2009). Bône pré-hydrolyse les silanes avant de les ajouter dans la solution émulsionnée et réalise la montée de pH par plateaux (une augmentation du pH de 0,5 unité toutes les 30 minutes). Dans tous les cas, le mûrissement dure au moins 2h. Les capsules ainsi produites présentent de nombreux avantages, à savoir une bonne résistance mécanique et une faible porosité (même avec des actifs fortement volatils) (Bône, 2013). L'influence de l'éthanol libéré durant la synthèse sur les mécanismes de réaction, mal compris et pas/peu documenté dans la littérature est négligé ici, le système étant très dilué.

Des temps de séchage longs favorisent également la diminution des vitesses de relargage (Barbe *et al.*, 2008a).

Kraus *et al.* ont enfin montré qu'un post-traitement thermique des particules de silice obtenues par un procédé sol-gel permet d'améliorer leur stabilité et de densifier la structure et donc de diminuer l'exsudation de l'actif (du colorant dans le cas de l'étude) (Kraus *et al.*, 1993).

Conclusion

En général, la membrane des microcapsules est constituée de polymères d'origine organique. Cependant, la plupart de ces membranes présentent une mauvaise tenue chi-

mique, ont une résistance mécanique faible et supportent mal les températures élevées. L'utilisation de membrane à base de polysiloxanes permet de pallier un certain nombre de ces inconvénients même si les temps de synthèses sont très longs et les procédés sont fortement dépendants des conditions expérimentales et nécessitent une maîtrise des paramètres pour être le plus possible reproductibles (Viaud-Massuard *et al.*, 2013).

Pour optimiser les paramètres de synthèse de microcapsules solides et peu poreuses de taille comprise entre 10 et 100 μm , certains paramètres ont été préalablement déterminés *via* l'étude bibliographique et l'influence d'autres paramètres a été étudiée dans cette étude. Ainsi, pour éviter l'utilisation de solvants et améliorer l'étanchéité des capsules, la synthèse est réalisée avec un mélange de TEOS et de MTES, en milieu aqueux dilué, à pH acide avec éventuellement une seconde catalyse en pH acide également pour diminuer le temps de synthèse. La troisième partie de cette thèse traite de l'optimisation des paramètres d'encapsulation par le procédé sol-gel de produits lipophiles.

Deuxième partie

Les matériaux et méthodes utilisés

Chapitre 1

Les matériaux utilisés

1	Les substances encapsulées	104
1.1	Les retardateurs de flamme	104
1.2	Les substances modèles	106
2	Les précurseurs silanes	107
3	Les agents dispersants	108
3.1	Les nanoparticules de silice	108
3.2	Les tensioactifs	110
4	La nature de la phase continue	111

Ce chapitre présente l'ensemble des produits utilisés dans ces travaux, *i.e.* les substances encapsulées et notamment les retardateurs de flamme, les précurseurs silanes, les agents dispersants et les monomères et autres produits employés lors de la formation de la seconde membrane. Il donne leurs principales caractéristiques et justifie leurs choix.

1 Les substances encapsulées

1.1 Les retardateurs de flamme

Les retardateurs de flamme (RF) sélectionnés dans cette étude sont deux phosphates aromatiques, le bisphénol-A bis phosphate de diphenyle (BDP) et le tétraphényl résorcinol bis phosphate de diphenyle (RDP) dont les formules chimiques sont présentées en figure 55, et les principales caractéristiques en table 7. Ils présentent l'avantage d'être à l'état liquide à température ambiante. Ils sont utilisés depuis plusieurs années comme agents plastifiants et retardateurs de flamme. Ils sont peu volatils comparativement à d'autres RF, ont une bonne stabilité thermique et sont très efficaces, en particulier en présence d'additifs ou de polymères carbonnants comme le polyéthylène téréphtalate (PET) (Salaün *et al.*, 2013b). Ils ont une légère action en phase gazeuse par la libération de PO° radicalaires qui inhibent la flamme (Feng *et al.*, 2012). Ils agissent surtout en phase condensée en formant un bouclier carbonné protecteur (Levchik et Weil, 2006). Cependant, leur exsudation hors des matériaux est importante (Levchik et Weil, 2005a), elle peut être limitée par la formation d'une coque pour les protéger. Ils sont liposolubles, ce qui permet d'entrevoir leur dispersion et leur encapsulation *via* une émulsion huile dans l'eau. Leur toxicité est relativement faible comparée à celle d'autres RF usuels. En effet, ils ont une faible toxicité aiguë chez le rat, ils ne sont pas mutagènes, et ne montrent pas de déformations chromosomiques. L'irritation de la peau et des yeux est minime. Leur solubilité dans l'eau étant très faible, ils sont donc moins facilement relargués dans l'environnement que d'autres RF. Selon Van der Veen et de Boer, ils peuvent être utilisés en remplacement de RF à base de brome ou de chlore sans problème majeur (der Veen, 2012 ; n. c., 2012). Le BDP a de meilleures stabilités thermique et hydrolytique que le RDP, il est donc plus facilement récupérable et recyclable (Levchik et Weil, 2005b ; Levchik *et al.*, 2001). Il est également moins cher, et donc beaucoup plus largement utilisé que le RDP pour des applications industrielles (454-4500 tonnes produites aux USA en 2006 contre moins de 227 pour le RDP (der Veen, 2012)). Cependant, il est beaucoup plus visqueux, ce qui rend sa manipulation difficile (Levchik et Weil, 2006). Contenant 8,9 % en masse

d'atomes de phosphore comparés aux 10,8 % du RDP (Levchik *et al.*, 2000), il est un petit peu moins efficace pour un même taux de charge incorporé dans la matrice polymère.

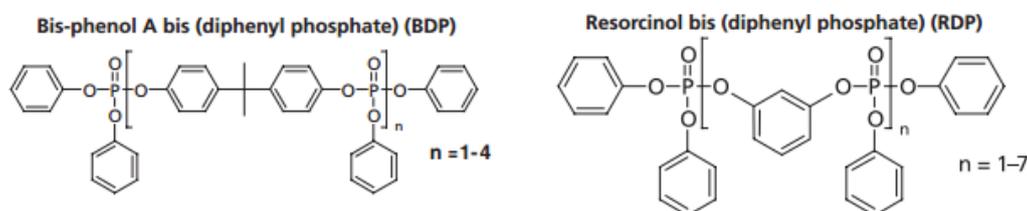


Figure 55 – Les formules chimiques du tétraphényl de résorcinol bis phosphate de diphenyle et du bisphénol-A bis phosphate de diphenyle (Doring et Diederichs, 2009).

Table 7 – Les principales caractéristiques des RF sélectionnés (Pawlowski et Schartel, 2007 ; Doring et Diederichs, 2009 ; Levchik, 2014).

Français	Tétraphényl de résorcinol bis phosphate de diphenyle	Bisphénol-A bis phosphate de diphenyle
Anglais	Resorcinol bis - (diphenyl phosphate)	Bisphénol-A bis (diphenyl phosphate)
Abréviation	RDP	BDP
Fournisseurs	Thor (Aflammit® PLF 280)	Devan Chemicals (Eco-flam® PU 118)
Numéro CAS	57583-54-7	181028-79-5
État physique à 25°C	liquide	liquide
Teneur en phosphore (%)	10,8	8,9
Densité à 25°C	1,31	1,26
Viscosité mesurée à 25°C (mPa.s)	1467	33 400
Masse molaire (g/mol)	574,46 (n = 1,2-1,3)	692,6 (n = 1,1)
Action RF	Phase gazeuse et condensée	Principalement phase condensée
Résultats au test vertical UL 94 (1,6 mm) dans du PC/ABS	V0 pour 8 à 12 % d'actif	V0 pour plus de 12 % d'actif + PTFE (0,5 %)
LOI (%) pour 12,5 % en masse mélangés à du PTFE dans du PC/ABS ; LOI (PC/ABS) = 23,2 %	29,8 %	28,1 %

PC/ABS : copolymère de polycarbonate / acrylonitrile butadiène styrène

LOI : indice limite en oxygène,

20,95 < LOI < 28 % : combustion lente, LOI > 28 % : matériau auto-extinguible

1.2 Les substances modèles

L'huile de ricin est une huile recyclable jaune pâle, d'origine naturelle qui a de nombreuses applications industrielles comme la lubrification, la peinture, les encres ou les plastifiants. Elle est également utilisée lors de la synthèse de polyuréthanes (Ogunniyi, 2006). Dans ce travail, n'étant pas soluble dans l'eau et ayant une viscosité proche de celle du RDP à température ambiante, elle est employée comme actif pour la mise en place de protocoles comparatifs. Sa formule chimique est présentée en figure 56 et ses principales caractéristiques dans la table 8.

Le cyclohexane est un solvant organique, transparent, insoluble dans l'eau et ayant une température d'ébullition de 80,75 °C. Il est utilisé comme phase dispersée pour obtenir des microparticules sans actif, suite à son évaporation lors du procédé, employées pour caractériser la membrane.

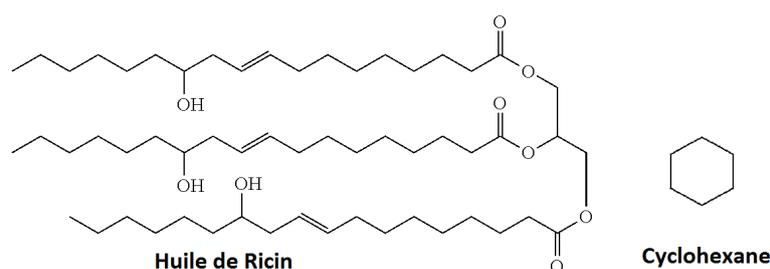


Figure 56 – Les formules chimiques de l'huile de ricin et du cyclohexane.

Table 8 – Les principales caractéristiques des principes actifs modèles utilisés.

	Huile de ricin	Cyclohexane
Fournisseur	Sigma Aldrich	
Numéro CAS	8001-79-4	110-82-7
État physique à 25°C	liquide	liquide
Densité à 25°C	0.961	0.779
Viscosité à 20°C (mPa.s)	935-1033	0.98
Température de fusion (°C)	-12 à -18	6,47
Température d'ébullition (°C)	> 350	80,75
Solubilité dans l'eau à 25°C	presque nulle < 0.1 %	nulle 0.006 %

2 Les précurseurs silanes

Pour la membrane, le choix s'est porté sur les polysiloxanes obtenus *via* des procédés sol-gel. En effet, les membranes silicones sont couramment utilisées pour encapsuler divers types d'actifs comme des colorants (Ren *et al.*, 2007), des produits pharmacologiques (Chen *et al.*, 2013), des enzymes (Matsuura *et al.*, 2012), des bactéries (Fennouh *et al.*, 1999) ou encore des retardateurs de flamme (Salaün *et al.*, 2013a). Elles sont utilisées dans les formulations cosmétiques en raison de leurs biocompatibilité et toxicité limitée. De plus, elles ont une bonne tenue mécanique (Zhang *et al.*, 2009b), elles sont stables chimiquement et thermiquement et libèrent peu de gaz toxiques lors de leur décomposition (Feng *et al.*, 2010). En tant que membrane, elles participent à la formation d'une barrière thermique, même à hautes températures. Elles améliorent le comportement thermique de RF comme l'APP en retardant la pyrolyse du polyuréthane (Wu *et al.*, 2012) ou encore celui du BDP dans des matrices en polyéthylène téréphtalate (PET) (Salaün *et al.*, 2013b). L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), qui est le précurseur le plus couramment utilisé dans les procédés sol-gel, a été sélectionné. De plus, les procédés sol-gel sont réalisés dans des conditions douces, *i.e.* en milieu aqueux, à faibles températures et en conditions atmosphériques.

Conformément à la littérature, un mélange de deux précurseurs, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et le triéthoxyméthylsilane (MTES), a également été utilisé pour limiter la porosité de la membrane sans altérer sa tenue mécanique. Ils possèdent respectivement quatre et trois groupements hydrolysables permettant d'obtenir le meilleur compromis entre de bonnes propriétés mécaniques et la faible porosité de la membrane (figure 57 et table 9). Le TEOS est le précurseur le plus couramment utilisé dans les synthèses sol-gel. Son couplage avec du MTES permet d'introduire des groupements méthyles dans le réseau, ce qui favorise un réarrangement plus dense des chaînes et diminue la porosité du matériau. Les deux précurseurs se trouvent à l'état liquide à température ambiante et ont une forte odeur caractéristique. Ils ne sont pas miscibles avec l'eau, mais l'hydrolyse des groupements éthoxy en hydroxyles conduit progressivement à l'obtention d'un mélange homogène. Les temps d'homogénéisation sont diminués par la présence de catalyseurs, *i.e.* d'acides ou de bases. Dans cette étude, la synthèse est réalisée en milieu acide pour obtenir une membrane peu poreuse et "imperméable".

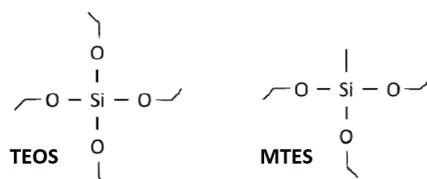


Figure 57 – Les formules chimiques de l’orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et du triéthoxyméthylsilane (MTES).

Table 9 – Les principales caractéristiques des précurseurs utilisés (Larson, 1987).

Français Anglais Abréviation	Orthosilicate de tétraéthyle Tetraethoxysilane TEOS	Triéthoxyméthylsilane Methyltriethoxysilane MTES
Fournisseur	Sigma Aldrich	
Numéro CAS	78-10-4	2031-67-6
État physique à 25°C	liquide incolore, odeur caractéristique	liquide liquide
Masse molaire (g/mol)	208,3	178,3
Densité à 25°C	0,93	0,895
Température de fusion (°C)	-77	<-40
Température d’ébullition (°C)	168	141-143
Miscibilité dans l’eau	augmente avec le degré d’hydrolyse (lente)	

3 Les agents dispersants

3.1 Les nanoparticules de silice

Les RF sélectionnés ayant tendance à l’exsudation, le procédé de microencapsulation a été couplé avec les émulsions dites de Pickering basées sur l’utilisation de nanoparticules solides ancrées à l’interface. Les particules utilisées dans cette étude sont des nanosphères de silice pour favoriser la compatibilité entre les gouttelettes de l’émulsion et les espèces silanes formant la membrane. La proportion de groupements hydrophiles et lipophiles présents à leurs surfaces permet leur ancrage irréversible à l’interface (Lorentz *et al.*, 2014). La coalescence est donc limitée par une barrière physique forte. L’émulsion a ainsi une stabilité dite infinie (Midmore, 1998 ; Zhang *et al.*, 2009a). De plus, les particules de silice sont souvent utilisées seules et sont efficaces comme charges retardatrices de flammes (Laoutid *et al.*, 2009). Les nanoparticules sont utilisées dans cette thèse pour limiter la migration de l’actif hors de la membrane (Arditty *et al.*, 2004). Elles permettent également de rigidifier la membrane et de limiter la déformation des microcapsules (Chevalier et Bolzinger, 2013).

Les particules utilisées sont des Aerosil® R816 et R972 (Evonik). Les premières sont des nanosphères de silice pyrogénées avec un diamètre moyen de 12 nanomètres. Elles correspondent aux particules hydrophiles d'Aerosil® 200, modifiées avec de l'hexadécyltriméthoxysilane. Après un traitement à haute température, elles deviennent partiellement hydrophobes suite au greffage des groupements diméthyle silyles greffés sur les groupements hydroxyles de leur surface (Chevalier et Bolzinger, 2013). Les liaisons Si-O-Si formées présentent des stabilités chimique et thermique excellentes (Alloul *et al.*, 2012). Ces particules sont généralement utilisées dans des systèmes d'enductions aqueuses ou dans des formulations cosmétiques. Elles entrent également dans la composition de certaines émulsions huile dans l'eau. Elles se présentent sous la forme d'une poudre blanche pulvérulente (table 10). Les particules d'Aerosil® R972 (Evonik), sont des particules de silice rendues hydrophobes par greffage de dichlorodiméthyl-silane (figure 58). Elles sont utilisées à titre de comparaison lors des essais préliminaires pour vérifier l'hydrophilie des particules sélectionnées.

Table 10 – Les principales caractéristiques des nanoparticules de silice utilisées, *i.e.* l'Aerosil® R816 et l'Aerosil® R972 (d'après les données fournisseurs).

	Aerosil® R816	Aerosil® R972
Fournisseur	Safic Alcan	(Evonik)
Agent greffé	hexadécyltriméthoxy-silane	dichlorodiméthyl-silane
Numéro CAS	199 876-45-4	68 611-44-9
État physique à 25°C	poudre blanche	poudre blanche
Densité à 20°C (g/cm^3)	environ 2,1	environ 2,2
Densité apparente (g/L)	environ 60	environ 50
Solubilité dans l'eau (mg/L)	> 1	> 1
Teneur en SiO_2	> 99,8 % en masse	> 99,8 % en masse
Surface spécifique (m^2/g)	190 +/- 20	110 +/- 20
Diamètre moyen (nm)	12	16

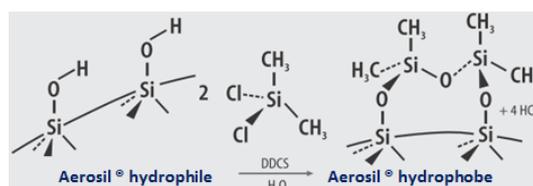


Figure 58 – La représentation schématique du greffage du dichlorodiméthyl-silane en surface des nanoparticules de silice pour les rendre hydrophobes (n. c., 2006).

3.2 Les tensioactifs

Le bromure de cétrimonium (CTAB) est un tensioactif cationique (figure 59 et table 11). Il possède de bonnes propriétés antiseptiques contre les bactéries et les champignons et entre dans de nombreuses formulations de soins capillaires. Il est également utilisé pour l'extraction de l'ADN ou la fabrication de nanoparticules d'or. Il est employé dans cette étude pour favoriser à l'interface, la migration des silanols très électronégatifs et la polymérisation de ceux-ci. En outre, il conduit à la densification et l'épaississement de la membrane (Teng *et al.*, 2010).

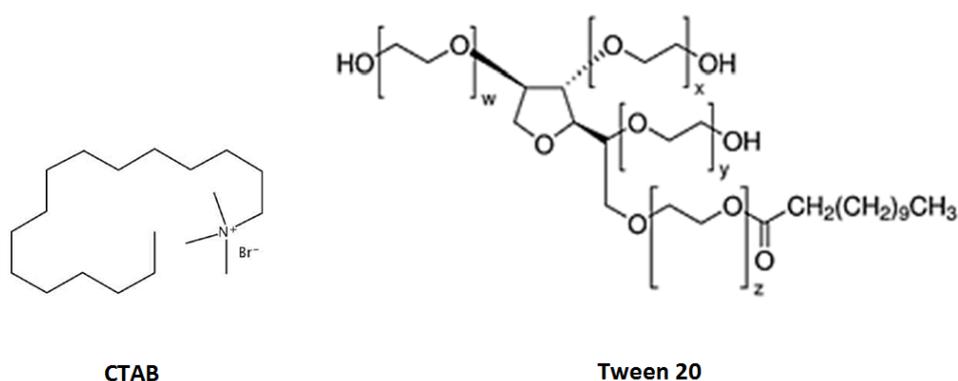


Figure 59 – Les formules chimiques du bromure de cétrimonium (CTAB) et du Tween®20.

Table 11 – Les principales caractéristiques des tensioactifs utilisés (d'après les données fournisseurs).

Français Anglais Abréviation	Bromure de cétrimonium Cetyltriméthylammonium bromide CTAB	Tween® 20
Fournisseur	Sigma Aldrich	
Numéro CAS	57-90-0	9005-64-5
État physique à 25°C	poudre blanche	liquide visqueux jaune pale
Masse molaire (g/mol)	364,46	1227,54
Densité à 25°C	0,968	1,1
Température de dégradation (°C)	237 à 243	n. c.
CMC (mM à 20-25°C)	0,92 à 1	0,06
HLB	10	16,7

Le Tween® 20 (monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné 20) est un tensioactif non ionique utilisé lors de la mise en place du protocole d'émulsion. Il est très stable et peu toxique et entre dans la composition de nombreux détergents domestiques ou produits pharmaceutiques (figure 59 et table 11).

4 La nature de la phase continue

Pour permettre la formation de microcapsules sans gélification du système et prévenir la condensation des microparticules entre elles, les synthèses sont réalisées, en milieu aqueux dilué. L'exsudation et le relargage de l'actif sont ainsi limités même si les microparticules ont tendance à s'agglomérer (Korteso *et al.*, 2002).

L'acide acétique glacial et la soude (à 20 % en masse) sont utilisés pour ajuster le pH des solutions. Ils jouent également le rôle de catalyseurs de la réaction sol-gel.

Chapitre 2

Les méthodes de caractérisation

1	L'analyse morphologique	114
1.1	La microscopie optique	114
1.2	La microscopie électronique à balayage	114
1.3	La granulométrie	115
2	L'analyse thermique des poudres	115
3	L'analyse chimique des poudres	116
4	Le taux d'encapsulation	116
5	Le rendement d'encapsulation	117

Il est nécessaire de caractériser les produits à différentes étapes de la préparation des capsules. Ainsi, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de cette étude pour déterminer la morphologie, la stabilité thermique ou encore la nature chimique des matériaux, que ce soit pour les matières premières, pour les émulsions ou pour les capsules.

1 L'analyse morphologique

1.1 La microscopie optique

La microscopie est adaptée à l'observation d'émulsions et de microcapsules de taille supérieure au micromètre. Les informations obtenues par microscopie optique sont principalement qualitatives, *i.e.* la forme, la taille et la dispersion en taille des gouttes (en tenant compte du fait que le volume de suspension observé n'est pas toujours représentatif de l'ensemble de la suspension), l'état d'agrégation et les phénomènes liés à l'instabilité tels que la coalescence. L'observation s'effectue sur une goutte de la suspension qui est déposée sur une lame de verre, préalablement nettoyée, et recouverte par une lamelle. Elle est ensuite observée avec un microscope (Axioskos Zeiss) équipé de différents systèmes optiques (x10, x20, x40) et d'une caméra numérique (IVC 800 I2S) permettant la capture d'images.

1.2 La microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) correspond à l'observation morphologique des poudres sèches pour déterminer leur état de surface, leur dispersité et leur régularité, elle permet également de vérifier la formation du réseau polymère. C'est un outil d'imagerie basé un faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon. Les interactions entre les électrons et le matériau à observer entraînent la formation d'électrons secondaires, de plus faible énergie, dont la quantité varie avec la topologie. Le microscope effectue un balayage de l'échantillon, détecte ces électrons secondaires en chaque point et en fonction de l'angle incident, établit un contraste permettant la visualisation en relief de l'échantillon. Les microparticules silicones, préalablement métallisées pour les rendre conductrices, sont observées sous vide partiel avec un microscope Hitachi S-4700, avec des grossissements allant de x30 à x5000 sous une tension d'accélération de 6 keV. Les microparticules double membrane et les nontissés imprégnés sont observés sous vide partiel et sans métallisation préalable avec un microscope Philips XL30ESEM, sous une tension

d'accélération de 15 keV.

1.3 La granulométrie

La détermination de la taille en nombre de gouttelettes ou de capsules d'une suspension et de la distribution de taille est obtenue par un granulomètre à diffusion statique de la lumière dit compteur de particules (AccusizerTM, model 770, Particle sizing systems, Santa Barbara, CA) connecté à un ordinateur (C770 software version 2.54) mesurant successivement la taille de chaque particule. Les limites de détection de l'appareil sont 1 et 400 μm . Les particules mesurées doivent être en suspension dans une solution pouvant être automatiquement diluée pour permettre le passage d'une seule particule à la fois dans la zone de mesure et éviter les phénomènes de coïncidence. Dans le cadre de cette étude, les particules sont observées directement dans le milieu de synthèse, sans aucune dilution supplémentaire pour éviter la déstabilisation du système. La solution est mise en circulation par une pompe et passe devant un capteur. Ce dernier est constitué d'une cellule de mesure, d'un faisceau lumineux produit par une diode laser et d'un détecteur de lumière de l'autre côté de la cellule de mesure. Pour chaque particule passant dans la cellule, le détecteur produit un pulse électrique dont l'amplitude dépend de son diamètre. La distribution de taille des particules est donc construite progressivement en comparant l'amplitude des pulses avec des courbes de calibration obtenues à partir de lots de particules homogènes de diamètres connus.

2 L'analyse thermique des poudres

La stabilité thermique des microcapsules et des produits utilisés est évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG). Elle permet de déterminer la température de dégradation de l'échantillon et de vérifier s'il peut être mis en œuvre à la température souhaitée sans être endommagé. Cette étude est réalisée sur un appareil de type TGA 2950 TA Instrument piloté par le logiciel TA Advantage. L'échantillon, d'environ 10 milligrammes, placé dans une nacelle de platine, est chauffé de la température ambiante jusqu'à 800°C suivant une rampe de 10°C par minute sous flux d'azote constant à 50 ml/min. Son profil de dégradation pyrolytique (sous azote, donc sans oxydation) est obtenu par mesure de la masse résiduelle de l'échantillon durant la montée en température.

3 L'analyse chimique des poudres

L'étude de la structure chimique de la membrane polymère, de l'actif et des capsules est analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Elle permet d'évaluer la présence de certaines liaisons chimiques dans l'échantillon et de vérifier la nature chimique des produits, la formation de la membrane polymère ainsi que l'encapsulation de l'actif. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement lumineux par le matériau analysé. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration des liaisons chimiques, celles-ci absorbent le rayonnement et l'intensité réfléchiée ou transmise diminue. Les liaisons chimiques peuvent avoir différents modes vibratoires dont l'élongation symétrique ou asymétrique ou la rotation de la liaison (table 30).

Le faisceau lumineux est modulé à une fréquence différente pour chaque longueur d'onde. Les mesures de la quantité de lumière absorbée par l'échantillon pour chaque longueur d'onde sont suivies d'un traitement mathématique *via* une transformée de Fourier pour les convertir en spectres d'absorption en fonction de la longueur d'onde. La comparaison des spectres obtenus avec les données de la littérature permet d'attribuer les différentes bandes d'absorption aux liaisons chimiques correspondantes et fournit donc des informations sur l'ensemble des structures chimiques de l'échantillon. Ceux-ci sont mélangés et broyés avec une poudre de bromure de potassium (KBr) déshydraté puis compactés jusqu'à 10 bars par plateaux de 2 bars avec une presse à vérin hydraulique pour obtenir une pastille. Celle-ci est introduite dans la cellule de mesure de l'appareil de type Nicolet Nexus connecté à un ordinateur. 128 scans sont réalisés. La résolution est de 4 cm^{-1} .

4 Le taux d'encapsulation

Le taux d'encapsulation est généralement défini comme le rapport de la masse de l'actif encapsulé sur celle des capsules (équation 11).

$$\text{Taux d'encapsulation} = \frac{M_{\text{Coeur}}}{M_{\text{Capsules}}} * 100 \quad (11)$$

Dans cette étude, le taux d'encapsulation est déterminé par analyse thermogravimétrique (figure 60). Les actifs utilisés se dégradent intégralement (voir 1.1.3 et 1.2.2

du chapitre sur la caractérisation des matières premières). La membrane préparée avec les nanoparticules de silice quant à elle, subit une perte de masse correspondant à 17 % de sa masse initiale. Pour les deux synthèses préparées avec des rapports massiques précurseurs/actif de 1 et 0,5, le taux théorique et celui déterminé par ATG sont calculés selon les équations 12 et 13 en considérant l'hydrolyse complète des deux précurseurs, un rendement de synthèse proche de 100 % et l'absence de synergie entre le cœur et la membrane au cours de la dégradation. En prenant en compte la perte de masse de 17 % de la membrane durant la dégradation, les taux d'encapsulation obtenus par ATG sont 61,5 % et 78,5 % pour des rapports massiques précurseurs/actif de 1 et 0,5 (table 12). Dans ces deux cas, la différence avec la valeur théorique étant inférieure à 2 %, cette méthode est considérée satisfaisante dans cette étude.

$$Taux_{Théorique} = \frac{M_{Coeur\ introduite}}{M_{Précurseurs\ introduits\ hydrolysés} + M_{Coeur\ introduite}} * 100 \quad (12)$$

$$Taux_{Déterminé\ par\ ATG} = 100 - \frac{M_{Résidu} * 100}{100 - Perte\ de\ masse\ de\ la\ membrane} \quad (13)$$

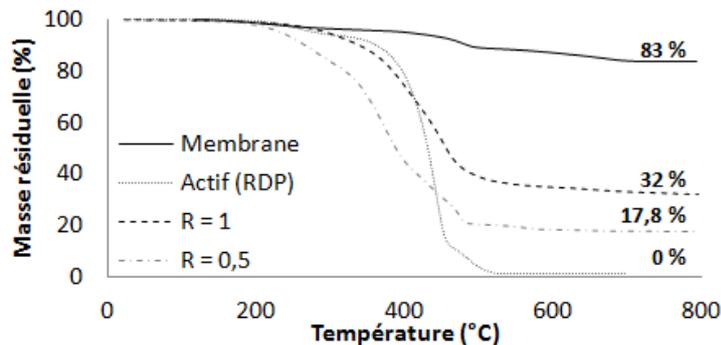


Figure 60 – L'analyse thermogravimétrique du RDP, de la membrane silicone et des microparticules préparées avec des rapports massiques précurseurs/actif de 1 et 0,5.

5 Le rendement d'encapsulation

Le rendement d'encapsulation correspond au rapport entre la masse des capsules et la masse introduite, cette dernière étant la somme de la masse de l'actif, celle des précurseurs et des agents de surface utilisés (équation 14).

Table 12 – La validation de la technique de détermination du taux d'encapsulation par ATG.

	R=1	R=0.5
<i>Taux Théorique</i>	62 %	76.5 %
Résidu d'ATG	32 %	17.8 %
<i>Taux Déterminé par ATG</i>	61.5 %	78.5 %

$$\text{Rendement d'encapsulation} = \frac{M_{\text{Capsules}}}{M_{\text{Introduite}}} * 100 \quad (14)$$

Il est ainsi possible de distinguer le rendement d'encapsulation calculé à partir de la masse des précurseurs hydrolysés ou non.

Chapitre 3

La caractérisation des matières premières

1	Les substances encapsulées	120
1.1	Les retardateurs de flamme	120
1.1.1	La viscosité des retardateurs de flamme	120
1.1.2	La structure chimique des retardateurs de flamme	121
1.1.3	La stabilité thermique des retardateurs de flamme	122
1.2	La substance modèle	123
1.2.1	La structure chimique de l'huile de ricin	123
1.2.2	La stabilité thermique de l'huile de ricin	123
2	Les précurseurs silanes	125
2.1	La miscibilité entre les silanes précurseurs et les actifs retardateurs de flamme	125
2.2	La préhydrolyse des silanes précurseurs	126
2.3	La structure chimique des précurseurs	127
3	Les agents dispersants	127
3.1	La sélection des nanoparticules de silice	127
3.1.1	La dispersion des nanoparticules de silice dans l'eau	127
3.1.2	La structure chimique des nanoparticules de silice	129
3.2	Les tensioactifs	130
3.2.1	La structure chimique des tensioactifs	130
3.2.2	La stabilité thermique des tensioactifs	130

Ce chapitre présente l'ensemble des caractérisations des matières premières. Les essais préliminaires sont également présentés.

1 Les substances encapsulées

1.1 Les retardateurs de flamme

1.1.1 La viscosité des retardateurs de flamme

La mise en émulsion de l'actif dépend fortement de la viscosité de chacune des phases, ces dernières variant en fonction de la température. En effet, l'augmentation de sa viscosité limite le cisaillement des gouttelettes et entraîne une augmentation de la taille des gouttelettes de l'émulsion. À l'inverse, lorsque la viscosité de la phase continue croît, le cisaillement de l'actif est favorisé ce qui permet une diminution de la taille des gouttelettes. Une étude de la viscosité des actifs retardateurs de flamme et de l'eau a donc été réalisée pour déterminer la température de réalisation de l'émulsion.

La viscosité des principes actifs retardateurs de flamme est mesurée avec un viscosimètre Brookfield DV-I, RV adapté aux viscosités moyennes. Il est équipé du mobile S01, RV/HA/HB-1 avec une géométrie de type cylindre coaxial vide tournant à 100 rotations par minute et immergé dans l'actif placé dans un bain thermorégulé. Une seule mesure est réalisée, une fois la température souhaitée atteinte et stabilisée pendant 30 minutes. L'appareil fonctionne en calculant le couple nécessaire pour faire tourner le mobile immergé à la vitesse imposée. Il est adapté pour les viscosités comprises entre 100 et 13 000 cP correspondant aux adhésifs, encres, crèmes ou peintures par exemple.

Le RDP est utilisé à température ambiante (20 °C), pour laquelle il a une viscosité relativement faible, de l'ordre de 2 000 cP (figure 61). Le BDP étant très visqueux à température ambiante (environ 37 000 cP mesurées), il est chauffé à 80°C avant son utilisation pour le fluidifier et permettre sa manipulation. Conformément à la littérature, l'émulsion puis la synthèse sont réalisées à 45 °C, température à laquelle la viscosité du BDP est, comme pour le RDP à température ambiante, proche de 2 000 CP (Salaün *et al.*, 2013b). La variation de viscosité de l'eau de 1,00 à 0,61 cP entre 20 et 50 °C est alors considérée négligeable devant la viscosité des actifs.

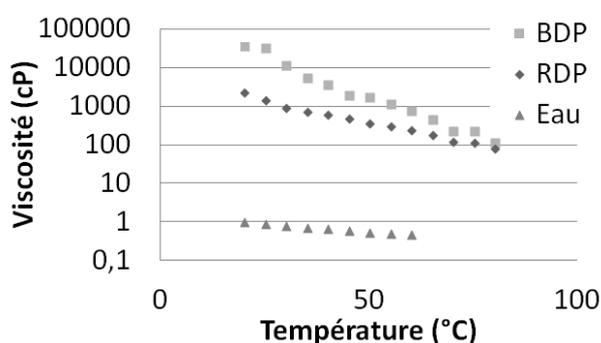


Figure 61 – La viscosité des retardateurs de flamme utilisés et de l'eau en fonction de la température.

1.1.2 La structure chimique des retardateurs de flamme

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des actifs retardateurs de flamme est présentée en figure 62 et l'attribution des bandes d'absorption caractéristiques est résumée en table 13. Le RDP et le BDP ayant des structures chimiques proches, ont de nombreuses bandes communes. Les bandes d'absorption à 3000 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 1488 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons $-CH$, $C=C$ et $C-C$ des cycles aromatiques, celle à 1187 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Aro-O. Les bandes à 1301 cm^{-1} et à 962 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons $P=O$ des phosphores pentavalents et aux liaisons $P-O-C$ des phénylphosphates pentavalents.

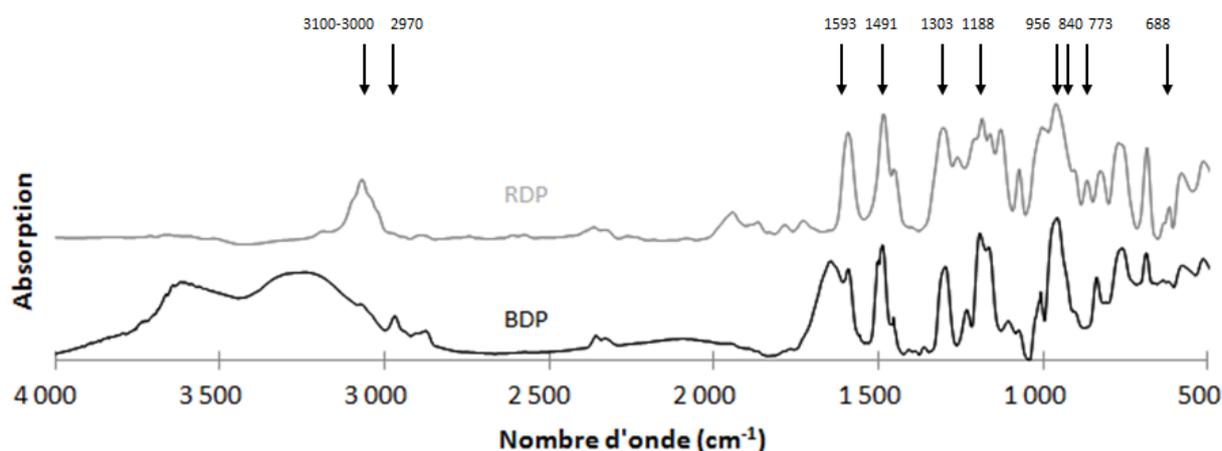


Figure 62 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des actifs retardateurs de flamme.

Les deux actifs étant différenciés par leur partie centrale qui est un bisphénol pour le BDP et un résorcinol pour le RDP, les bandes d'absorption à 773 cm^{-1} et 685 cm^{-1} , plus

intenses pour le RDP, sont attribuées aux cycles aromatiques en configuration méta du résorcinol et celles à 838 cm^{-1} , plus intenses pour le BDP, sont attribuées aux cycles aromatiques en configuration para du bisphénol. Une faible bande à 2969 cm^{-1} est également présente sur les spectres du BDP, elles correspondent aux liaisons C-H du groupement bisphénol du BDP.

Table 13 – L’attribution des bandes d’absorption IRTF des actifs retardateurs de flamme (Salaün *et al.*, 2013b; Murashko *et al.*, 1999; Girouard et Lapierre, 2008).

Nombre d’onde (cm^{-1})		Attribution
BDP	RDP	
3100-3000	3073	$\nu(-CH)$ aromatiques
2972-2969	-	$\nu(-CH)$
1593	1591	$\nu(C = C)$ aromatiques
1491	1488	$\nu(C - C)$ aromatiques
1303	1301	$\nu(P = O)$ phosphores pentavalents
1188	1187	$\nu(Aro - O)$
956	962	$\nu(P - O - C)$ phénylphosphates pentavalents
841-838	-	$\nu(Aro)$ cycle aromatique para
-	773	$\nu(Aro)$ cycle aromatique méta
-	688-685	$\nu(Aro)$ cycle aromatique méta

1.1.3 La stabilité thermique des retardateurs de flamme

La stabilité thermique des deux retardateurs de flamme a été étudiée par une analyse thermogravimétrique (ATG). Les courbes présentées en figures 63 - a et b correspondent respectivement à la perte de masse des actifs purs et à la courbe dérivée de la perte de masse en fonction de la température. La dégradation du BDP est complète et se déroule en trois étapes. La première correspond à 6 % de perte de masse entre 200 et 310 °C, la seconde, à 82 % entre 310 et 460 °C et la dernière à 11 % entre 460 et 520 °C. La vitesse maximale de dégradation est atteinte pour 442 °C. Celle du RDP s’effectue en une étape, entre 300 et 525 °C, avec une température de vitesse maximale de dégradation à 451 °C. Ces résultats sont proches de ceux décrits dans la littérature (température de dégradation comprise entre 320 et 500 °C pour le BDP et entre 280 et 460 pour le RDP) et peuvent être attribués à la décomposition ou à la volatilisation des actifs (Bright *et al.*, 1997; Murashko *et al.*, 1999; Levchik *et al.*, 2000). Le RDP, plus stable dans le cas des lots utilisés dans ce travail est cependant décrit dans la littérature comme légèrement plus volatil et moins stable thermiquement que le BDP (Pawlowski et Scharrel, 2007). Les masses résiduelles du BDP et du RDP sont négligeables.

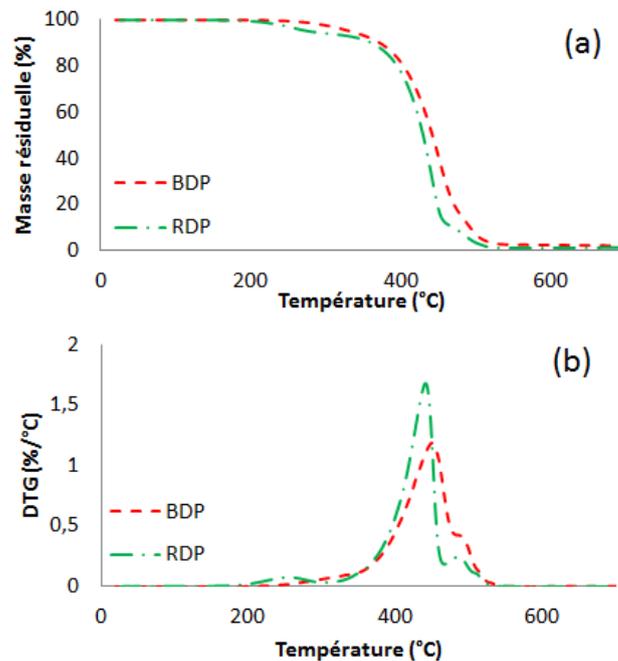


Figure 63 – L’analyse thermogravimétrique des actifs retardateurs de flamme (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

1.2 La substance modèle

1.2.1 La structure chimique de l’huile de ricin

Le spectre IRTF de l’huile de ricin (figure 64 et table 14) présente la bande de vibrations d’élongation des liaisons $O - H$ à 3429 cm^{-1} , une faible bande d’absorption à 3008 cm^{-1} correspondant aux protons portés par les doubles liaisons, les bandes à 2929 , 2854 et 1742 cm^{-1} correspondent aux vibrations d’élongation des liaisons CH_2 , CH_3 et des carbonyles. La déformation dans le plan des liaisons CH_2 est observée à 1458 et 723 cm^{-1} . La bande d’absorption à 1162 cm^{-1} et ses deux épaulements à 1095 et 1240 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison $C - O$ de l’ester.

1.2.2 La stabilité thermique de l’huile de ricin

La stabilité thermique de l’huile a été étudiée par une analyse thermogravimétrique (ATG). Les courbes présentées en figures 65 - a et b correspondent respectivement à la perte de masse de l’huile de ricin et à la courbe dérivée de sa perte de masse en fonction de la température. L’huile de ricin se dégrade complètement, en une seule étape, avec 5 et 95 % de perte de masse observées à 350 et 450 °C et une température de vitesse maximale de dégradation de 404 °C .

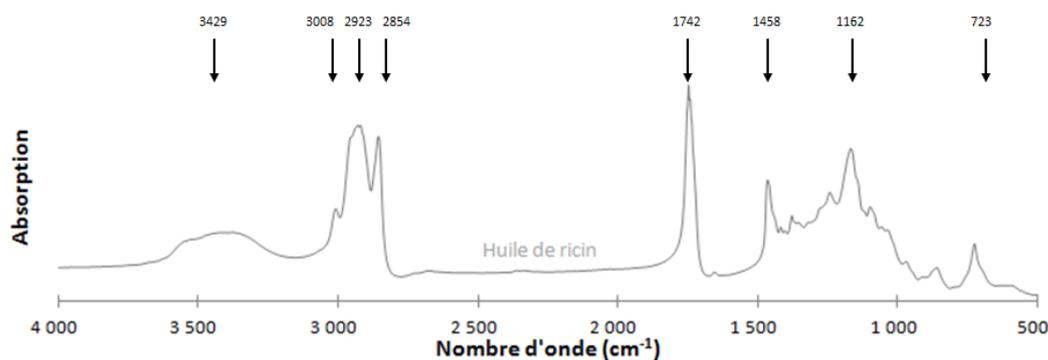


Figure 64 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de l'huile de ricin.

Table 14 – L'attribution des bandes d'absorption IRTF de l'huile de ricin (Pelletier, 2005).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
Huile de ricin	
3429	$\nu(-OH)$
3008	$\nu(C-H)$ insaturations
2923	$\nu(CH_2)$
2854	$\nu(CH_3)$
1742	$\nu(C=O)$
1458	$\delta(CH_2)$
1162 + épaulements à 1095 et 1240	$\nu(C-O)$ ester
723	$\delta(CH_2)$

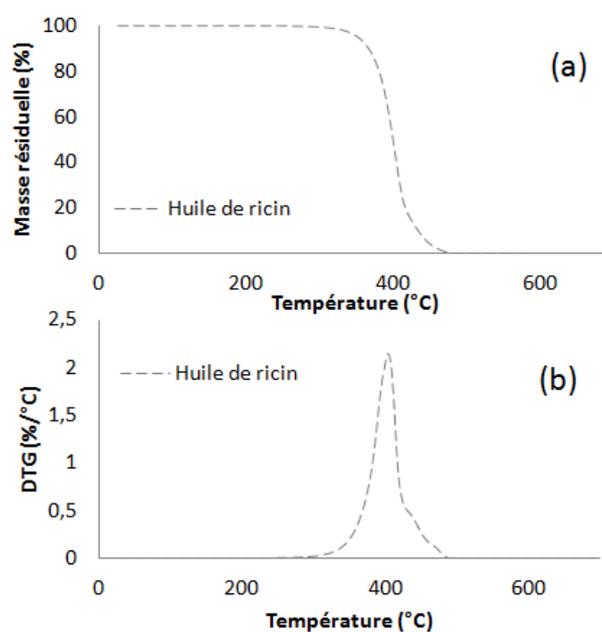


Figure 65 – L'analyse thermogravimétrique de l'huile de ricin (a) et la courbe dérivée de la perte de masse en fonction de la température (b).

2 Les précurseurs silanes

2.1 La miscibilité entre les silanes précurseurs et les actifs retardateurs de flamme

De nombreux actifs hydrophobes sont miscibles ou partiellement solubles avec les précurseurs silanes non hydrolysés. Pour déterminer dans quelle phase l'ajout des précurseurs doit être réalisé, des tests de miscibilité entre les actifs et les précurseurs ont été conduits (figure 66). Des mélanges 50/50 en masse de précurseurs (TEOS ou MTES) et de RF (RDP ou BDP) ont été réalisés manuellement dans des tubes à essais. Lors de l'introduction des produits, la séparation entre les RF et les précurseurs est nette (elle est indiquée pour chaque mélange, avant agitation, par les flèches noires). Après une minute d'agitation manuelle, les mélanges RDP/TEOS, RDP/MTES, BDP/TEOS sont homogènes. Le mélange BDP/MTES contient une partie homogène et dispersion stable pendant plusieurs jours. Pour éviter toute migration des précurseurs dans le cœur des capsules, les silanes sont préhydrolysés avant leur incorporation dans l'émulsion. De plus, leur préhydrolyse permet également de diminuer les temps de synthèse et d'obtenir des capsules moins poreuses (Zhang *et al.*, 2010a; Bône, 2013).

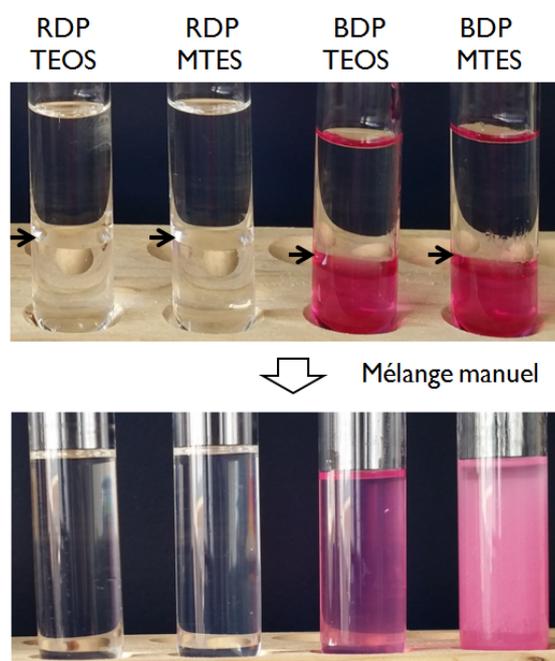


Figure 66 – La miscibilité des retardateurs de flamme et des précurseurs utilisés.

2.2 La préhydrolyse des silanes précurseurs

Le suivi de l'hydrolyse des précurseurs est réalisé par l'étude de la variation de la conductivité des solutions de précurseurs en fonction du temps. L'appareil est étalonné à partir de solutions standards de conductivités connues. Les mesures sont réalisées avec une électrode (Radiometer analytical) plongée dans la solution, sous agitation magnétique, branchée à un conductimètre à affichage digital (CDM210, Radiometer Copenhagen) à température ambiante.

La figure 67 correspond à la variation de la conductivité des solutions de TEOS et de MTES sous agitation magnétique dans l'eau ajustée en début de réaction à différents pH avec de l'acide acétique (1,7 et 2,8). Les essais ont été réalisés à 20 °C sans que le pH ne soit ré-ajusté. Pour toutes les courbes, la conductivité de la solution diminue dans un premier temps puis se stabilise. Il correspond au temps nécessaire pour hydrolyser au maximum les précurseurs au pH donné et coïncide visuellement avec le moment où les solutions deviennent homogènes.

Pour un même pH, le temps d'hydrolyse du TEOS est environ 5 fois plus long que celui du MTES. Le TEOS possède 4 groupements fonctionnels, son hydrolyse est plus longue que celle du MTES qui en possède 3. De plus, le temps d'hydrolyse des précurseurs est 10 fois plus rapide à pH 1,7 qu'à pH 2,8.

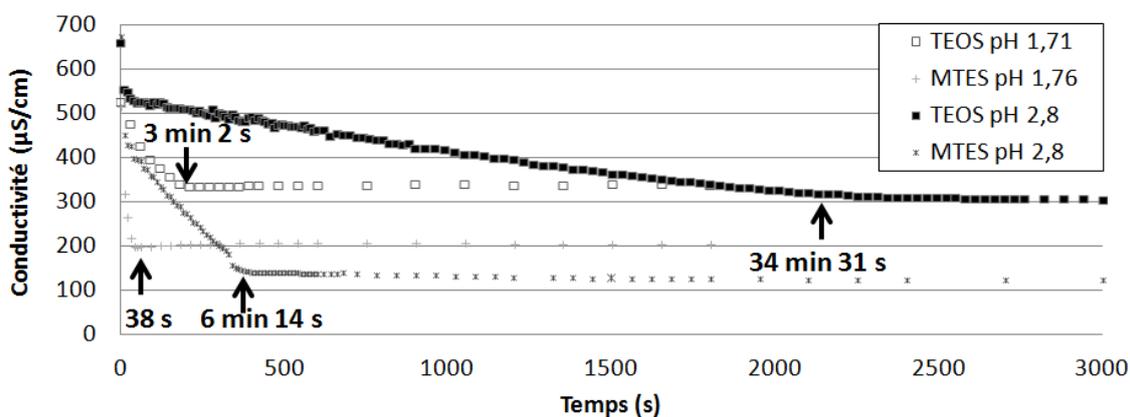


Figure 67 – Le suivi de l'hydrolyse des précurseurs par étude de la variation de la conductivité à température ambiante.

2.3 La structure chimique des précurseurs

Les spectres IFTR du TEOS et du MTES (figure 68 et table 15) présentent les bandes d'absorption caractéristiques des vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des H-C sp^3 des groupements $-CH_3$ et $-CH_2$ à 2976, 2929 et 2890 cm^{-1} . Les bandes à 1296 et 1260 cm^{-1} sont attribuées à la déformation dans le plan des groupements CH_2 , celles à 1168 et 965 cm^{-1} des $-CH_3$, celles à 1106, 1082 et 793 cm^{-1} aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons $Si-O-C$. Le spectre du MTES présente, également, une bande d'absorption caractéristique à 1260 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons $Si-CH_3$.

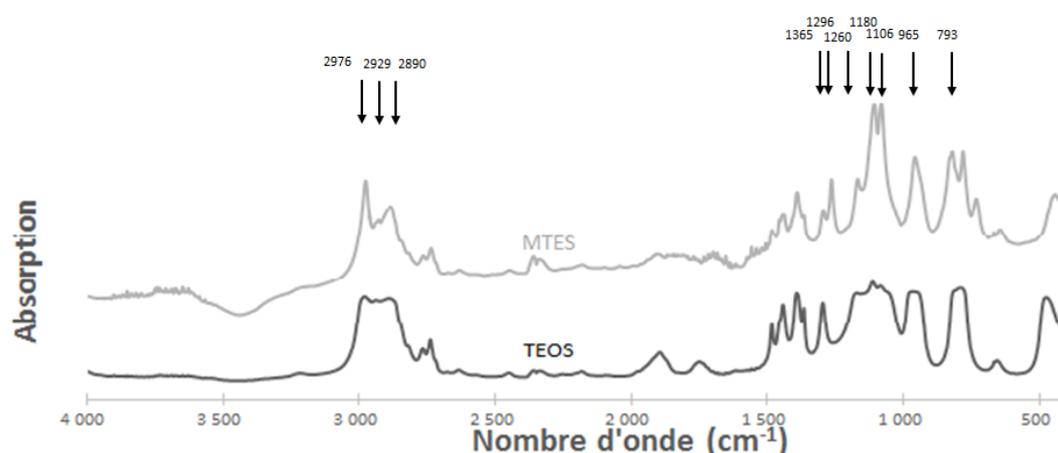


Figure 68 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des précurseurs silanes utilisés.

3 Les agents dispersants

3.1 La sélection des nanoparticules de silice

3.1.1 La dispersion des nanoparticules de silice dans l'eau

Préalablement aux essais d'émulsion, une étude sur la dispersion des nanoparticules de silice dans l'eau a été réalisée (figure 69). 1 % en masse de nanoparticules a été introduit dans de l'eau déminéralisée et la solution a été mélangée à 1 000 tours par minute avec un mobile d'agitation à 4 pales inclinées. Les nanoparticules d'Aerosil® R816, partiellement hydrophobes, et des nanoparticules d'Aerosil® R972, hydrophobes, ont été testées. Les premières se dispersent très rapidement dans l'eau, le mélange obtenu est très légèrement

trouble. À l'inverse, les autres se trouvent localisées, sous forme d'agglomérats, à la surface du liquide. Les nanoparticules de silice partiellement hydrophobes, semblent ainsi adaptées à la formation de l'émulsion huile dans l'eau visée contrairement aux nanoparticules hydrophobes.

Table 15 – L'attribution des bandes d'absorption IRTF des précurseurs utilisés (Innocenzi, 2003; Fedel *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2006; Innocenzi *et al.*, 2005; Jiang *et al.*, 2008).

Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution
TEOS $Si - (-O - CH_2 - CH_3)_4$	MTES $CH_3 - Si - (-O - CH_2 - CH_3)_3$	
2976	2970	$\nu_a(CH_3)$
2929	2915	$\nu_a(CH_2)$
2890	2892	$\nu_s(CH_3)$
1365	1370	$\delta_a(CH_3)$
1296	1290	$\delta_{as}(CH_2)$
-	1260	$\nu(Si - CH_3)$
1168	1190	$\delta_s(CH_3)$
1106	1089	$\nu_a(Si - O - C)$
1082	1080	$\nu_a(Si - O - C)$
965	960	$\delta(CH_3)$
793	794	$\nu(Si - O - C)$

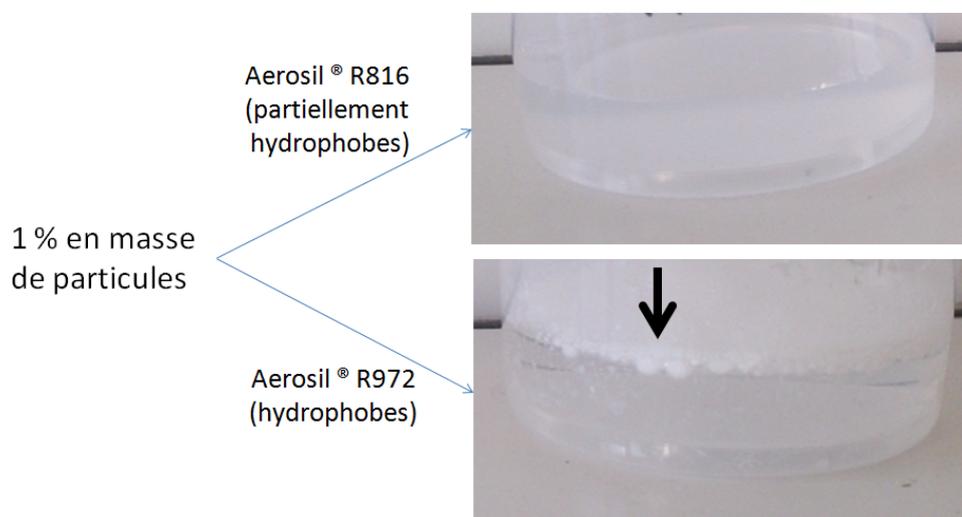


Figure 69 – Quelques clichés des dispersions de nanoparticules d'Aerosil® R816 et d'Aerosil® R972 dans l'eau.

La taille des capsules doit être comprise entre 10 et 100 micromètres de diamètre. Le système d'émulsion sélectionné est 10 % en masse d'actif dans 100 m d'eau cisailés à 1 000 tours par minute par un mobile d'agitation à 4 pales inclinées dans un réacteur

double enveloppe à fond plat de 1 litre. Les agents dispersants utilisés sont 1 g de Tween® 20 ou 0,05 ; 0,1 et 0,3 g d'Aerosil® R816 pour les émulsions de Pickering. Pour éviter toute déstabilisation du système et toute réaction non désirée lors du mélange entre l'émulsion et les précurseurs, le pH de la phase continue et des solutions de précurseurs est ajusté à 2,4 avec de l'acide acétique.

Dans le cas des émulsions de Pickering, 0,5 g de tensioactifs cationiques (le CTAB), sont ajoutés dans le milieu réactionnel après l'émulsion et avant l'insertion des précurseurs silanes hydrolysés pour favoriser la migration des silanols à l'interface et localiser leur condensation.

3.1.2 La structure chimique des nanoparticules de silice

Les nanoparticules de silice hydrophobes et hydrophiles ont une structure chimique proche (figure 70). La large bande d'absorption entre 1270 et 1020 cm^{-1} est attribuée aux bandes des liaisons $Si - O$ et $Si - CH_3$ apportées par les agents de modification de surface greffés. La bande à 811 et celle à 470 cm^{-1} sont liées aux liaisons $Si - O$.

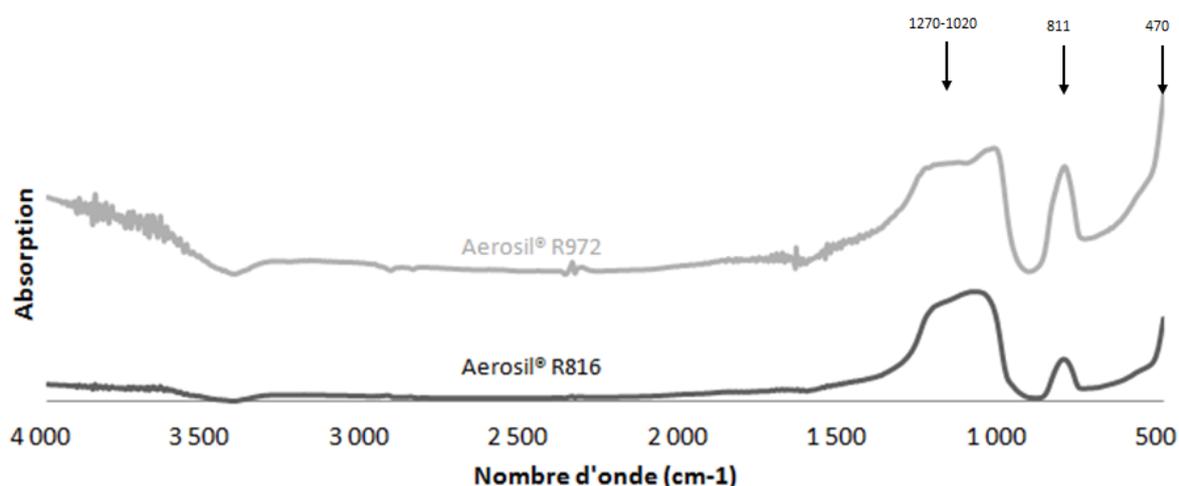


Figure 70 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des nanoparticules de silice.

3.2 Les tensioactifs

3.2.1 La structure chimique des tensioactifs

L'analyse chimique des tensioactifs utilisés a été réalisée par analyse infrarouge à transformée de Fourier (figure 71 et table 16). Les bandes d'absorption caractéristiques du CTAB sont observées à 2918, 2880, 1482, 1433, 962 et 725 cm^{-1} et correspondent aux $\nu(C-H)$ dans les chaînes alkyles, $\delta(C-H)$ dans les groupements CH_3-N , $\nu(C-N)$ et $\rho(-CH_2)$ dans les méthylènes. Les bandes caractéristiques du Tween® 20 correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons $-OH$, $C-H$ des alkyles et $C=O$ et $C-O$ des groupements esters et de cisaillement dans le plan des liaisons CH_2 . Elles sont observées à 3500-3000, 2923, 2871, 1736, 1467 et 1249 cm^{-1} .

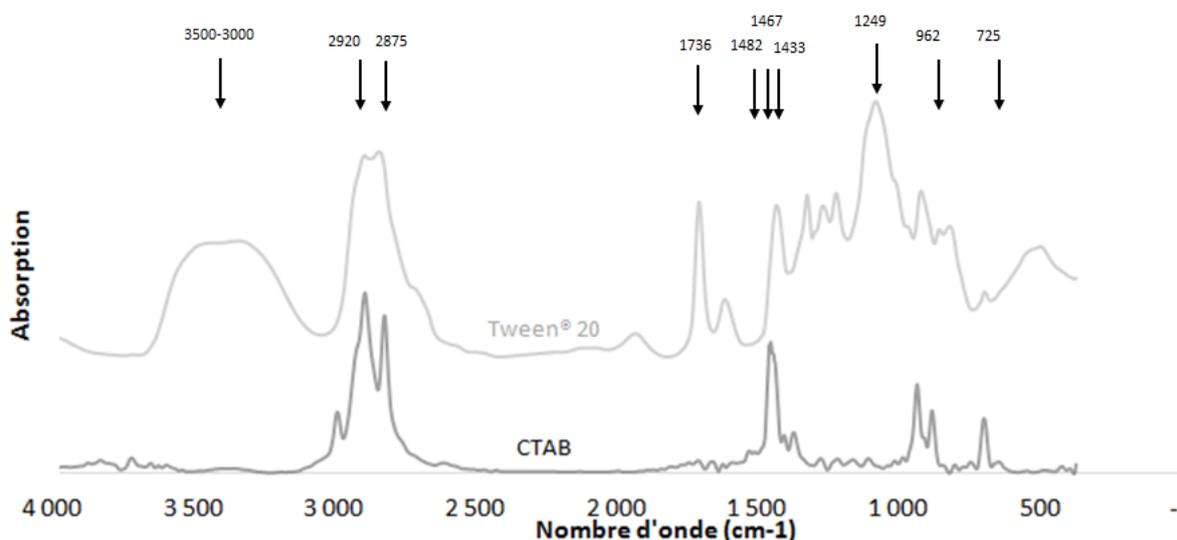


Figure 71 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des tensioactifs.

3.2.2 La stabilité thermique des tensioactifs

La stabilité thermique des tensioactifs utilisés est étudiée pour évaluer leur influence sur la stabilité des microparticules synthétisées (figure 72). Le CTAB se dégrade entre 210 et 320 °C avec une vitesse maximale de dégradation à 290 °C. Le Tween® 20 est plus stable, il se dégrade entre 300 et 430 °C avec une vitesse maximale de perte de masse à 405 °C.

Table 16 – L'attribution des bandes d'absorption IRTF des tensioactifs (Tang *et al.*, 2013; Rakshit *et al.*, 2015).

Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution
CTAB	Tween® 20	
-	3500-3000	$\nu(-OH)$
2918	2923	$\nu_{as}(C-H)$ alkyles
2880	2871	$\nu_s(C-H)$ alkyles
-	1736	$\nu(C=O)$ esters
1482	-	$\delta_s(C-H) CH_3 - N$
-	1467	$\delta(CH_2)$
1433	-	$\delta_s(C-H) CH_3 - N$
-	1249	$\nu(C-O)$ ester
962	-	$\nu(C-N)$
725	-	$\rho(CH_2)$ méthylène

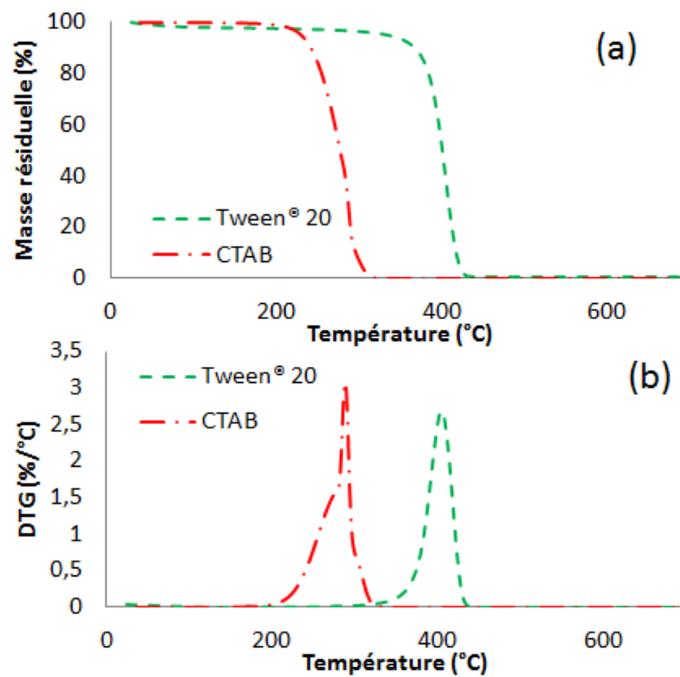


Figure 72 – L'analyse thermogravimétrique des tensioactifs.

Troisième partie

Les émulsions de Pickering d'actifs lipophiles

Chapitre 1

Les émulsions de Pickering d'actifs lipophiles

1	L'étape de cisaillement	136
2	La stabilité prolongée des émulsions de Pickering	137
3	L'aspect macroscopique des émulsions de Pickering	139
4	La granulométrie de l'émulsion	141

Introduction

Dans un procédé d'encapsulation, la première étape est l'émulsion. Elle peut être qualifiée d'étape limitante puisqu'elle détermine le diamètre et la distribution en taille des microparticules. Elle doit rester stable suffisamment longtemps pour permettre la formation de la membrane. Dans cette étude, les émulsions de Pickering sont utilisées d'une part pour améliorer la stabilité des émulsions et d'autre part pour limiter l'exsudation de l'actif lors de la formation de la membrane. Une première partie de l'étude porte sur l'étude de la stabilité des émulsions de Pickering réalisées avec les différents actifs sélectionnés. À partir d'essais préliminaires, portant sur l'optimisation du procédé des émulsions huile dans l'eau avec un tensioactif non ionique, l'émulsion est réalisée avec 10 g d'actif dans 100 ml d'eau contenant 1 g de Tween® 20 préalablement dispersé. L'agitateur utilisé est mobile à quatre pales inclinées tournant à 1 000 tours par minute durant 30 minutes. L'émulsion obtenue est suffisamment stable, ses gouttelettes ont un diamètre moyen d'environ 30 μm . Pour valider les essais, les émulsions de Pickering avec les nanoparticules de silice commercialisées sous le nom d'Aerosil® R816 ont été réalisées dans les mêmes conditions. Différents taux de nanoparticules ont été testés pour stabiliser les gouttelettes, *i.e.* 3, 1 et 0,5 % en masse de la phase dispersée.

1 L'étape de cisaillement

La figure 73 présente les clichés de l'émulsion de Pickering réalisée avec 10 g de RDP dans 100 ml d'eau contenant 0,1 g de nanoparticules d'Aerosil® R816. Une observation microscopique est réalisée toutes les 5 minutes pendant une heure pour suivre l'émulsion. En début d'émulsion, la plupart des gouttelettes ont un diamètre moyen compris entre 100 μm et 500 μm , très peu de gouttelettes sont plus petites que 100 μm . Une diminution du diamètre des gouttelettes est observée lors des 25 premières minutes.

En effet, après 5 minutes de cisaillement, les plus grosses gouttelettes ont une taille de l'ordre de 500 μm , pour atteindre 300 μm après 20 minutes. Au bout d'une demi-heure, elles ne font plus que 200 μm . De plus, de petites gouttelettes (diamètre moyen inférieur à 100 μm) commencent à se former à partir d'une vingtaine de minutes. Entre 30 minutes et 1 heure, la taille ne varie plus. L'équilibre entre le cisaillement et la coalescence est donc atteint au bout de 30 minutes d'agitation pour la quantité de nanoparticules utilisées et la taille des gouttelettes est satisfaisante (majoritairement comprise entre 10 et 100 μm).

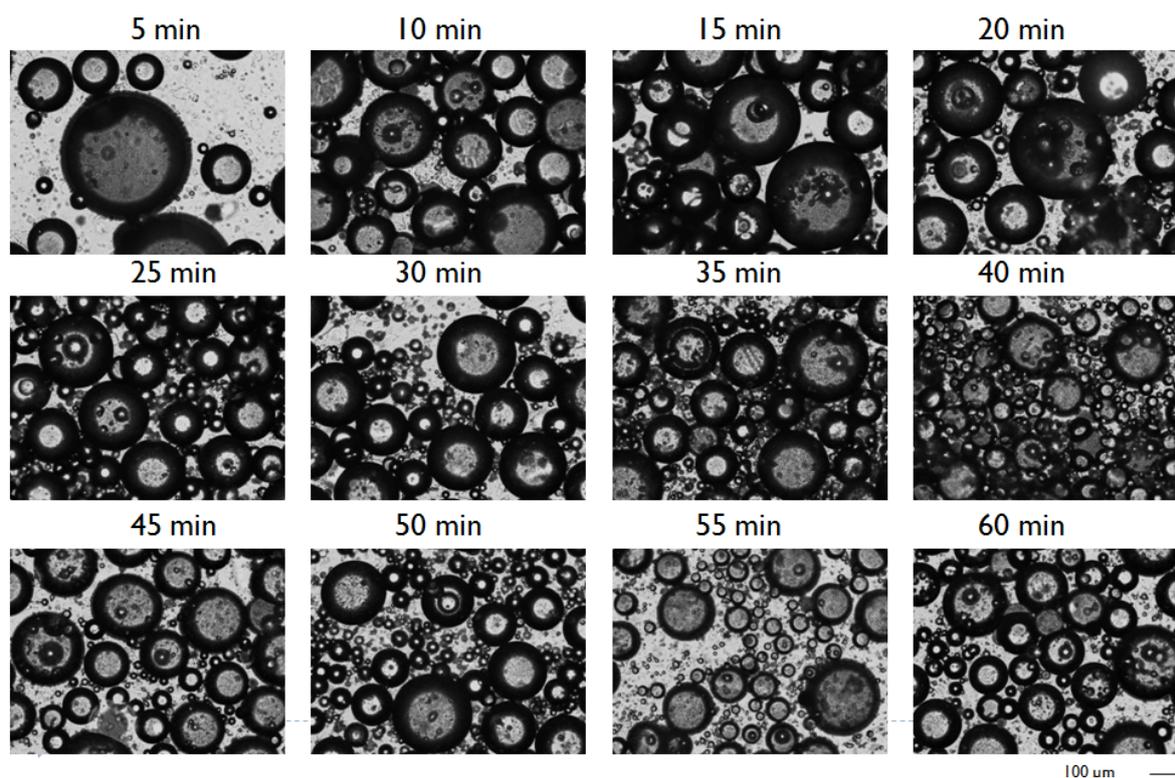


Figure 73 – Quelques clichés optiques d’une émulsion de Pickering réalisée à température ambiante avec du RDP et 1 % de nanoparticules de silice en fonction du temps d’agitation (grossissement $\times 10$).

2 La stabilité prolongée des émulsions de Pickering

La figure 74 présente les clichés obtenus par microscopie optique des émulsions réalisées avec 10 g de phase dispersée (BDP ou huile de ricin) cisailés pendant 30 minutes avec 3, 1 et 0,5 % en masse de nanoparticules de silice. Après l’arrêt de l’agitation, les prélèvements ont été faits à différents temps entre 5 minutes et 1 semaine pour vérifier la stabilité des émulsions stabilisées avec des nanoparticules de silice. Une redispersion est réalisée par une agitation manuelle. Dans tous les cas, des gouttelettes de quelques micromètres à 500 μm sont observées. Pour les deux actifs, les diamètres les plus importants sont visibles avec 0,5 % de nanoparticules. Il y a peu de variations de taille entre 1 et 3 % et les gouttelettes sont majoritairement plus petites que 100 μm . Comme dans les travaux de Gan *et al.* et de Wen *et al.*, pour les émulsions réalisées avec 0,5 % de nanoparticules, le diamètre moyen est plus important et la distribution de taille est plus large. La taille de l’émulsion a tendance à diminuer avec la quantité de nanoparticules jusqu’à une taille limite (Gan *et al.*, 2014; Wen *et al.*, 2014).

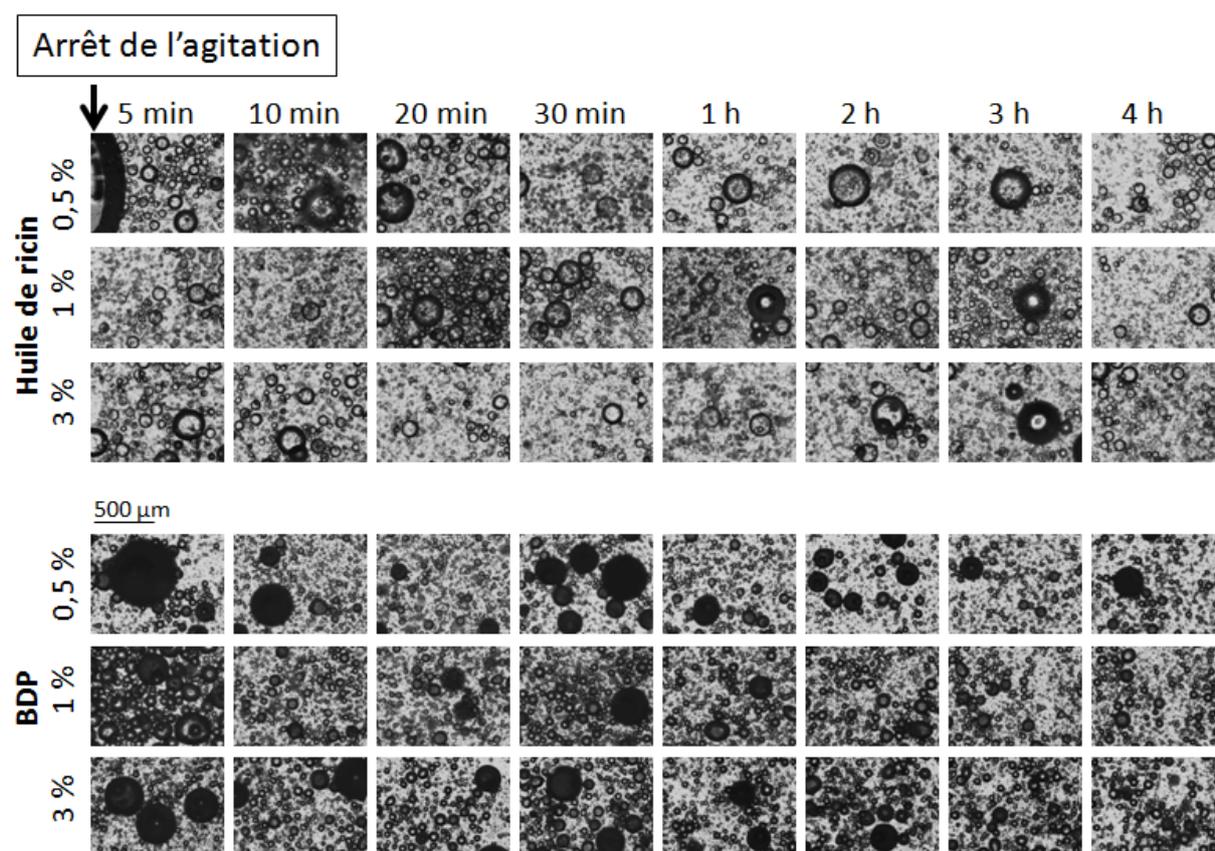


Figure 74 – La stabilité des émulsions de Pickering en fonction de l'actif et du taux de nanoparticules de silice utilisé par microscopie optique (grossissement x 10).

Chevalier et Bolzinger décrivent trois régimes distincts qui dépendent de la teneur en nanoparticules de silice (figure 75) dans les émulsions huile dans l'eau (Chevalier et Bolzinger, 2013). Dans le premier régime, la quantité de nanoparticules de silice est trop faible pour stabiliser la surface des gouttelettes et l'émulsion échoue. Dans le second, la surface pouvant être couverte et donc stabilisée augmente avec la quantité de nanoparticules utilisée et la taille des gouttelettes diminue progressivement. Enfin, dans le troisième régime, la taille est contrôlée par les paramètres de cisaillement. Les nanoparticules sont en excès par rapport à l'interface créée. Elles restent agrégées dans la phase continue conduisant à l'augmentation de la viscosité de la solution. Dans le cas de l'étude menée dans cette thèse, 0,5 % de nanoparticules correspondent au second régime et 1 et 3 % peuvent être attribués au troisième régime. Pour éviter l'augmentation de la viscosité de la solution et les interactions indésirables entre les précurseurs et les nanoparticules en excès pendant la synthèse de la membrane, l'excès le moins important de nanoparticules est favorisé. Dans les conditions expérimentales citées ci-dessus, les formulations préparées avec 1 % de nanoparticules de silice sont sélectionnées pour la mise en émulsion des actifs

avant leur encapsulation.

La taille n'augmente pas avec le temps et après 1 semaine de stockage, les deux phases restent séparées avec peu de réarrangements et de variations de taille. Aucun phénomène de mûrissement d'Ostwald ou de coalescence limitée n'est observé entre 5 minutes et 1 semaine. Le recouvrement des gouttelettes par les nanoparticules de silice est donc satisfaisant et la taille des gouttelettes est déterminée par les paramètres de cisaillement et en particulier par la vitesse de rotation du mobile d'agitation.

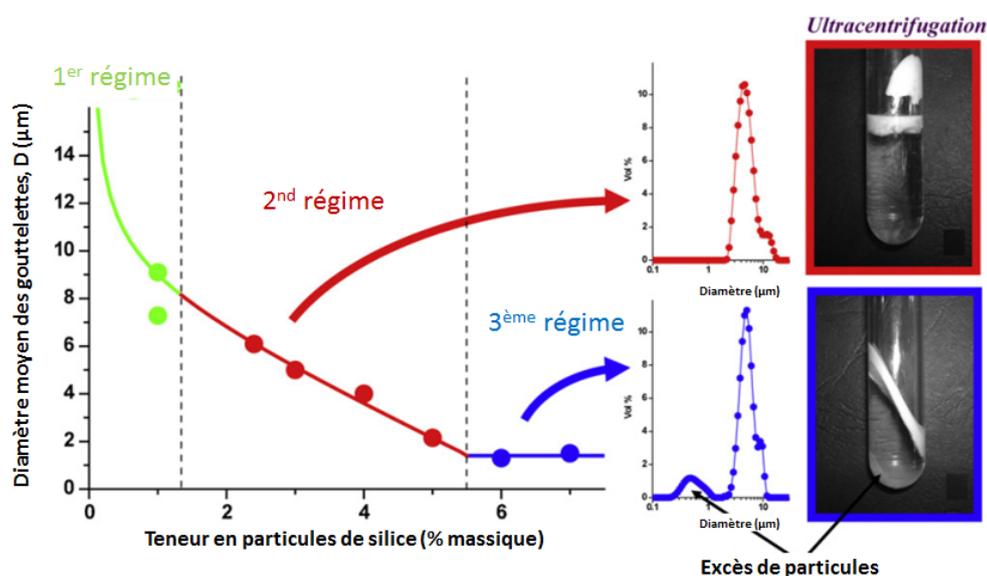


Figure 75 – La variation de la taille des gouttelettes d'une émulsion en fonction de la quantité de nanoparticules de silice introduite dans le milieu (Chevalier et Bolzinger, 2013).

3 L'aspect macroscopique des émulsions de Pickering

L'aspect macroscopique d'émulsions de Pickering préparées avec de l'huile de ricin, du BDP et du RDP et avec trois taux de nanoparticules (3, 1 et 0,5 % en masse) est étudié visuellement (figure 76). Lors d'un stockage à température ambiante, les phénomènes de sédimentation et de crémage sont visibles après quelques minutes. Ils sont liés à la différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée. En effet, pour le RDP et le BDP dont les densités respectives sont 1,26 et 1,31 (pour $n=1,1$ et $n=1,2-1,3$; n correspondant au nombre de répétitions des groupements structuraux bifonctionnels conformément à la figure 54), la phase dispersée sédimente. Un gradient de taille,

lié à la vitesse de sédimentation V (m/s) qui augmente avec le rayon r (m) de la goutte conformément à la loi de Stokes (équation 15) est observé. Les plus grosses gouttelettes se trouvent au fond du tube et les plus petites, en haut dans la phase sédimentée. Ce phénomène est particulièrement observé pour les émulsions du RDP dont la densité est supérieure à celle du BDP.

$$V = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\eta} \quad (15)$$

avec g l'accélération de la pesanteur (m/s^2), $\Delta(\rho)$ la différence de masse volumique entre les deux phases (kg/m^3) et η la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Pour une phase dispersée de densité proche de celle de la phase continue (0,96 pour l'huile de ricin), le phénomène de crémage est limité. En effet, en plus du crémage, la sédimentation est également observée pour les émulsions d'huile de ricin réalisées avec 0,5 et 1 % de nanoparticules de silice. Ce phénomène est expliqué par la combinaison entre les gouttelettes et les nanoparticules de silice, dont la densité est proche de 2,1. Dans la formulation contenant 3 % de nanoparticules, l'excès de nanoparticules qui s'agglomèrent aux interfaces et créent des pontages (figure 38 - b) entre les gouttelettes est responsable de la sédimentation de l'ensemble des gouttelettes.

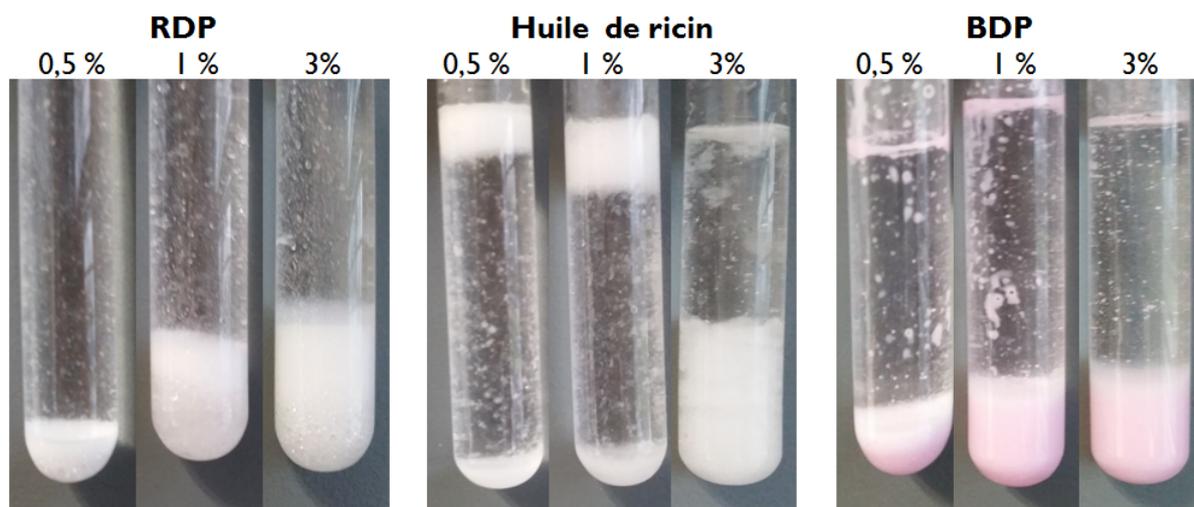


Figure 76 – L'effet de la quantité de nanoparticules de silice sur la morphologie macroscopique des émulsions de Pickering en fonction de l'actif.

Avec la même quantité de phase dispersée, la variation de la hauteur de la zone de sédimentation ou le crémage augmente avec la quantité de nanoparticules de silice. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Song *et al.*, 2015; French *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015a). Selon Delgadillo, l'augmentation de la quantité de nanoparticules diminue la tendance naturelle d'agrégation ou de floculation des gouttelettes (Delgadillo, 2011). Pour des quantités de nanoparticules importantes comparées à l'interface à recouvrir, les nanoparticules en excès dans la phase continue inhibent l'agrégation des gouttelettes et conduisent à l'augmentation du volume de crémage. Dans l'étude de Song *et al.*, le volume de crémage augmente avec la quantité de nanoparticules puis reste constant pour les taux de nanoparticules élevés (supérieurs à 5 % en masse) (Song *et al.*, 2015).

4 La granulométrie de l'émulsion

Une étude de la variation de taille des gouttelettes d'une émulsion d'huile de ricin préparée dans ces conditions avec 1 % de nanoparticule a été réalisée par granulométrie à diffusion statique de la lumière (figure 77). Les prélèvements ont été réalisés entre 1 minute et une semaine après la redispersion manuelle des gouttelettes. Le diamètre moyen des gouttelettes est de l'ordre de 30 μm et ne varie pas de façon significative au cours du temps. La majorité des gouttelettes a une taille comprise entre 10 et 60 μm pour tous les prélèvements. Il n'y a donc pas de variation de taille de l'émulsion notable ni de réarrangement entre les gouttelettes.

Aucun phénomène de déstabilisation irréversible de l'émulsion (coalescence ou mûrissement d'Ostwald) ne se produit. Seuls le crémage et la sédimentation liés aux différences de densité et de viscosité entre les deux phases sont observés, sans interaction forte entre les gouttelettes. Elles peuvent ainsi être redispersées par une agitation manuelle. Ces résultats confirment que pour 1 % de nanoparticules utilisées, le contrôle de la taille est régi par les paramètres de cisaillement et non par la quantité de nanoparticules, contrairement aux travaux de Ashby et Binks cités par Roy-Perreault *et al.* dans lesquels 80 heures sont nécessaires pour obtenir un diamètre constant (Ashby et Binks, 2000; Roy-Perreault *et al.*, 2005). Dans leur cas, c'est la quantité de nanoparticules et non le cisaillement qui détermine la taille de l'émulsion et la formulation se situe dans le second régime de Chevalier et Bolzinger (Chevalier et Bolzinger, 2013). Le phénomène de coalescence se déroule durant les 80 premières heures, il est limité et s'arrête lorsque les gouttelettes sont totalement recouvertes de nanoparticules. Cette étude permet de valider le diamètre moyen et la dispersion de taille des gouttelettes (entre 10 et 100 μm).

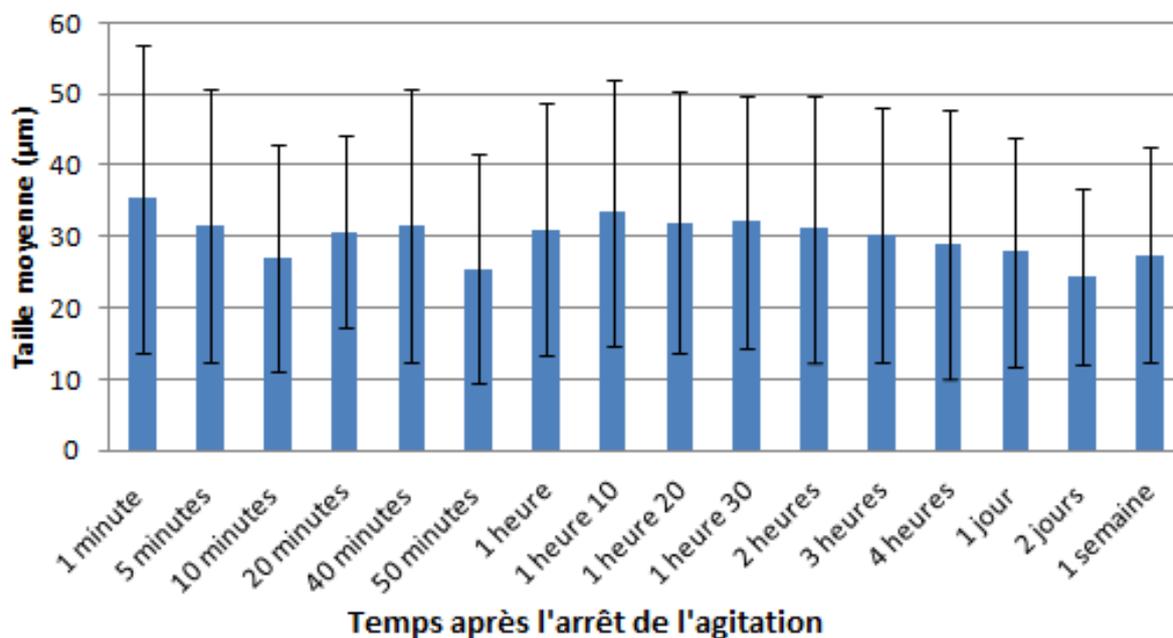


Figure 77 – La variation du diamètre moyen des gouttelettes d’une émulsion de Pickering au cours de temps.

Conclusion

La stabilité “infinie” des émulsions de Pickering pour le système étudié dans ce travail de thèse a été observée dans ce chapitre. En effet, malgré le crémage et la sédimentation, l’émulsion stabilisée par des nanoparticules de silice reste stable plus d’une semaine sans que les phénomènes de déstabilisation irréversibles des émulsions comme la coalescence ou le mûrissement d’Ostwald ne soient observés, et ce, pour tous les actifs sélectionnés. Une agitation manuelle est suffisante pour redisperser les gouttelettes dans le milieu. L’agitation mécanique imposée lors de la synthèse de la membrane est donc suffisante. À l’inverse, les émulsions préparées avec des tensioactifs, sont connues pour se démixer très rapidement, la séparation de phase se déroulant dans les quelques heures après la fin de l’agitation. Les émulsions préparées durant 30 minutes avec 1 % de nanoparticules sont sélectionnées pour la suite de l’étude. En effet, elles permettent d’obtenir des émulsions avec un diamètre moyen d’environ 30 µm et avec une distribution de taille comprise entre 10 et 60 µm.

Chapitre 2

L'influence du système d'émulsion sur l'encapsulation sol-gel

1	Les protocoles et formulations de synthèse	144
2	La structure chimique des microparticules	146
3	La granulométrie	149
4	La morphologie des microparticules	150
5	La stabilité thermique des microparticules	153

Introduction

L'étude des différents types d'émulsions ayant été réalisée dans le chapitre précédent, des premiers essais d'encapsulation correspondant à ces émulsions et l'étude de l'influence des dispersants utilisés sur les propriétés des microparticules sont traités dans ce chapitre. Ainsi, une première partie des travaux d'encapsulation porte sur la comparaison entre l'encapsulation de deux phases huileuses, l'huile de ricin et le BDP, avec les émulsions de Pickering et celles basées sur l'utilisation d'un tensioactif non ionique, le Tween® 20.

1 Les protocoles et formulations de synthèse

Les microparticules silicones sont préparées par un procédé sol-gel après la mise en émulsion de l'actif. La polymérisation sol-gel se déroule en deux étapes, *i.e.* l'hydrolyse du précurseur pour substituer les groupements alkyles par des groupements hydroxyles et la formation des silanols, elle est suivie leur condensation, à l'origine de la formation du réseau polysiloxane de la membrane. L'hydrolyse peut être catalysée en milieu acide ou basique avec une vitesse minimale vers pH 7. La vitesse de condensation est minimale à pH 2 et maximale à pH 7. De plus, le choix du pH permet le contrôle de la taille et de la forme des microparticules. En effet, à pH acide, l'hydrolyse est rapide et la condensation lente, ce qui conduit à la croissance lente et uniforme d'une membrane dense et homogène. À pH basique, la condensation rapide favorise la formation d'une membrane dense, non uniforme, et d'agrégats. Dans ce travail, la polymérisation de la membrane débute à pH acide (2,4). Un premier protocole expérimental utilisant une montée de pH suivant une rampe d'environ 30 minutes, et basé sur les travaux de Zhang *et al.* et Balguerie et Bone a été utilisé (figure 78) (Zhang *et al.*, 2010a; Balguerie et Bone, 2009). La solution de précurseurs hydrolysés à pH 2,4, préparée avec 10 g de TEOS, est ajoutée goutte à goutte dans l'émulsion, préparée avec un rapport massique précurseurs/actif de 1. La condensation lente des précurseurs pour préformer la membrane se déroule pendant 24 heures. La formation de la membrane est accélérée par la montée du pH jusque 5,5 par ajout de soude à 20 %. La montée du pH doit être progressive et dure 30 minutes environ, et le pH reste inférieur à 6 pour éviter la gélification du système et l'agglomération des microparticules. La maturation est poursuivie durant 2h pour permettre la condensation complète des silanols précurseurs et la formation de microparticules solides. L'ensemble de la synthèse est réalisée à 45°C. La suspension ainsi préparée est filtrée, rincée à l'eau et séchée à température ambiante.

La première partie de l'étude porte sur l'influence des nanoparticules de silice sur les caractéristiques des microcapsules. Quatre synthèses ont ainsi été réalisées à partir du procédé décrit. Deux actifs différents, le BDP et l'huile de ricin et deux types d'émulsions, l'une préparée avec un tensioactif non ionique, le Tween® 20, et l'autre avec les nanoparticules de silice sont testés. Dans le cas des nanoparticules de silice, un tensioactif cationique est utilisé pour fonctionnaliser les gouttelettes de l'émulsion et favoriser la migration des espèces silanols électronégatives à l'interface. Les différentes formulations sont résumées dans la table 17.

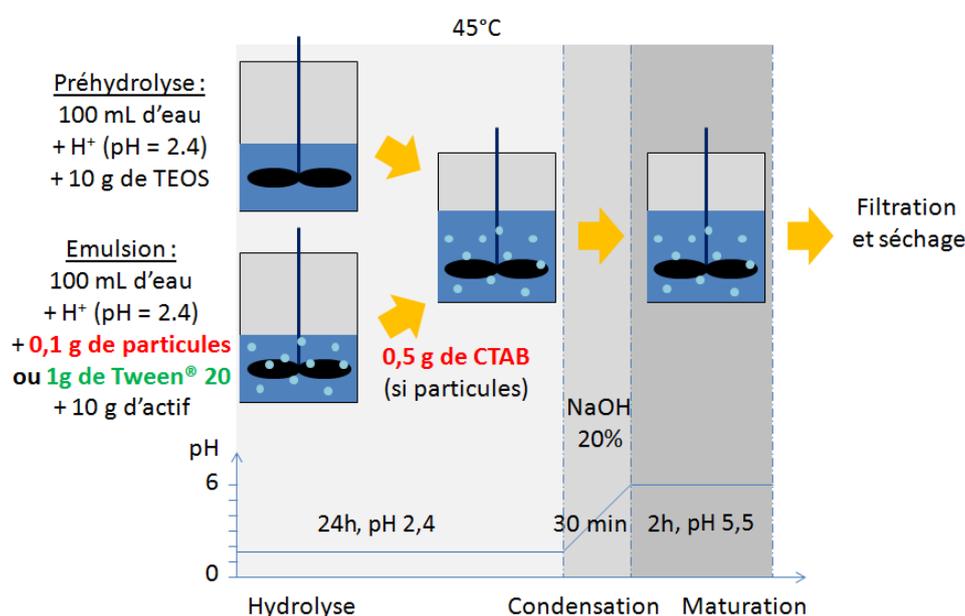


Figure 78 – Le protocole de synthèse utilisé lors de l'étude de l'influence du système d'émulsion.

Table 17 – Les différentes formulations de synthèses réalisées lors de l'étude de l'influence du système d'émulsion.

Nom	Émulsifiant	Principe actif
Tween® 20-Ricin	Tween® 20	Ricin
Aerosil® R816-Ricin	Aerosil® R816/CTAB	Ricin
Aerosil® R816-BDP	Aerosil® R816/CTAB	BDP
Tween® 20-BDP	Tween® 20	BDP

2 La structure chimique des microparticules

Une étude infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée pour vérifier la composition chimique des microparticules contenant de l'huile de ricin (figure 79 - a) ou du BDP (figure 79 - b) à partir des deux types d'émulsion. Les attributions des différentes bandes sont résumées dans la table 18. Le spectre de la membrane seule a été obtenu en utilisant du cyclohexane comme phase dispersée. L'analyse de la structure chimique de l'huile de ricin et du BDP ont été réalisées en parties 1.2.1 et 1.1.2 du chapitre sur la caractérisation des matières premières.

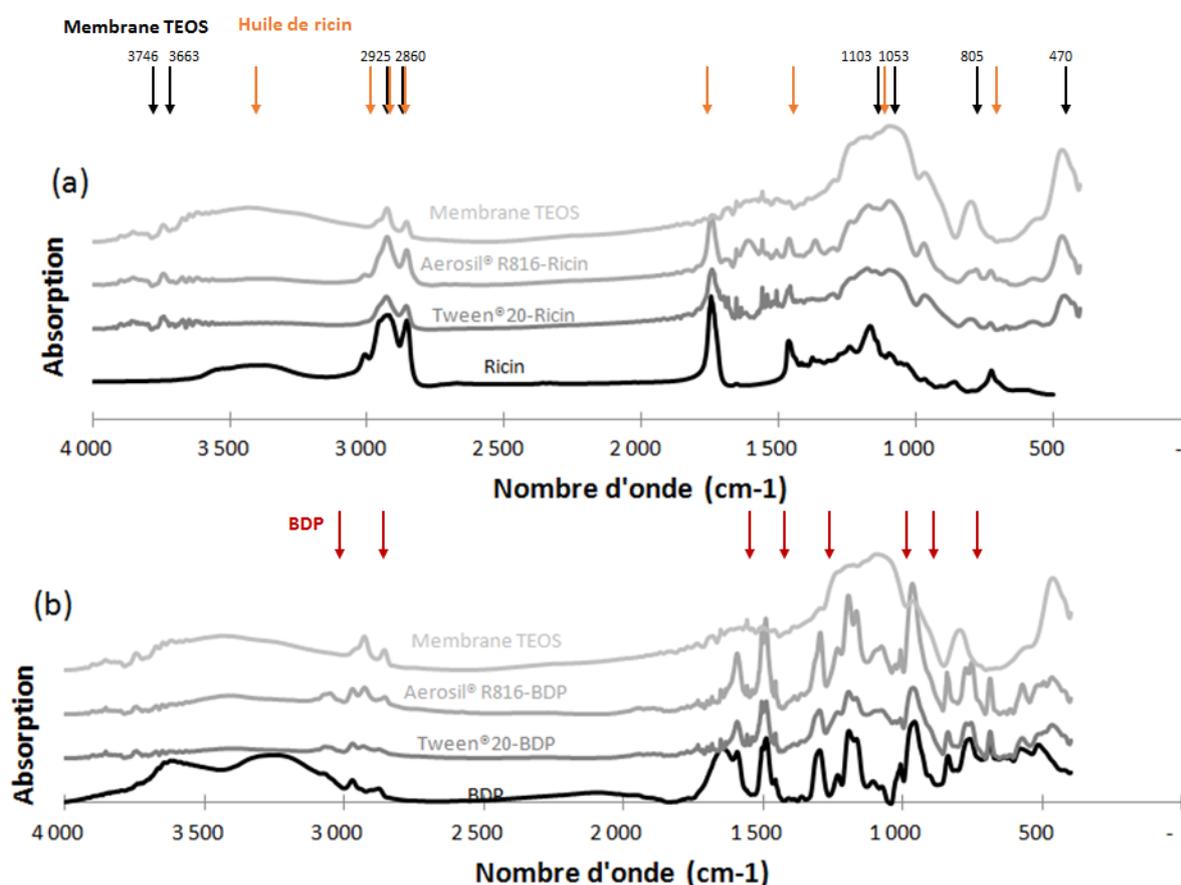


Figure 79 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des microparticules contenant de l'huile de ricin (a) et du BDP (b).

Le spectre de la membrane polysiloxane préparée avec le TEOS selon le protocole décrit a été étudié pour analyser sa conformation chimique, notamment en surface. En effet, les silanols peuvent être différenciés par leur configuration et leurs interactions (figure 80). La bande d'absorption caractéristique des silanols géminés (deux fonctions hydroxyles

liées à un même atome de silicium) ou isolés (une fonction hydroxyle liée à un atome de silicium formant trois liaisons avec les atomes d'oxygène participant à la structure de la membrane) est présente à 3746 cm^{-1} . La bande à 3663 cm^{-1} est attribuée aux silanols vicinaux ou pontants, pour lesquels les fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents forment des liaisons hydrogène. La bande à 3720 cm^{-1} correspondant aux hydroxyles pontants terminaux n'est cependant pas observée. Les bandes d'absorption intenses caractéristiques des ponts siloxanes $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ responsables de la formation du réseau polysiloxane de la membrane sont observées à 1103 , 1053 , 805 et 470 cm^{-1} . D'autres bandes sont également présentes, *i.e.* celles à 2925 et 2860 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des $\text{C} - \text{H}$ aliphatiques. Ainsi, le réseau polysiloxane est bien formé. Les silanols de surface et de bouts de chaînes sont également observés.

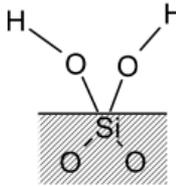
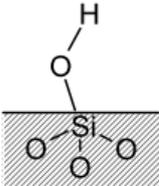
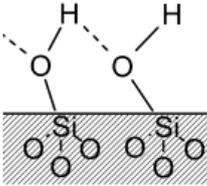
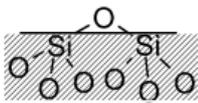
Silanol	Géminé	Isolé	Vicinal	Siloxane
				
IR	$\nu_{\text{OH}} \approx 3\,747\text{ cm}^{-1}$ (sans liaison H) $\nu_{\text{OH}} \approx 3\,740\text{ cm}^{-1}$ (une liaison H)	$\nu_{\text{OH}} \approx 3\,747\text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}} \approx 3\,660\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{OH}} \approx 3\,720\text{ cm}^{-1}$ terminaux	$\delta_{\text{Si-O}} \approx 470\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Si-O}} \approx 810\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Si-O}} \approx 1110\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Si-O}} \approx 1050\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$

Figure 80 – L'attribution IRTF des différents silanols de surface et des ponts siloxanes (de Monredon-Senani, 2004).

Les spectres des microparticules contenant de l'huile de ricin présentent les bandes caractéristiques de l'actif. En effet, la bande localisée 3008 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons $=\text{C} - \text{H}$ des insaturations, les deux bandes d'absorption intenses attribuées aux vibrations de valence des groupements CH_2 et CH_3 sont observées à 2923 et 2854 cm^{-1} . Les bandes à 1748 et 723 cm^{-1} , correspondent à l'élongation des liaisons $\text{C} = \text{O}$. La vibration de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ apparaît à 1458 cm^{-1} et la vibration d'élongation des liaisons $\text{C} - \text{O}$ des groupements esters à 1162 cm^{-1} avec les épaulements à 1095 et 1240 cm^{-1} .

Les bandes caractéristiques de la membrane silicone sont également présentes. Les spectres des microparticules préparées avec chacun des deux agents de surface présentent

la bande attribuée aux vibrations d'élongation des silanols géminés ou isolés à 3746 cm^{-1} et des silanols vicinaux à 3663 cm^{-1} . Les bandes à 2925 et 2860 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des $C - H$ aliphatiques de l'huile de ricin et de la membrane. Enfin, les trois bandes attribuées à la vibration d'élongation des liaisons $Si - O$ et celles attribuées à leur cisaillement dans le plan sont observées à 1103 , 1053 , 805 et 470 cm^{-1} .

Table 18 – L'attribution des bandes d'absorption IRTF des microcapsules contenant de l'huile de ricin ou du BDP (Salaün *et al.*, 2013b; Murashko *et al.*, 1999; Girouard et Lapierre, 2008).

Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution
Actifs		
BDP	Huile de ricin	
-	3429	$\nu(-OH)$
3100-3000	-	$\nu(-CH)$ aromatiques
-	3008	$\nu(C - H)$ insaturations
2969-2972	-	$\nu(-CH)$
-	2923	$\nu(CH_2)$
-	2854	$\nu(C - H)$
-	1742	$\nu(C = O)$
1593	-	$\nu(C = C)$ aromatiques
1491	-	$\nu(C - C)$ aromatiques
-	1458	$\delta(CH_2)$
1303	-	$\nu(P = O)$ phosphores pentavalents
1188	-	$\nu(Aro - O)$
-	1162 + épaulements à 1095 et 1240	$\nu(C - O)$ ester
956	-	$\nu(P - O - C)$ phénylphosphates pentavalents
838-841	-	$\nu(Aro)$ cycle aromatique para
-	723	$\delta(CH_2)$
Membrane TEOS		
	3746	$\nu(Si - OH)$ géminés ou isolés
	3663	$\nu(Si - OH)$ vicinaux
	2925	$\nu_a(CH_2)$
	2860	$\nu_s(CH_3)$
	1103	$\nu(Si - O)$
	1053	$\nu(Si - O)$
	805	$\nu(Si - O)$
	470	$\delta(Si - O)$

De même, les bandes caractéristiques du BDP et celles de la membrane silicone sont observées dans les spectres des microparticules contenant l'actif RF (figure 79 - b). Les bandes à $3100-3000$ et 2969 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des C-H aromatiques. Les bandes à 1593 et 1491 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons $C = C$ aromatiques et $C - C$ aromatiques. L'élongation des liaisons $P = O$

portées par des phosphores pentavalents est observé à 1303 cm^{-1} et celles des liaisons $Aro - O$ et $P - O - C$ dans les phénylphosphates pentavalents sont respectivement visibles à 1188 et 956 cm^{-1} . La bande d'absorption à 841 cm^{-1} est attribuée aux cycles aromatiques en configuration para.

Les deux actifs utilisés, *i.e.* l'huile de ricin et le BDP ainsi que la membrane silicone sont donc bien présents dans les poudres préparées à partir des deux types d'émulsions.

3 La granulométrie

La morphologie des microparticules en formation ne varie pas significativement lors des premières 24 heures (figure 81). La montée du pH conduit à l'accélération de la condensation des groupements silanols pour former le réseau polysiloxane de la membrane. Cette synthèse de la membrane est accompagnée de l'agglomération des microparticules et de la formation d'amas.

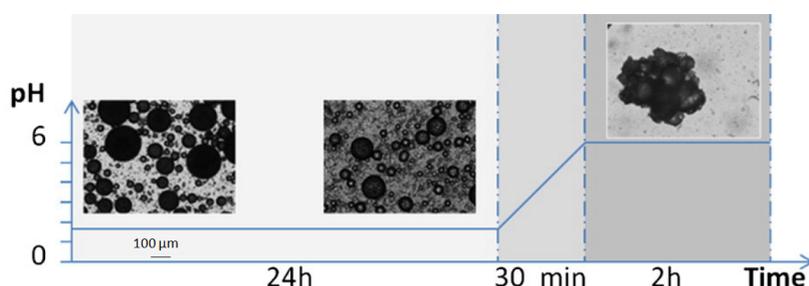


Figure 81 – La variation de la morphologie des microparticules au cours de la synthèse par microscopie optique (grossissement x10).

La figure 82 présente la distribution de taille en solution en fin de synthèse des microparticules préparées avec les deux actifs, l'huile de ricin et le BDP, et les deux agents de surface sélectionnés, le Tween® 20 et l'Aerosil® R816. Pour toutes les formulations, les microparticules ont une distribution de taille comprise entre $0,5$ et $100\text{ }\mu\text{m}$. Le diamètre moyen est de $30\text{ }\mu\text{m} \pm 18\text{ }\mu\text{m}$. De plus, 85 à 95 % des microparticules ont un diamètre moyen compris entre 10 et $100\text{ }\mu\text{m}$.

Pour l'huile de ricin, les émulsions réalisées avec les deux types d'agents de surface, la distribution de taille présente un profil relativement similaire, de type bimodal.

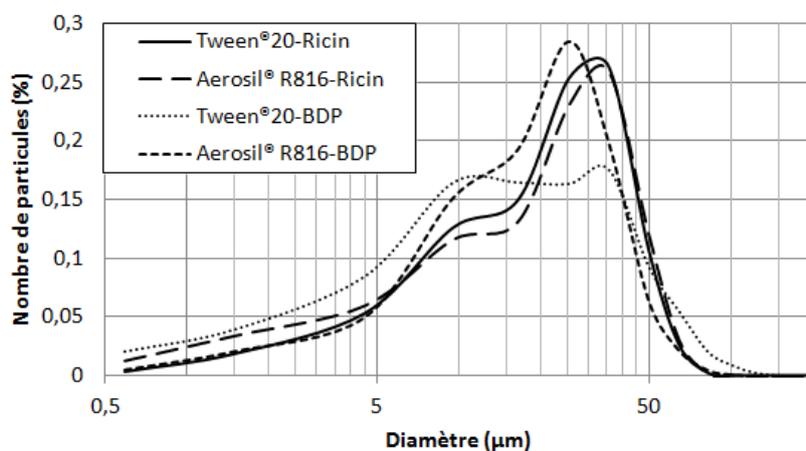


Figure 82 – La distribution de taille, en nombre, des microparticules en solution préparées avec du BDP et de l'huile de ricin dont l'émulsion a été faite avec du Tween® 20 et de l'Aerosil® R816.

Le premier mode est centré sur 6 µm pour les deux émulsions. Les microparticules de petite taille (< 5 µm) sont cependant plus nombreuses avec les nanoparticules de silice. Le second mode correspond à une population deux fois plus importante que le premier mode. Il est atteint pour 10-15 µm avec le Tween® 20 et une vingtaine de micromètres avec l'Aerosil® R816. Dans ce cas, la distribution de taille des microparticules est plus large pour l'émulsion de Pickering que pour celle préparée avec le Tween® 20.

Les microparticules contenant du BDP sont plus petites que celles contenant l'huile de ricin. Le profil de distribution de taille avec l'Aerosil® R816 est proche de celui des microparticules contenant l'huile. La courbe bimodale présente une distribution plus étroite et un diamètre moyen plus petit. Les deux modes sont atteints pour 6 et 9 µm. Le Tween® 20 quant-à lui entraîne la formation de microparticules avec un diamètre moyen plus petit et une distribution de taille plus homogène et constante entre les deux modes correspondant à 6 et 20 µm.

4 La morphologie des microparticules

Une fois la membrane formée et durcie, les microparticules sont filtrées, rincées et séchées. Le rinçage permet l'élimination des précurseurs n'ayant pas réagi et de l'éthanol libéré lors de l'étape d'hydrolyse. Le séchage est réalisé à température ambiante pour per-

mettre l'évaporation progressive des molécules d'eau dans le réseau polysiloxane et éviter la formation de contraintes mécaniques trop importantes pouvant entraîner la rupture ou la fissuration de la membrane. Une poudre fine est obtenue. Elle a été observée au microscope à balayage électronique (MEB) (figure 83). Des agrégats aux formes diverses de plusieurs centaines de micromètres sont visibles. Ils sont composés de petits amas de particules de silicone sphériques interconnectées, formés par coagulation ou réticulation lors de la condensation catalysée par la montée de pH, l'étape de séchage ayant renforcé leur agrégation. Ce type de structure est habituel dans le cas de précipitations de synthèses réalisées *via* des procédés sol-gel (Li *et al.*, 2013 ; Sciortino *et al.*, 2011 ; Brigante et Schulz, 2011). Ce phénomène est attribué aux émulsions instables, aux énergies de surface des particules élevées ou, plus généralement, à la condensation trop rapide des précurseurs.

La morphologie des microparticules obtenues pour les deux types d'émulsions est différente. Dans le cas du tensioactif non ionique, les microparticules solides sont emprisonnées dans une matrice correspondant à l'actif. Les principaux phénomènes susceptibles d'être à l'origine de la présence d'actif autour des microparticules sont sa mauvaise encapsulation, sa migration au travers de la membrane trop poreuse, la rupture ou la fissuration de la membrane lors des étapes de post-traitement. La phase "liante" étant principalement observée avec l'huile de ricin, la viscosité de l'actif peut jouer un rôle dans ces phénomènes d'exsudation.

Les poudres obtenues à partir de l'émulsion avec les nanoparticules de silice sont plus compactes avec un état de surface rugueux. Les microparticules relativement individualisées, de diamètres compris entre 10 et 100 μm ou formant de petits amas, comme sur la figure 81, se sont tassées et compactées lors du séchage. Les blocs n'étant pas friables, les groupements hydroxyles présents en surface des microparticules réagissent lors de l'étape de séchage, ce qui conduit au pontage des microparticules. L'actif n'est pas observé hors des structures polysiloxanes. Les nanoparticules de silice participent à l'emprisonnement de l'actif et à la formation d'une membrane moins poreuse ou plus solide.

Dans le cas des poudres préparées avec le BDP, des bâtonnets et des "cristaux" multiédriques allongés sont observés. Ils peuvent être attribués aux fragments de membranes cassées suite au séchage (Barbe *et al.*, 2008b).

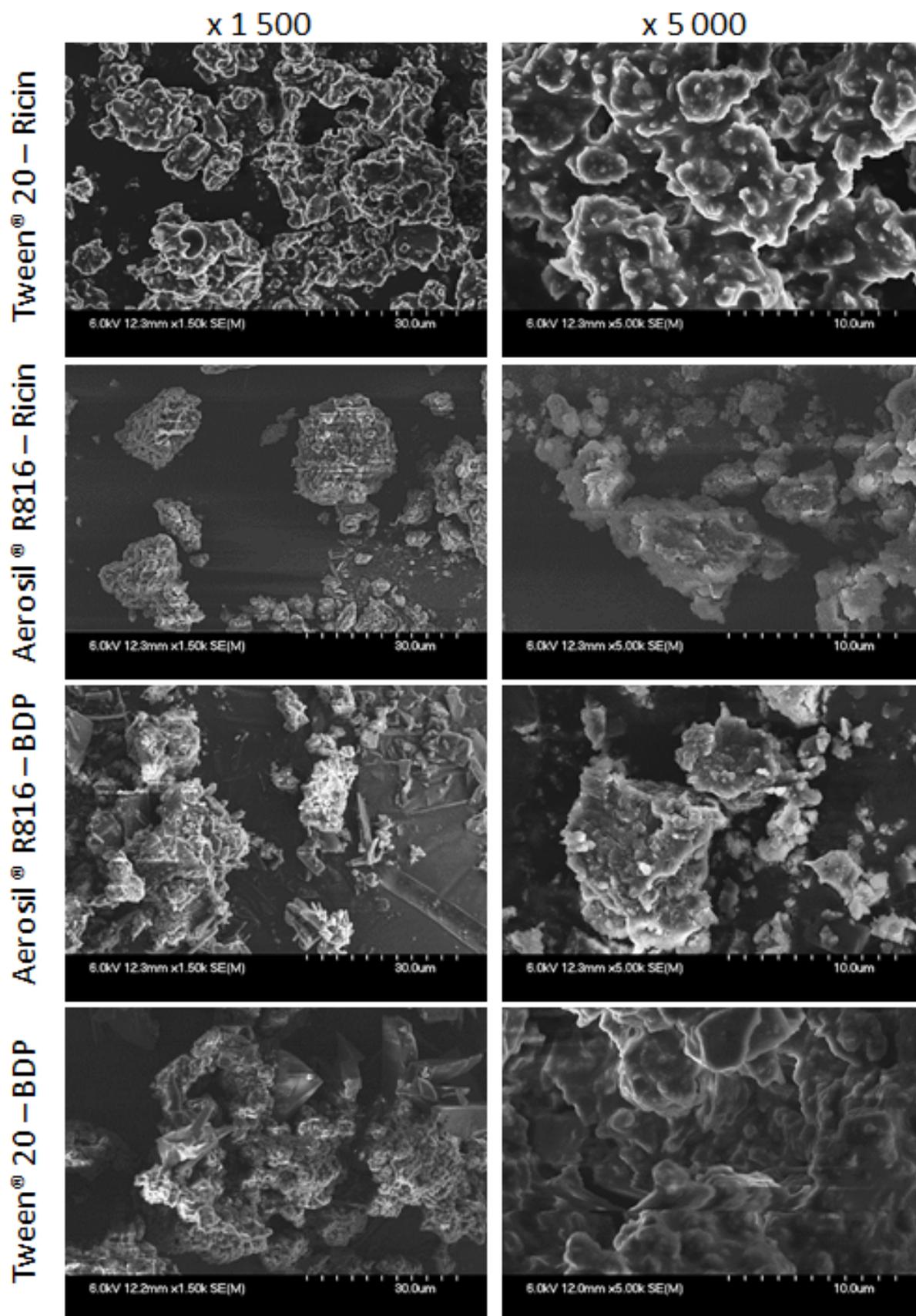


Figure 83 – La microscopie électronique à balayage (MEB) des microparticules : Tween® 20-Ricin (a), Aerosil® R816-Ricin (b), Tween® 20-BDP (c) and Aerosil® R816-BDP (d) (grossissements x1 500 et x 5 000).

5 La stabilité thermique des microparticules

La stabilité thermique des microparticules synthétisées a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) (figure 84). Les figures 84 a et b présentent respectivement les thermogrammes des microparticules contenant du BDP et de l'huile de ricin préparées à partir des deux types d'émulsions. Les figures 84 c et d correspondent aux courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température. La stabilité thermique de l'huile de ricin et du BDP ont été décrites en 1.2.2 et 1.1.3 du chapitre sur la caractérisation des matières premières, celle de la membrane seule a été obtenue en utilisant du cyclohexane comme phase dispersée..

Les microparticules sans actif, préparées avec du cyclohexane dont l'émulsion a été réalisée avec des nanoparticules de silice, sont notées Aérosil R816 - membrane silicone, leur dégradation est présentée en figures 84 a et b. Elles présentent une première perte de masse de 11 % entre 150 et 320 °C liée à l'évaporation de molécules d'eau libérées lors de la condensation des hydroxyles présents dans la membrane, à la déshydroxylation des groupements hydroxyles en surface des microparticules et à la dégradation du CTAB. Pour ces microparticules sans actif, la perte de masse de 5 % intervenant entre 320 et 600 °C est attribuée à la dégradation des groupements hydroxyles isolés (Vansant *et al.*, 1995). 84 % de résidus sont observés à 600 °C.

Les microparticules contenant de l'huile de ricin stabilisée par le tensioactif non ionique présentent le même profil de dégradation en une seule étape que l'actif (figure 84 a et c). La perte de 5 % de la masse à 180 °C est liée à l'évaporation de molécules d'eau issues de la réaction des groupements hydroxyles. La température de vitesse maximale de dégradation est 400 °C et 21 % de résidus sont observés en fin de dégradation et sont attribués au réseau polysiloxane. L'huile de ricin encapsulée à partir de l'émulsion de Pickering avec les nanoparticules de silice présente une dégradation en plusieurs étapes et débutant à plus faible température, comme celle des microparticules sans actif. En effet, après les 5 % de pertes de masse à 180 °C attribués à la réaction des hydroxyles libérant des molécules d'eau, une étape de dégradation correspondant à une perte de masse de 10 à 15 % se déroule entre 180 et 280 °C. Elle correspond à la déshydroxylation des groupements hydroxyles en surface et à la dégradation du CTAB. L'étape de dégradation se déroulant entre 280 et 500 °C, avec une vitesse maximale de dégradation à 370 °C, correspond principalement à la dégradation de l'huile de ricin avec une participation de la dégradation des groupements hydroxyles isolés. La plage de température de dégrada-

tion des microparticules contenant de l'huile ricin préparées avec l'Aerosil® R816 est plus large qu'avec le Tween® 20, cette dégradation progressive peut être liée à la distribution granulométrique plus large avec les nanoparticules de silice entraînant une variation de stabilité plus importante. Avec les nanoparticules de silice, le résidu correspond à 27 % de la masse initiale, ce qui est 6 % plus important que pour les microparticules préparées avec le Tween® 20. Compte tenu de cet écart et du taux de nanoparticules de silice introduites, ces dernières participent de manière significative à la condensation des pré-curseurs et donc à la formation d'une membrane silicone à l'interface eau/huile entraînant une augmentation de la rigidité et de la stabilité thermique des microparticules. Ces résultats concordent avec les observations MEB qui montrent des agglomérats plus compacts dans le cas des émulsions de Pickering.

La dégradation des microparticules contenant du BDP est présentée en figure 84 a et c. La température de début de dégradation des microparticules contenant du BDP est inférieure à celle de l'actif pour les deux types d'émulsions. Pour celle réalisée avec le tensioactif non ionique, une seule étape est observée entre 200 et 600 °C. Elle est attribuée à la dégradation du BDP et des groupements hydroxyles en surface puis isolés. 31 % de résidus sont présents en fin de manipulation. Avec les nanoparticules de silice, les premiers 10 à 15 % de perte de masse sont attribués à la libération d'eau issue de la condensation des hydroxyles, à la déshydroxylation des $-OH$ en surface et à la dégradation du CTAB, comme pour l'huile de ricin. La principale étape de dégradation se déroule entre 250 et 600 °C et est attribuée à la dégradation de l'actif. La dégradation des microparticules contenant du BDP préparées avec l'Aerosil® R816, bien que débutant vers la même température que celle des microparticules préparées avec le Tween® 20, se déroule sur une plage plus importante que celle observée avec le Tween® 20. Ceci peut être expliqué par la proportion plus importante de grosses microparticules avec les nanoparticules de silice qu'avec le tensioactif non ionique. Les grosses microparticules sont donc plus stables que les petites microparticules. Les 40 % de masse résiduelle avec la stabilisation *via* l'émulsion de Pickering sont attribués au réseau polysiloxane. La quantité plus importante de résidu est également attribuée à la présence de nanoparticules favorisant la formation d'une membrane silicone compacte.

Pour les deux types d'émulsions, la plage de température de dégradation plus large pour les microparticules contenant du BDP est attribuée à la formation d'une couche carbonnée protectrice (Feng *et al.*, 2012). Avec le Tween® 20, la plage de dégradation des microparticules contenant de l'huile de ricin correspond à celle de l'actif alors que dans

le cas du BDP, la dégradation commence à 100 °C de moins pour les microparticules que pour l'actif. Dans le cas des émulsions de Pickering, la dégradation des microparticules contenant chacun des actifs débute à plus basse température, mais la plage de dégradation est plus large. De plus, la présence de nanoparticules de silice entraîne l'augmentation de la masse résiduelle. La formation de la membrane silicone est donc favorisée par l'émulsion de Pickering.

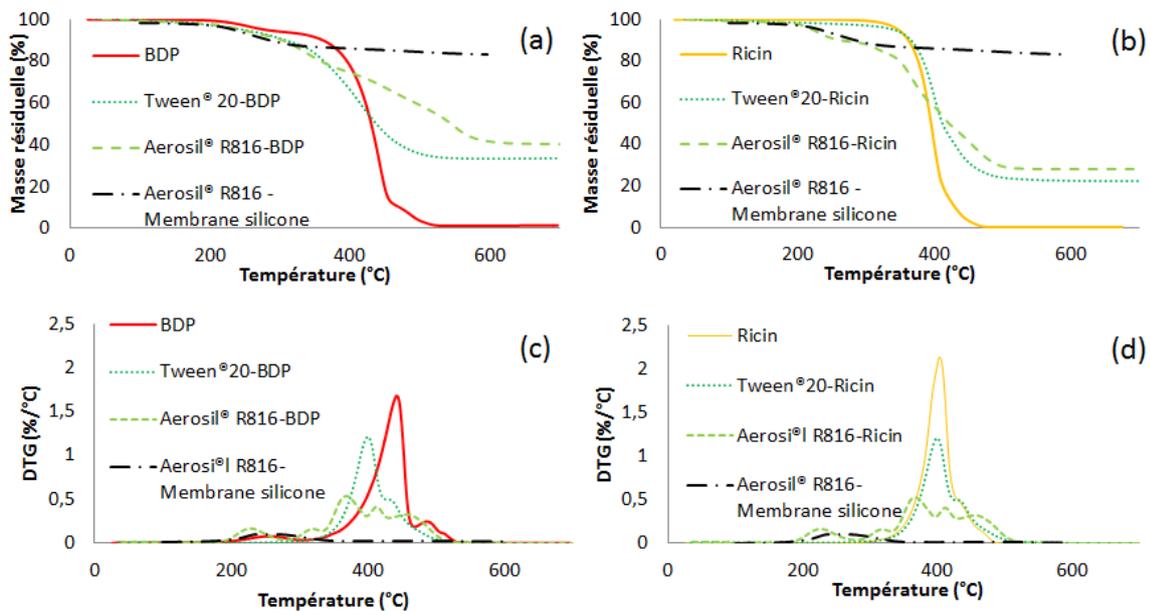


Figure 84 – L'analyse thermogravimétrique (ATG) des microparticules contenant du BDP (a) et de l'huile de ricin (b) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d).

Conclusion

La synthèse d'une membrane silicone a été réalisée dans ces travaux pour encapsuler du BDP et de l'huile de ricin. Une poudre fine, permettant la manipulation facilitée des actifs est obtenue. Il a été montré dans le chapitre précédent que l'utilisation d'émulsions de Pickering basées sur l'utilisation de nanoparticules de silice solide pour stabiliser les interfaces améliore sensiblement la stabilité des émulsions. L'influence de ces nanoparticules sur les microparticules préparées par voie sol-gel a été étudiée par spectroscopie infrarouge (IRTF), granulométrie, microscopie électronique à balayage et thermogravimétrie. Aucune influence notable sur la composition chimique des microparticules n'est remarquée entre les microparticules préparées avec le Tween® 20 ou avec l'Aerosil® R816. Pour les deux

actifs testés, la stabilité thermique est affectée par la présence de CTAB et conduit à une dégradation commençant à plus faible température, mais se déroulant sur une plage de température plus importante comparée aux émulsions avec le tensioactif non ionique. Les résidus sont plus importants en présence de nanoparticules de silice et de CTAB qui favorise la formation d'une membrane compacte. Pour toutes les microparticules, avec les deux cœurs et les deux types d'émulsions, la stabilité thermique reste satisfaisante pour l'imprégnation des nontissés et les résidus observés sont attribués au réseau polysiloxane de la membrane silicone. L'aspect microscopique des microparticules varie également et l'encapsulation est plus satisfaisante avec les nanoparticules solides qu'avec le tensioactif malgré le compactage des microparticules solides lors des post-traitements puisque l'actif n'exsude pas des microparticules.

Quatrième partie

L'optimisation de l'encapsulation sol-gel appliquée aux retardateurs de flamme

Chapitre 1

La mise au point des protocoles de synthèse

1	La détermination de la formulation de précurseurs	160
1.1	Le protocole avec la montée de pH selon une rampe	160
1.2	La structure chimique des microparticules	161
1.3	Les principales propriétés des microparticules	164
2	La modification de la montée de pH	168
2.1	Les différents protocoles de montée de pH	169
2.2	Les principales propriétés des microparticules	170
2.3	Bilan sur la mise en place des protocoles de synthèse	173

Les paramètres d'émulsion ayant été sélectionnés dans le chapitre précédent, celui-ci traite de la mise en place du protocole de synthèse et en particulier du choix de la formulation de précurseurs et de la méthode employée pour ajuster le pH.

1 La détermination de la formulation de précurseurs

1.1 Le protocole avec la montée de pH selon une rampe

Le premier protocole utilisé, basé sur les travaux de Zhang *et al.* et Balguerie et Bone, est effectué *via* une longue hydrolyse à pH 2,4, pendant 24 heures, accompagnée d'une condensation très lente des précurseurs permettant la préformation de la membrane (figure 85) (Zhang *et al.*, 2010a; Balguerie et Bone, 2009). Pour accélérer les vitesses de réaction et permettre le durcissement de la membrane, une double catalyse est réalisée en fin de synthèse en ajustant progressivement le pH pendant 30 minutes jusqu'à 5,5 (selon une rampe). Différents actifs et précurseurs ont été utilisés dans ce protocole, les formulations correspondantes sont résumées dans la table 19. Les deux actifs retardateurs de flamme, le BDP et le RDP ont été employés. Les membranes ont été préparées à partir du TEOS (10 g de TEOS), qui est le précurseur silane le plus couramment utilisé dans les procédés sol-gel et notamment dans les procédés de microencapsulation. Conformément aux recommandations de Bône, un mélange de deux précurseurs, le TEOS et le MTES, a également été testé pour permettre la formation d'une membrane moins poreuse tout en gardant des propriétés mécaniques satisfaisantes (Bône, 2013). Dans ce cas, des proportions stœchiométriques en termes de fonctions hydroxyles contenues dans le TEOS et le MTES hydrolysés ont été sélectionnées (3.24 g de TEOS + 6.76 g de MTES) pour obtenir le meilleur compromis entre la limitation de la porosité et la tenue mécanique satisfaisante. La fonctionnalité moyenne de ce mélange est 3,3, ce qui correspond à 16,8 % molaires de groupements alkyles. Les recommandations de Bône étant l'utilisation d'une fonctionnalité comprise entre 2,5 et 3,5 et celles de Aster *et al.*, l'incorporation de 5 à 20 % molaires de groupements alkyles.

Toutes ces synthèses sont réalisées à 45 °C. 0,1 g de nanoparticules de silice est employé pour stabiliser l'émulsion (1 % en masse par rapport à l'actif). Les précurseurs, préalablement hydrolysés à pH 2,4 sont incorporés au goutte à goutte à la fin de l'émulsion, après l'ajout de 0,5 g de CTAB. Le rapport en masse précurseurs/actif vaut 1 et la maturation dure 2 heures. La suspension ainsi préparée est filtrée, rincée à l'eau et séchée à température ambiante.

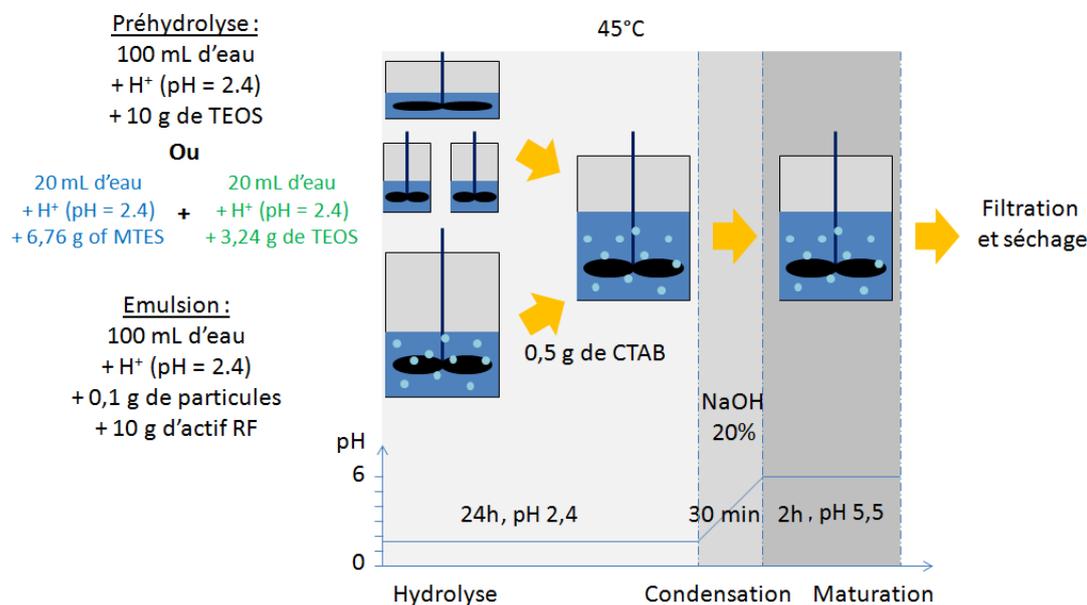


Figure 85 – Le protocole avec la montée de pH selon une rampe.

Table 19 – Les différentes formulations des synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe.

Nom	Actif	Précurseur(s)
Rampe 1	RDP	TEOS
Rampe 2	BDP	TEOS
Rampe 3	RDP	TEOS + MTES
Rampe 4	BDP	TEOS + MTES
Rampe 5	Cyclohexane	TEOS
Rampe 6	Cyclohexane	TEOS + MTES

1.2 La structure chimique des microparticules

Dans un premier temps, la structure chimique des microparticules sans actif préparées avec le TEOS seul et avec le mélange TEOS + MTES, en utilisant du cyclohexane comme phase dispersée, est étudiée par analyse infrarouge à transformée de Fourier pour vérifier leur structure chimique (figure 86 et table 20). Les spectres des membranes polysiloxanes obtenues avec le TEOS et avec le mélange TEOS + MTES selon les protocoles décrits présentent une bande d'absorption caractéristique des silanols géminés ou isolés à 3746 cm^{-1} . Celle à 3663 cm^{-1} est attribuée aux silanols vicinaux ou pontants. Les bandes d'absorption intenses caractéristiques des vibrations d'élongation et de cisaillement des

ponts siloxanes $Si - O - Si$ responsables de la formation du réseau polysiloxane de la membrane sont observées à 1103, 1053, 805 et 470 cm^{-1} . Le spectre de la membrane préparée avec le TEOS présente également deux bandes à 2925 et 2860 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des groupements $-CH_2$ et $-CH_3$, montrant que l'hydrolyse est incomplète avec un seul silane et plus satisfaisante avec le mélange des deux précurseurs. Avec le mélange des deux précurseurs, les bandes à 1570 et 1418 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de cisaillement des groupements $C - H$. La bande intense, caractéristique des liaisons $Si - CH_3$ du MTES est observée à 1275 cm^{-1} . Ainsi, pour les deux membranes, le réseau polysiloxane est bien formé. Les silanols de surface et de bouts de chaînes sont également observés. Les membranes sont principalement différenciées par la bande caractéristique des liaisons $Si - CH_3$ apportées par le MTES dans le cas du mélange des deux précurseurs.

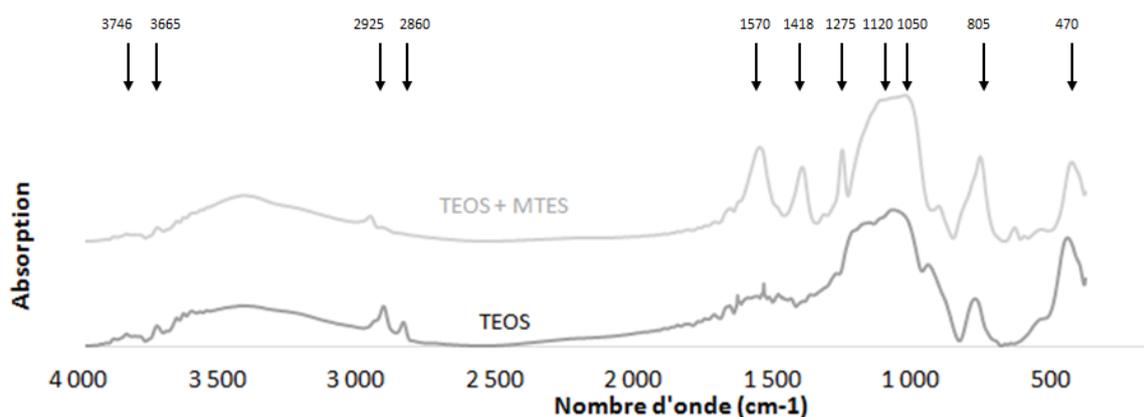


Figure 86 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des membranes formées avec le TEOS seul et avec le mélange TEOS + MTES.

La présence de ces bandes d'absorption caractéristiques de la membrane polysiloxane a également été vérifiée par analyse infrarouge à transformée de Fourier sur les microparticules contenant les actifs RF (figure 87 et table 20). Ainsi, les bandes caractéristiques des liaisons $Si - OH$ sont observées à 3747 et 3665 cm^{-1} et celles correspondant aux liaisons $Si - O$ du réseau polysiloxane à 1103, 1060, 822 et 463 cm^{-1} . Les membranes préparées avec du MTES présentent, en plus, la bande d'absorption liée aux vibrations d'élongation des liaisons $Si - CH_3$.

La présence des deux actifs retardateurs de flamme dans les microparticules a également été vérifiée. La structure chimique des actifs retardateurs de flamme a été étudiée en partie 1.1.2 du chapitre sur les matières premières. Leurs bandes d'absorption caracté-

ristiques communes sont observées dans les spectres des microparticules préparées avec le TEOS et avec le mélange de TEOS et de MTES. Les microparticules contenant le BDP présentent une petite bande d'absorption à 2970 cm^{-1} et une bande un petit peu plus intense à 840 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons $C - H$ et des cycles aromatiques en configuration para. Les microparticules contenant du RDP, se différencient quant à elles, par des bandes plus intenses à 770 et 685 cm^{-1} , toutes deux attribuées aux vibrations d'élongation des cycles aromatiques méta.

Table 20 – L'attribution des bandes d'absorption IRTF des membranes formées avec le TEOS seul et avec le mélange TEOS + MTES (de Monredon-Senani, 2004 ; Fedel *et al.*, 2010 ; Innocenzi *et al.*, 2005).

Nombre d'onde (cm^{-1})		Attribution
Membrane TEOS	Membrane TEOS + MTES	
3746	3747	$\nu(\text{Si} - \text{OH})$ géminés ou isolés
3663	3665	$\nu(\text{Si} - \text{OH})$ vicinaux
2925	2932	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2860	-	$\nu_s(\text{CH}_3)$
-	1570	$\delta(\text{C} - \text{H})$ aliphatiques
-	1418	$\delta(\text{C} - \text{H})$ aliphatiques
-	1275	$\nu(\text{Si} - \text{CH}_3)$
1103	1132	$\nu(\text{Si} - \text{O})$
1053	1049	$\nu(\text{Si} - \text{O})$
805	807	$\nu(\text{Si} - \text{O})$
470	470	$\delta(\text{Si} - \text{O})$

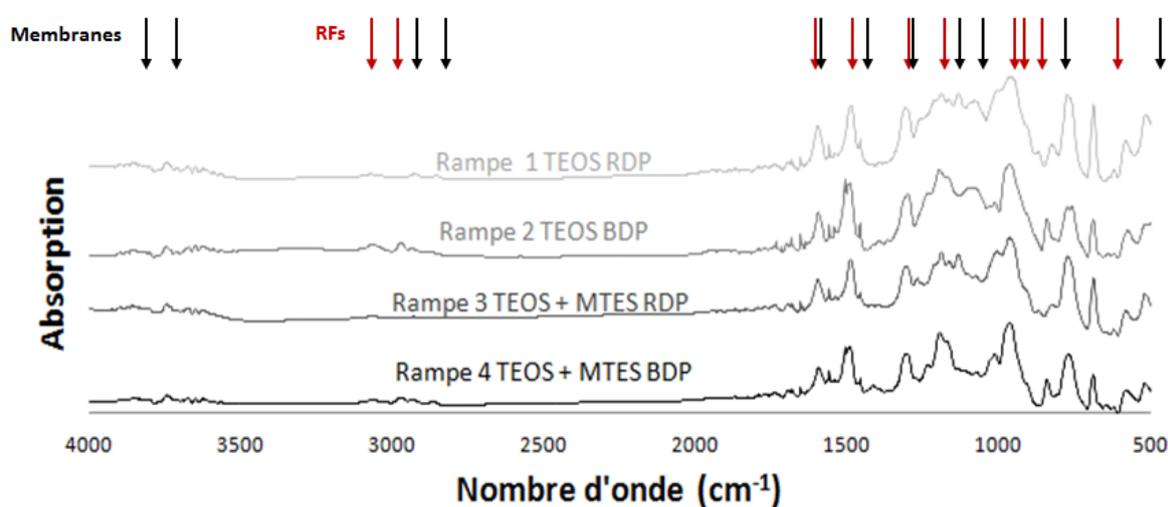


Figure 87 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des microparticules préparées avec du BDP et avec du RDP.

Les poudres préparées avec les deux actifs et avec les deux formulations de pré-curseurs présentent à la fois les bandes d'absorption correspondant aux retardateurs de flamme et celles correspondant à la membrane polysiloxane.

1.3 Les principales propriétés des microparticules

La granulométrie des émulsions obtenues avec ces deux actifs est identique (figure 88). Les gouttelettes de BDP sont plus opaques que celles de RDP. Leur opacité augmente avec la taille des gouttelettes. Dans les deux cas, les microparticules individualisées avant la montée de pH sont agglomérées en amas en fin de synthèse suite à la condensation rapide de la membrane. La formation de la membrane aux interfaces modifie également l'aspect microscopique des microparticules qui apparaissent plus opaques et donc plus denses en fin de synthèse comme dans les travaux de He *et al.* (He *et al.*, 2014).

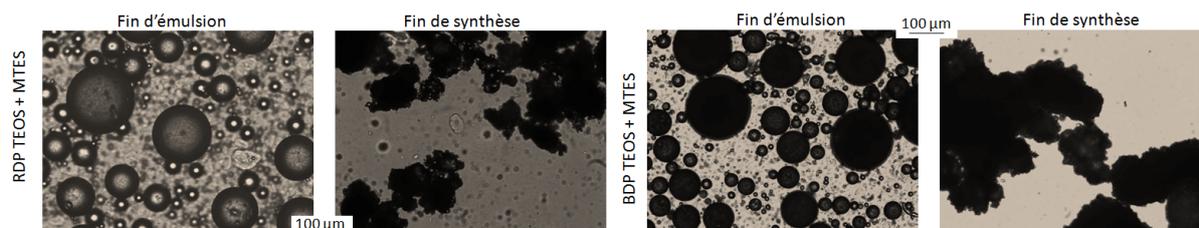


Figure 88 – Quelques clichés optiques en début et fin de synthèse des microparticules préparées avec le BDP et le RDP (grossissement x10).

En fin de synthèse, les microparticules sont rincées avec de l'eau, filtrées et séchées. La morphologie des poudres sèches est étudiée par microscopie électronique à balayage (figure 89). Pour les quatre formulations, une poudre fine et de gros amas de quelques millimètres sont observés. Dans le cas des protocoles utilisant le TEOS seul, ces agglomérats sont friables et formés d'amas plus petits, d'aspect granulaire, de quelques dizaines de micromètres. La poudre obtenue avec le mélange de TEOS et de MTES contenant du RDP est composée de microparticules sphériques individualisées de 10 à 20 μm de diamètre bien formées, mais interconnectées lors du séchage. Leurs membranes sont rugueuses avec les plus petites microparticules déposées en surface des plus grosses. Des fragments de membranes issues de microparticules plus grosses sont également observés. Le mélange de TEOS et de MTES contenant le BDP conduit à l'obtention d'agglomérats non friables, compactés au moment du séchage.

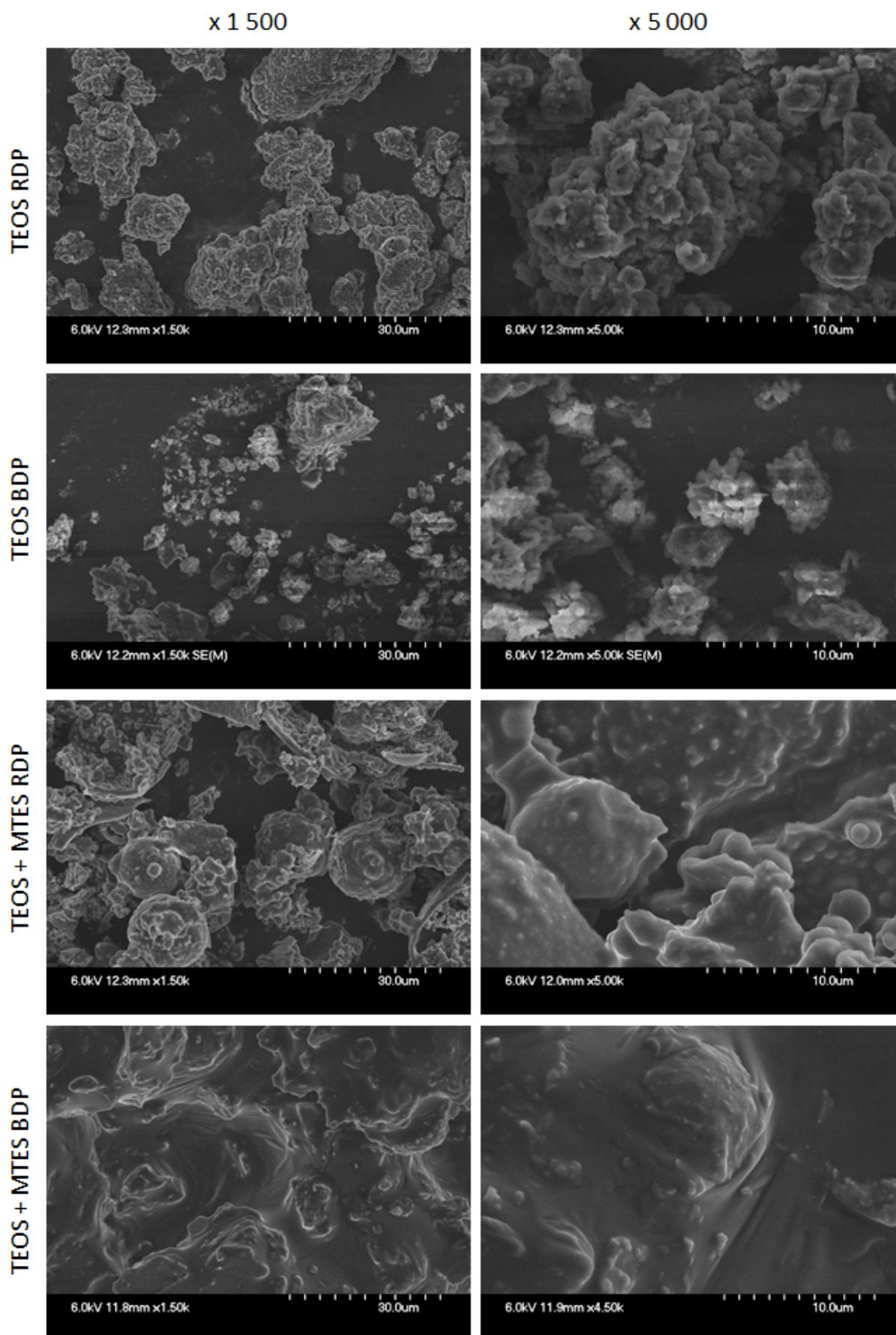


Figure 89 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec du BDP et avec du RDP et avec le TEOS et un mélange de TEOS et MTES (grossissements x1 500 et x5 000).

Les courbes présentées en figures 90 - a et b correspondent à la perte de masse des poudres préparées avec le TEOS seul et avec le mélange TEOS + MTES et aux courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température.

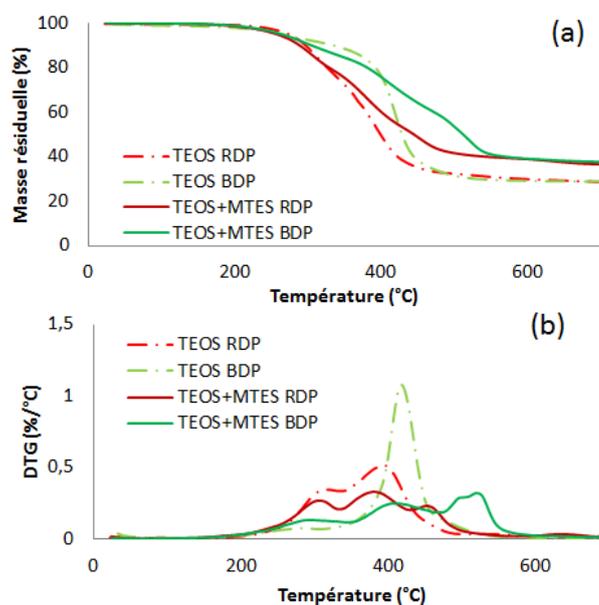


Figure 90 – L’analyse thermogravimétrique des microparticules contenant du BDP et du RDP préparées selon le protocole rampe avec le TEOS et le mélange TEOS+MTES (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

Pour la synthèse TEOS BDP, préparée avec le TEOS seul et le BDP, la dégradation s’effectue en deux étapes. La première débute à 190 °C et se termine à 320 °C. Elle correspond à une perte de masse de 9 % attribuée à la déshydroxylation des groupements $-OH$ en surface des microparticules et à la dégradation du CTAB. La seconde étape correspond à une diminution de 61 % de la masse de l’échantillon entre 320 et 520 °C avec une vitesse maximale de dégradation à 418 °C. Elle correspond principalement à la volatilisation du BDP avec une participation de la dégradation des groupements hydroxyles isolés. La poudre obtenue avec la formulation TEOS RDP pour encapsuler le RDP se dégrade également en deux étapes. La première, entre 230 et 330 °C et la seconde, entre 330 et 500 °C, avec une vitesse maximale à 391 °C correspondent respectivement à 21 et 47 % de perte de masse. Elles sont, comme précédemment, attribuées à la dégradation du CTAB et des hydroxyles en surface et à la dégradation des hydroxyles isolés. 27 % de résidus persistent en fin de manipulation avec les deux actifs RF, ils sont attribués à la membrane silicone.

Les poudres préparées avec le mélange de deux précurseurs silanes présentent une décomposition en trois étapes quelque soit l'actif. Elle débute dans les deux cas à 200 °C, mais celle des poudres contenant du BDP s'effectue sur une plage de température plus large. La première étape correspond à 13 % de perte de masse entre 200 et 350 °C, la seconde à 27 % entre 350 et 470 °C et la dernière à 20 % entre 470 et 580 °C. La vitesse maximale de dégradation est obtenue pendant la dernière étape, à 520 °C. Lors de la décomposition des poudres contenant du RDP, la première étape correspond à une perte de masse de 21 % entre 200 et 330 °C, la seconde à 31 % entre 330 et 430 °C et la dernière à 12 % entre 430 et 550 °C. La vitesse maximale est atteinte à 380 °C lors de la deuxième étape. Comme précédemment, la première étape se déroule dans la même plage de température. Elle est attribuée à la dégradation du CTAB et des hydroxyles de surface. Le RDP étant plus volatil que le BDP, la perte de masse pendant cette étape est plus importante pour la formulation TEOS+MTES BDP. Les deux dernières étapes sont attribuées à la dégradation des hydroxyles isolés et à la dégradation du cœur. Cette dégradation est plus étendue que dans le cas de synthèses réalisées avec un seul précurseur. En effet, l'utilisation du MTES couplé avec le TEOS, permet de former un réseau plus compact et plus dense qu'avec le TEOS seul. La migration des molécules de l'actif encapsulé est donc limitée. La présence de résidus représentant 36 % contre les 27 % avec le TEOS seul confirme la formation d'une membrane plus importante liée à la présence d'une quantité plus importante de précurseurs silanes hydrolysés.

L'efficacité des différentes formulations réalisées est évaluée par l'étude du taux et du rendement d'encapsulation (table 26). L'actif utilisé n'influence ni le rendement, ni le taux d'encapsulation. En effet, le rendement, sans prendre en compte l'hydrolyse des silanes, est de l'ordre de 65 % avec un seul silane, et augmente à 75 % avec le mélange des deux précurseurs. L'utilisation du MTES favorise l'obtention d'une membrane plus importante liée à une quantité plus importante de précurseurs hydrolysés issus de cette formulation. En prenant en compte l'hydrolyse des précurseurs silanes, le rendement d'encapsulation est de 92 et 94 % avec le mélange des deux précurseurs.

Pour le protocole utilisant un seul silane, les microparticules contiennent respectivement 67 et 66 % de RDP et de BDP, avec deux silanes, les microparticules en contiennent 57 et 55 %. Ces résultats sont cohérents avec les rendements d'encapsulation et avec la formulation en précurseurs silanes et confirment l'épaississement de la membrane avec le mélange des deux précurseurs.

Table 21 – Les rendements et taux d’encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe.

Actif	Précurseur(s)	Taux	Rendement	$Rendement_{hydrolyse}$
RDP	TEOS	67 %	65 %	88 %
BDP	TEOS	66 %	66 %	89 %
RDP	TEOS + MTES	57 %	75 %	92 %
BDP	TEOS + MTES	55 %	76 %	94 %

Conclusion

Des poudres fines sont obtenues avec les deux actifs retardateurs de flamme et les deux formulations de précurseurs silanes. Le BDP, bien que thermiquement plus stable que le RDP, est plus difficilement encapsulé. En effet, il est très visqueux, ce qui rend sa manipulation et son cisaillement plus difficiles. De plus, il a un comportement de type rhéofluidifiant et sa viscosité varie fortement en fonction du passé thermique de l’actif, ce qui pose des problèmes pour la reproductibilité notamment lors de l’émulsion. Les poudres obtenues avec le RDP sont mieux formées que celles obtenues avec le BDP. Aucune différence notable entre les deux actifs n’est observée sur la structure chimique de la membrane des microparticules ou sur le rendement et le taux d’encapsulation. L’actif est inerte vis-à-vis de la formation du réseau polysiloxane de la membrane.

Le couplage du MTES au TEOS permet la formation de microparticules composées d’une membrane plus épaisse et plus compacte avec une stabilité thermique améliorée. Hormis l’incorporation de groupements $Si - OH$, la structure du réseau polysiloxane est comparable. Le mélange de précurseurs silanes est privilégié pour la suite de l’étude.

2 La modification de la montée de pH

L’étape de condensation, nécessaire pour obtenir des microparticules aux propriétés satisfaisantes est favorisée par l’augmentation du pH, permettant de former plus rapidement une membrane solide. Cette montée du pH est l’étape critique du protocole. En effet, elle favorise la réaction rapide des espèces silanols en solution pouvant entraîner la gélification du système.

2.1 Les différents protocoles de montée de pH

Pour limiter les phénomènes d'exsudation et diminuer les temps de synthèse, un second protocole, couplant deux précurseurs de fonctionnalités différentes et basé sur les travaux de Bône a été mis au point (Bône, 2013). Comme dans le procédé précédent, les précurseurs silanes sont préhydrolysés séparément à pH 2,4 pour éviter toute interaction indésirable. Ils sont incorporés au goutte à goutte dans l'émulsion dont les gouttelettes, stabilisées par les nanoparticules de silice ont été fonctionnalisées avec le tensioactif cationique à température ambiante. Le début de la condensation est réalisé pendant 2 heures à cette température. Deux montées de pH avec des procédures différentes ont été testées pour les comparer à celle effectuée selon une rampe d'une demi-heure décrite précédemment (figure 91). La première est réalisée progressivement, selon une rampe avec un débit constant de 1 ml par minute. La seconde est réalisée par plateaux de 30 minutes toutes les 0.5 unité de pH jusqu'à 6. Dans les deux cas, la maturation des microparticules est réalisée 1 heure à température ambiante, avant d'ajuster la température à 80 °C suivant une rampe de 1 °C par minute. La condensation est poursuivie pendant 2 heures pour permettre la condensation complète des précurseurs hydrolysés pour la formation de microparticules solides. La suspension ainsi préparée est filtrée, rincée à l'eau et séchée à température ambiante.

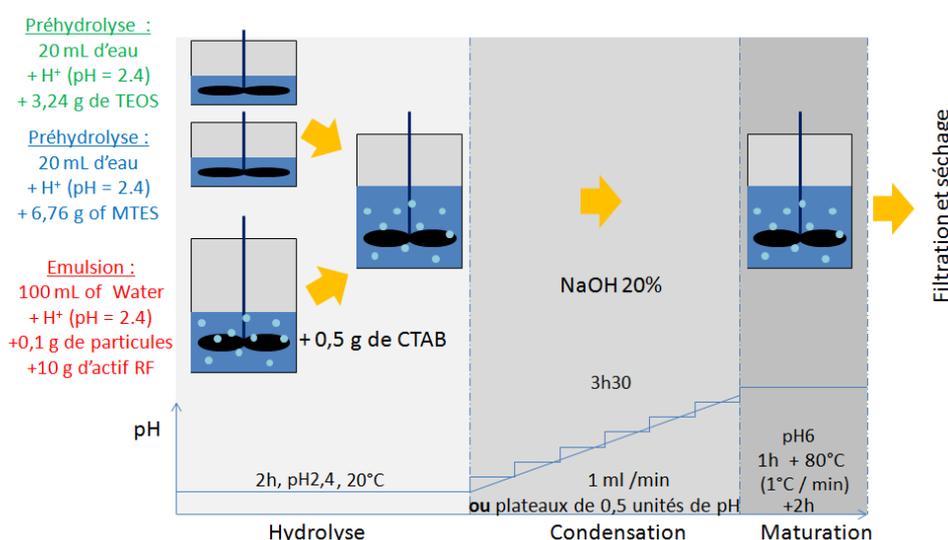


Figure 91 – Les protocoles avec les différentes montées de pH.

Lorsque la montée de pH est réalisée suivant une rampe de 30 minutes, le système a tendance à gélifier à la fin de la montée de pH (figure 92). En effet, dans ce cas, à partir de 4,5, un faible ajout de base conduit à une augmentation très importante du pH. Ce

saut de pH n'est pas observé dans les deux autres cas. La variation rapide du pH est attribuée à l'incorporation de base en excès dans un système non stabilisé. L'absence de saut de pH lors de l'ajout de soude par plateaux montre la nécessité de faire condenser progressivement les espèces réactives pour stabiliser le système et éviter la gélification. Ce phénomène peut être expliqué par la transformation des silanols $Si-OH$ en $Si-O^-$ avec libération de molécules d'eau en présence des ions hydroxydes de la base. Ces espèces, peu stables ont tendance à réagir rapidement avec les silanols faiblement branchés en libérant de nouveau un ion hydroxyde. L'ajout de la base selon une rampe de pH d'une demi-heure entraîne donc la formation de nombreuses chaînes oligomères responsables de la gélification du système. L'ajout progressif de soude favorise la réaction des espèces $Si-O^-$ préférentiellement sur les chaînes existantes fortement condensées entraînant la formation de chaînes plus longues, à l'interface sans gélification du milieu réactionnel.

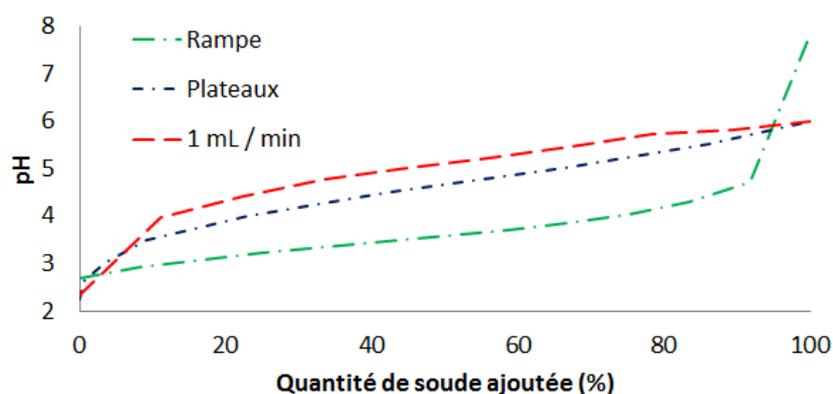


Figure 92 – La variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée.

2.2 Les principales propriétés des microparticules

Pour la montée de pH par plateaux et selon une rampe, les microparticules s'agglomèrent en solution et forment de larges amas (figure 93). La poudre sèche préparée correspondante est composée de microparticules sphériques avec une membrane rugueuse liée aux dépôts des petites particules en surface (figure 94). Les autres poudres sèches obtenues sont composées de microparticules plus petites, de quelques dizaines de micromètres. Les microparticules correspondant à la montée de pH suivant une rampe ont une surface plus lisse, mais restent agglomérées et interconnectées. Celles obtenues avec un ajout de soude à 1 ml/min, sont bien individualisées. La membrane est très rugueuse et peu compacte.

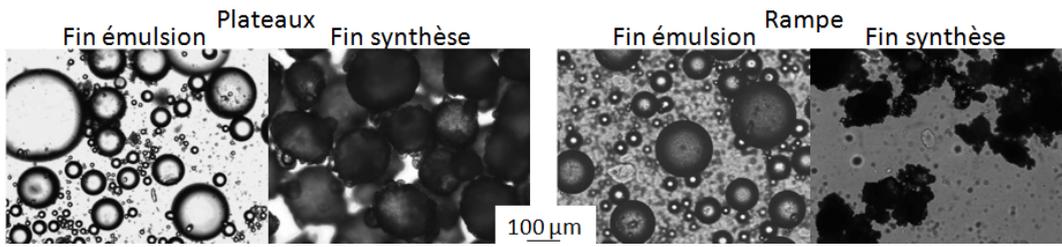


Figure 93 – Les clichés optiques des microparticules préparées avec les différentes montées de pH en début et en fin de synthèse (grossissement x10).

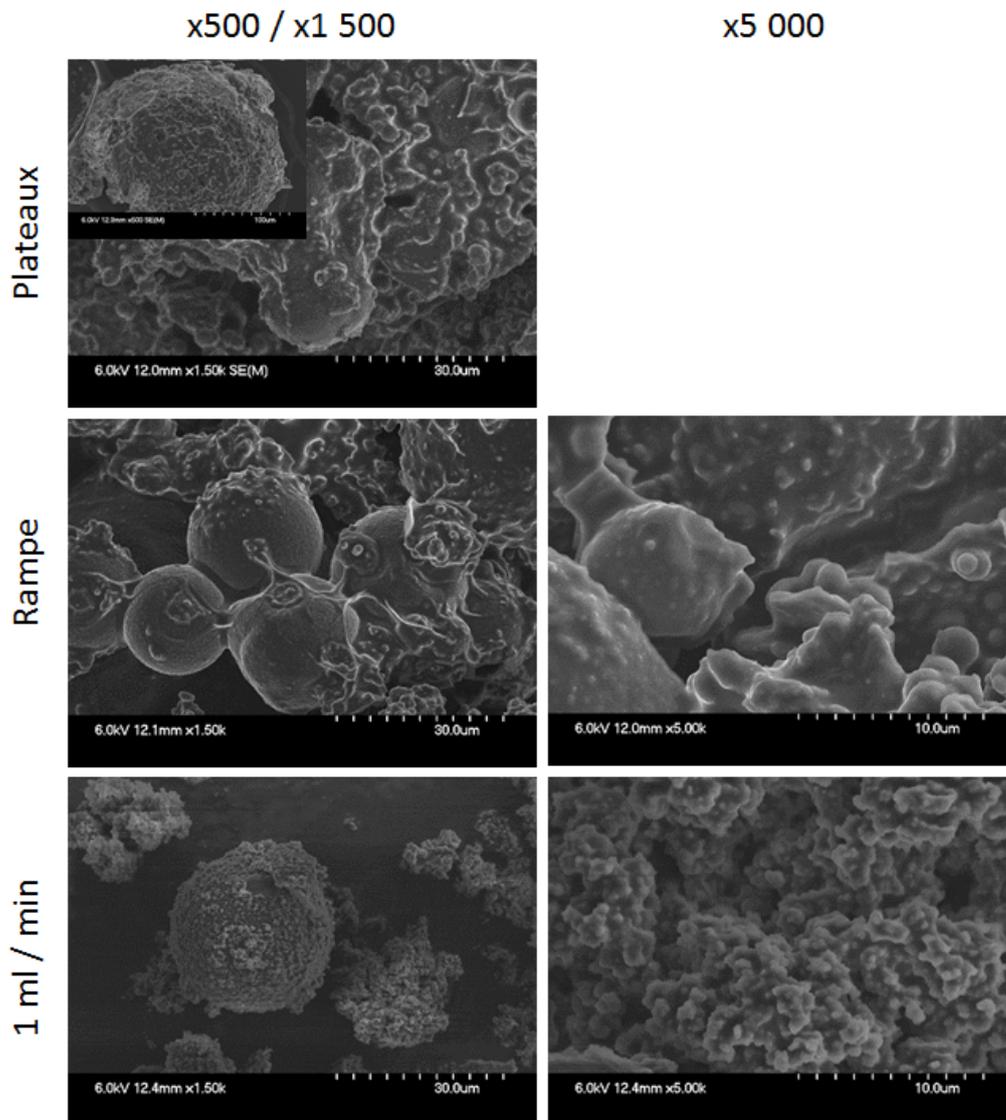


Figure 94 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec la montée de pH selon une rampe ou des plateaux (grossissements x1 500 et x5 000).

La stabilité thermique des poudres préparées selon les trois modes d'ajustement du pH est étudiée par analyse thermogravimétrique (figure 95). La poudre préparée avec la montée de pH par plateaux a la meilleure stabilité thermique. Sa décomposition se déroule principalement entre 220 et 550 °C avec 56 % de perte de masse. La température de vitesse maximale de dégradation est 452 °C et le résidu représente 32 % de la masse initiale de l'échantillon. Les microparticules préparées avec l'ajout de 1 ml de soude par minute sont moins stables. En effet, elles se dégradent principalement entre 200 et 530 °C, avec une vitesse maximale de dégradation à 390 °C. La masse résiduelle à 800 °C est 27 % de la masse de l'échantillon. Ces résultats confortent l'hypothèse d'une membrane plus fine et moins compacte. La poudre produite avec une montée de pH suivant une rampe se dégrade sur une plage de température plus large. La dégradation débute à une température plus basse, 200 °C et se termine à 550 °C. Cette différence de stabilité thermique peut être expliquée par la présence de plus petites microparticules, ayant une stabilité thermique moins importante comme dans les résultats du chapitre précédent. La vitesse maximale de perte de masse est atteinte pour 380 °C. Le résidu de 36 % est le plus important des trois protocoles étudiés. Il est associé à la diminution de la stabilité thermique, liée à la condensation très rapide et mal contrôlée d'une grande quantité de précurseurs, en fin de synthèse, formant une membrane plus épaisse, mais moins stable. Ainsi, la meilleure stabilité thermique est obtenue par l'ajout progressif de soude, par des plateaux de 0,5 unité de pH toutes les 30 minutes favorisant une meilleure condensation, avec moins de groupements hydroxyles -OH en surface et/ou le CTAB mieux protégé. En effet, ceci permet la condensation progressive et la stabilisation du système à chaque étape.

Le mode d'ajustement du pH pour réaliser la double catalyse influence le mécanisme de formation de la membrane et donc le rendement d'encapsulation. En effet, le rendement d'encapsulation obtenu lors de l'ajustement long et progressif est le plus faible avec 70 %, ce qui est en adéquation avec la masse résiduelle observée en ATG. L'ajustement du pH selon une rampe donne un rendement d'encapsulation intermédiaire de 75 % et celui obtenu par plateaux permettant la stabilisation du système et la condensation de tous les silanols aptes à réagir à chaque étape atteint 79 %. La masse résiduelle après dégradation étant plus importante pour le protocole rampe, le réseau polysiloxane est dans ce cas plus important et/ou compact.

Le taux d'encapsulation du protocole rampe est 57 % contre 61 % pour le protocole correspondant à l'ajustement du pH par plateaux. Ces résultats, comparés aux rendements d'encapsulation montrent que le RDP n'est pas entièrement encapsulé dans le cas

du protocole rampe.

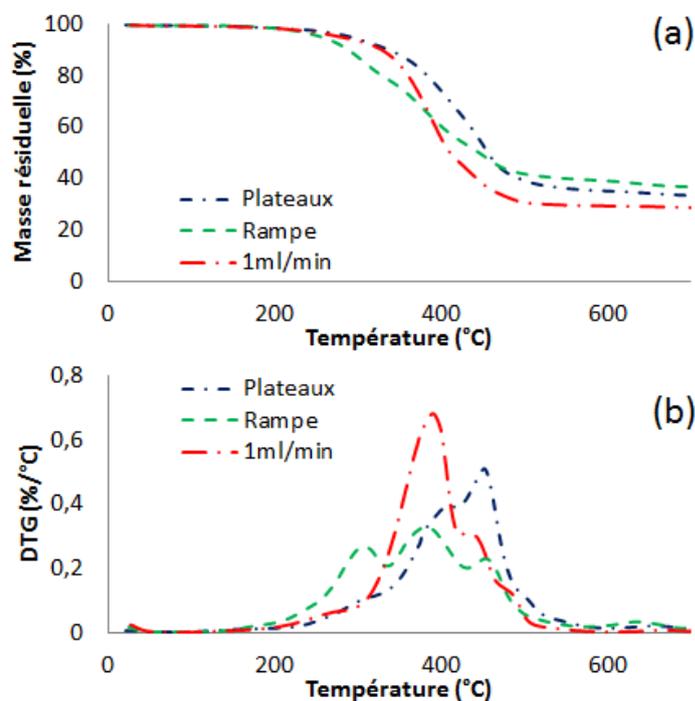


Figure 95 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées avec la montée de pH selon une rampe ou par plateaux (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

Table 22 – Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe.

Synthèse	Actif	Taux	Rendement
Rampe	RDP	57 %	75 %
Plateaux	RDP	61 %	79 %
1 ml/min	RDP	67 %	70 %

2.3 Bilan sur la mise en place des protocoles de synthèse

La formation de la membrane est mieux maîtrisée lorsque le pH est augmenté de 0,5 unité toutes les demi-heures. En effet, le système a alors le temps de se stabiliser et la condensation des silanols s'effectue de façon progressive. Le risque de gélification observé avec le protocole rampe est limité voir évité. De plus, le protocole par plateaux permet d'obtenir un meilleur rendement d'encapsulation avec un taux d'actif satisfaisant.

La poudre ainsi obtenue est formée de microparticules individualisées ayant une meilleure stabilité thermique.

Chapitre 2

L'optimisation du protocole de synthèse

1	L'influence de la formulation	176
1.1	L'influence du taux de précurseurs	177
1.2	L'influence du taux d'agent directeur de structure	183
2	L'influence des conditions de maturation	186
2.1	Le pH de maturation	186
2.2	La température de maturation	191
2.3	La durée de l'étape de maturation	195
3	L'influence des post-traitements	199
3.1	Le rinçage des microparticules	199
3.2	Le recuit ou post-traitement thermique	202
4	Conclusion et sélection du protocole optimal	204

Introduction

Les chapitres précédents ayant permis de sélectionner les paramètres d'émulsion, le mélange de deux précurseurs silanes, le TEOS et le MTES, le RDP, plus facilement manipulable, la montée de pH par plateaux de 0,5 unité toutes les 30 minutes et la durée de l'hydrolyse ou pré-condensation en solution de 2h (figure 96). Les influences de divers paramètres comme le rapport massique précurseurs/actif, les conditions de maturation de la membrane (pH, température, temps) et les post-traitements (rinçage, recuit) sur les propriétés des microparticules sont abordées dans ce chapitre (table 23).

Table 23 – Les différentes formulations des synthèses réalisées avec la montée de pH par plateaux.

Nom	Actif	M(prec.) /M(actif)	pH fin de synthèse	T° de matur.	Durée de matur.	Particularités
Plateaux 1	RDP	2	6	80 °C	2 h	-
Plateaux 2	RDP	2	6	80 °C	16 h	Rinçage
Plateaux 3	RDP	1,33	6	80 °C	2 h	-
Plateaux 4	RDP	0,65	6	80 °C	2 h	-
Plateaux 5	RDP	0,5	6	80 °C	2 h	-
Plateaux 6	Cyclo.	1	6	80 °C	2 h	-
Plateaux 7	RDP	1	6	80 °C	2 h	[CTAB] < CMC
Plateaux 8	RDP	1	6	80 °C	2 h	-
Plateaux 9	RDP	1	7	80 °C	2 h	-
Plateaux 10	RDP	1	10	80 °C	2 h	-
Plateaux 11	RDP	2	6	80 °C	2h	Prélèvements tous les 10 °C
Plateaux 12	RDP	1	6	50 °C	2 h	-
Plateaux 13	RDP	1	6	50 °C	16 h	-
Plateaux 14	RDP	1	6	80 °C	2 h	Rinçage

1 L'influence de la formulation

Cette partie traite de l'influence du taux de précurseurs et d'agents directeurs de structure, c'est-à-dire de tensioactif cationique (CTAB), sur les propriétés des microparticules.

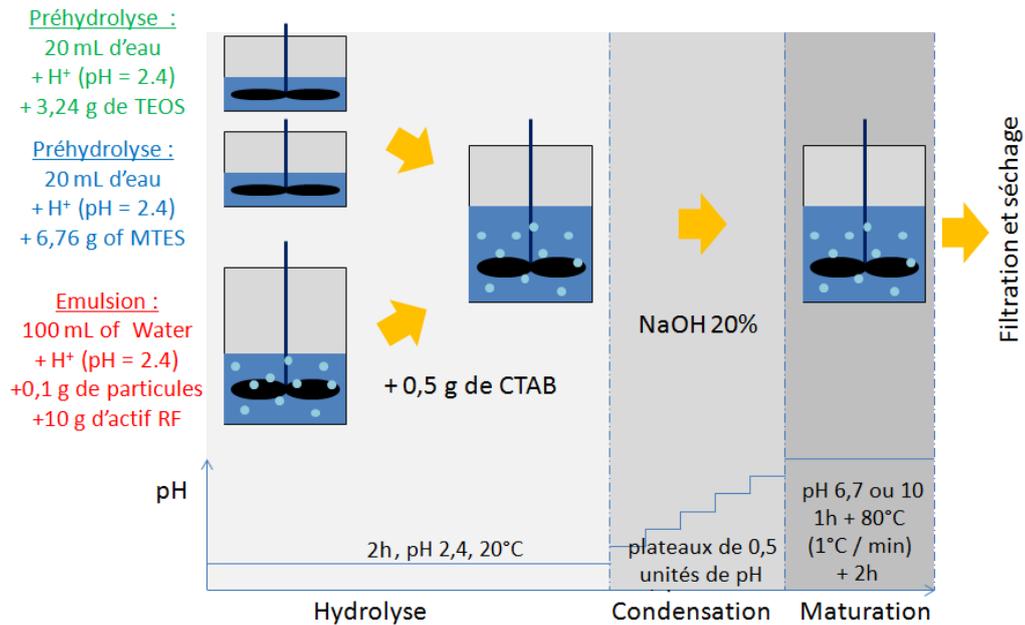


Figure 96 – Les protocoles avec la montée de pH par plateaux.

1.1 L'influence du taux de précurseurs

L'étude de l'influence du rapport massique entre les précurseurs (avant l'hydrolyse) et l'actif est réalisée à partir des protocoles plateaux 1, 3, 8, 4 et 5. Ils correspondent respectivement à des rapports massiques (R) de 2, 1,33, 1, 0,65 et 0,5. D'après la littérature, une quantité trop faible de précurseurs conduit la formation de membranes incomplètes ou trop fines et peu solides. L'augmentation de la quantité de précurseurs entraîne la formation d'une membrane de plus en plus épaisse (He *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2007a). Une trop grande quantité de précurseurs incorporée dans le système est cependant responsable de la formation de blocs monolithes au détriment de microparticules isolées (Shen *et al.*, 2015).

La morphologie des microparticules en solution dans le milieu réactionnel en fin de synthèse est présentée pour quatre des formulations en figure 97. Pour le rapport massique de 2, de très grosses microparticules, avec un diamètre de 150 à 400 μm , sont observées. Le milieu est trouble et de toutes petites gouttelettes de précurseurs sont en suspension. Pour R=1,33, les microparticules ont un diamètre compris entre quelques micromètres et 100 micromètres environ. Le milieu est également trouble et de nombreuses microparticules de petite taille (inférieure à 10 micromètres) s'agglomèrent sous forme d'amas. Pour R=1, des microparticules bien formées avec un diamètre compris entre 100 et 150 micromètres sont observées. La membrane a une morphologie rugueuse liée à la dépose de plus petites

microparticules à la surface des plus grosses, comparable à celle des travaux de Zhang *et al.* (Zhang *et al.*, 2010b). Enfin, pour $R=0,65$, les microparticules ont un diamètre inférieur à 50 micromètres, la majorité étant très petites. Cette diminution de taille peut être expliquée par la formation de nanoparticules de silice supplémentaires en solution. En effet, le CTAB en solution, en quantité importante par rapport à celle des précurseurs, favorise la condensation des précurseurs non seulement à l'interface, mais aussi dans le milieu réactionnel. Ces nanoparticules participent au recouvrement des nouvelles interfaces créées lors de l'agitation dans le réacteur. Les gouttelettes ainsi formées s'agglomèrent en solution pour former des amas autour des plus grosses microparticules. Ainsi, hormis pour $R=1,33$ et même si les précurseurs hydrolysés sont ajoutés une fois l'émulsion terminée, la taille des microparticules diminue avec la diminution de la quantité de précurseurs. L'excès de précurseurs déstabilise l'émulsion et conduit à la coalescence partielle des gouttelettes de principe actif. Ce phénomène peut être expliqué par la modification des tensions interfaciales et de l'affinité des nanoparticules d'Aerosil® R816 avec les espèces silanes lors de l'ajout d'une trop grande quantité de précurseurs dans le milieu réactionnel.

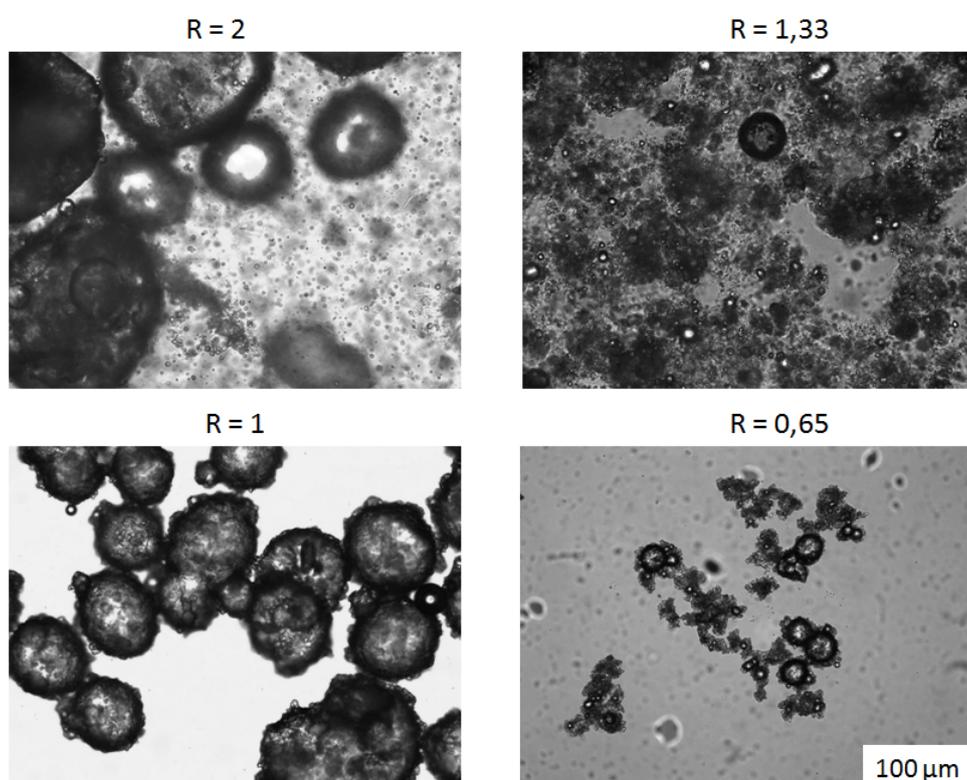


Figure 97 – Quelques clichés optiques en fin de synthèse avec différents rapports massiques précurseurs/actif (grossissement x10).

Une fois les microparticules formées, elles sont filtrées, rincées et séchées. La morphologie des poudres sèches est étudiée par microscopie électronique à balayage (figure 98). Pour les cinq formulations étudiées, des poudres avec une granulométrie inférieure à 100 micromètres sont observées. Pour R=2 et R=1,33, les poudres ont une forme irrégulière liée à la formation d'un réseau interconnecté de particules de silice causée par leur agglomération en solution et à leur compactage lors du séchage. Pour R=1,33, de gros bâtonnets multiédriques sont observés. Ils sont issus de membranes de grosses microparticules cassées par les contraintes mécaniques exercées sur le système lors de l'agitation dans le réacteur lors de la synthèse, ou lors des post-traitements et notamment lors du séchage. Pour R=1, la poudre est composée de microparticules sphériques individualisées d'environ 200 µm de diamètre et de particules plus petites. Leur membrane rugueuse est formée par la dépose de particules de silicone et de particules plus petites à leur surface. Pour R=0,65, de fines microparticules, avec un diamètre moyen de 10 à 50 micromètres sont observées. Leurs membranes sont plus lisses que pour les autres formulations. Les plus petites microparticules sont agglomérées en "grappes" elles-mêmes déposées en surface des plus grosses microparticules. La morphologie des capsules est satisfaisante, elles sont relativement individualisées, même si des défauts de surface sont visibles sur quelques microparticules. La membrane n'est pas suffisamment bien formée, fine et trop fragile. Enfin, pour R=0,5, des microparticules d'environ 100 µm sont formées. De nombreux fragments de membrane sont visibles, en particulier sur le cliché avec un grossissement x250. Le meilleur compromis entre la formation de microparticules individualisées et l'obtention d'une membrane suffisamment bien formée et solide correspond au rapport massique R=1.

L'épaisseur de la membrane est calculée à partir des protocoles avec un rapport massique précurseurs/actif de 2 et de 0,65, selon les travaux de Marteaux et Zimmerman¹ (Marteaux et Zimmerman, 2010). Les résultats, *i.e.* 1,92 µm pour R=0,65 et 7,60 µm pour R=2, sont cohérents avec les épaisseurs de membrane observées et mesurées par microscopie électronique à balayage, *i.e.* environ 1 et 6-8 µm (figure 99). L'épaisseur de la membrane augmente donc avec la quantité de précurseurs utilisée.

1.

$$\begin{aligned} \text{Épaisseur Membrane} &= \text{Rayon Particules} - \text{Rayon Coeur} \\ &= \frac{D_{\text{Particules}}}{2} - \frac{D_{\text{Particules}}}{2} \left(\frac{\text{Volume Coeur} * 100}{\text{Volume Coeur} + \text{Volume Membrane}} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{avec } \text{Volume Coeur} = \frac{M_{\text{Coeur}}}{\text{Densité Coeur}} \text{ et } \text{Volume Membrane} = \frac{M_{\text{Membrane}}}{\text{Densité Membrane}}.$$

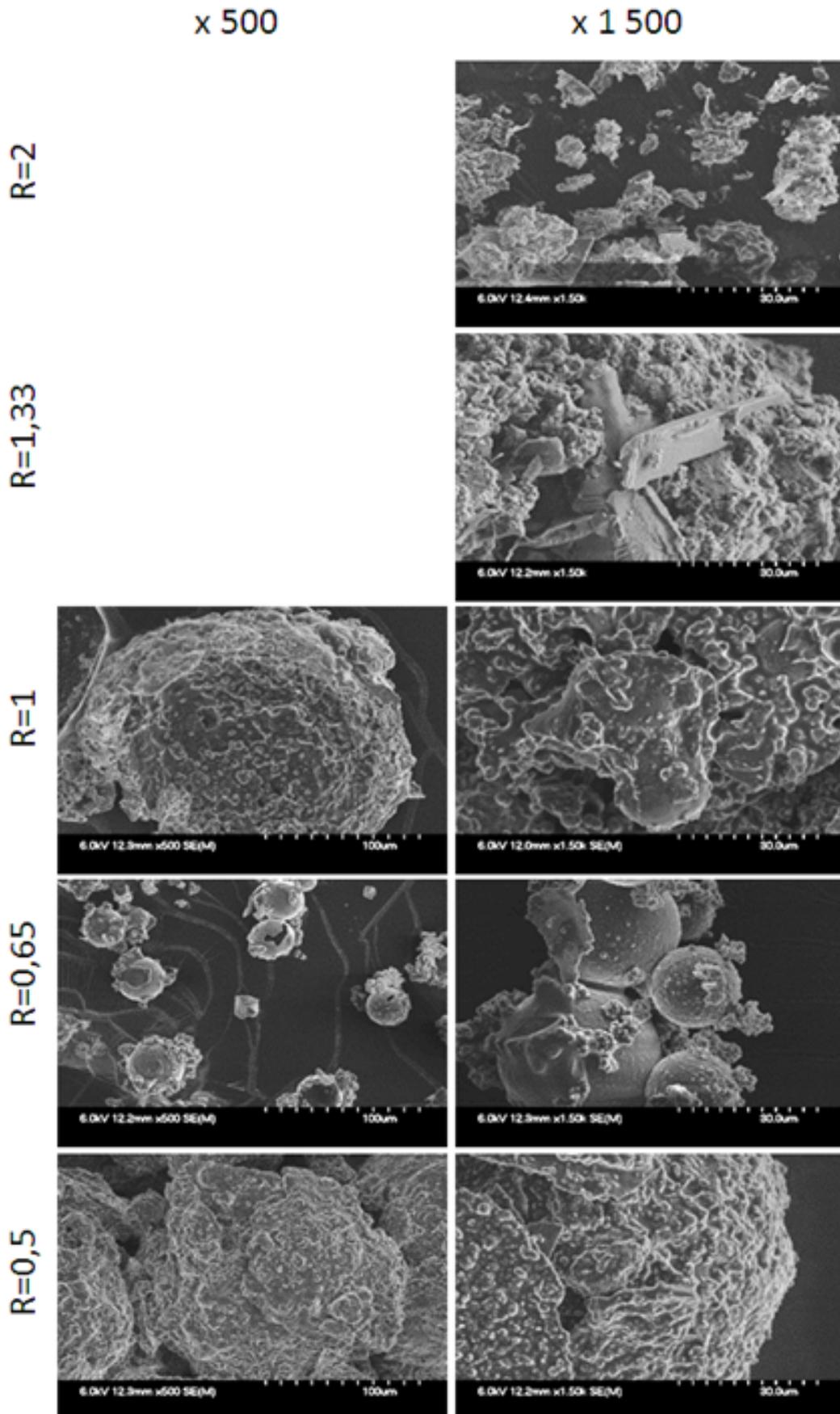


Figure 98 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec différents rapports massiques précurseurs/actif (grossissements x500 et x1 500).

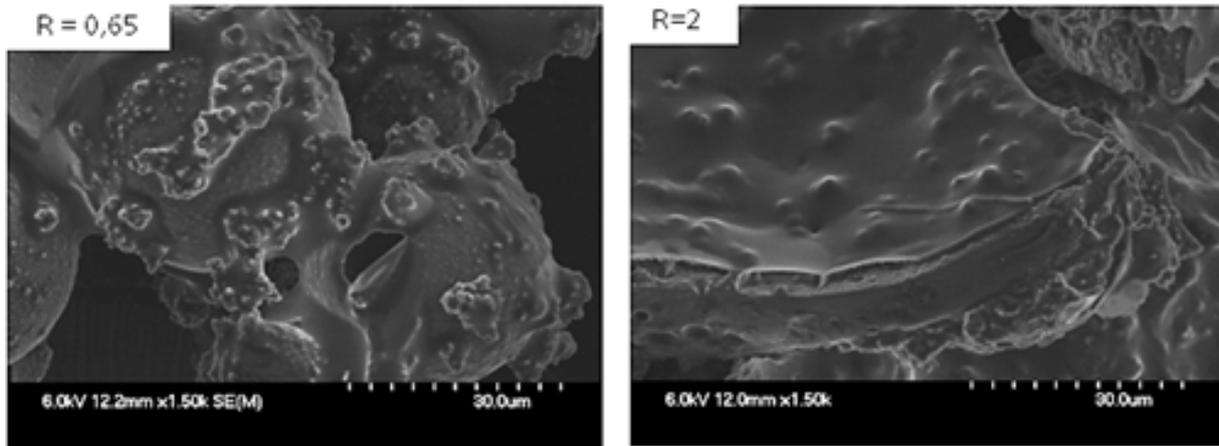


Figure 99 – Quelques clichés MEB de membranes de microparticules préparées avec $R=0,65$ et $R=2$ (grossissement $\times 1\,500$).

La stabilité thermique des poudres obtenues avec les différents rapports massiques précurseurs/actif est étudiée par analyse thermogravimétrique. Les figures 100 a et b présentent les pertes de masse et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température. Lorsque le rapport massique augmente, le résidu augmente également, *i.e.* 17 % de masse résiduelle est observée pour $R=0,5$, 21 % pour $R=0,65$, 32 % pour $R=1$, 40 % pour $R=1,33$ et 52 % pour $R=2$. Ces résultats sont en adéquation avec l'attribution du résidu au réseau SiO_2 de la membrane silicone et avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane avec le taux de précurseurs. En effet, plus il y a de précurseurs, plus la membrane est épaisse et plus il y a de réseau silicone.

L'augmentation de la quantité de précurseurs utilisée conduit également pour les rapports massiques compris entre 0,65 et 2 à une diminution de la stabilité thermique. En effet, contrairement à ce qui est attendu, cette étape de dégradation est plus importante et débute plus tôt pour les quantités importantes de précurseurs. Ainsi, pour $R=2$, la dégradation commence à 120 °C, pour $R=1,33$ à 140 °C et pour $R=1$ et $R=0,65$ à 220 °C. Cette dégradation à plus faibles températures peut être causée par la présence de nombreux groupements fonctionnels n'ayant pas réagi, emprisonnés dans le réseau lors de la condensation rapide et non contrôlée. La membrane est alors moins compacte et moins stable. Dans tous les cas, la dégradation s'effectue en plusieurs étapes. Comme précédemment, la première étape se déroule avant 300 °C, elle est attribuée à la dégradation du CTAB et des hydroxyles de surface, à la volatilisation du cœur ainsi qu'à la dégradation des groupements fonctionnels n'ayant pas réagi.

Pour $R=0,5$, la stabilité thermique diminue. La dégradation de l'échantillon se déroule à plus faible température. Ces résultats sont liés au manque de précurseurs requis pour former une membrane thermomécaniquement stable.

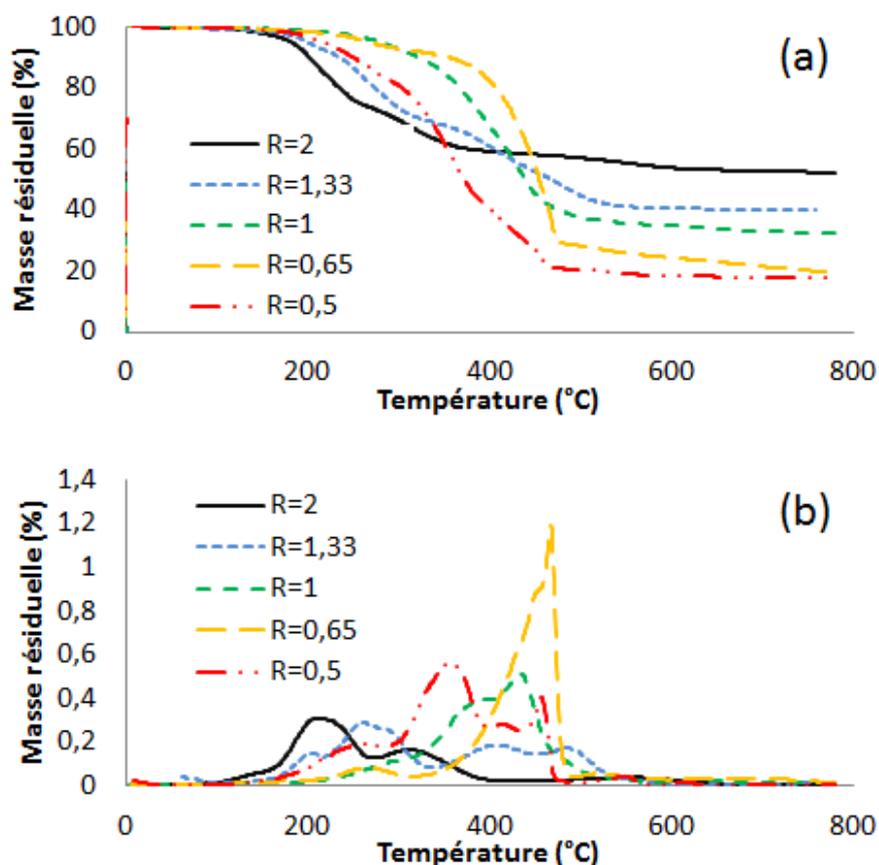


Figure 100 – L'analyse thermogravimétrique de microparticules préparées avec différents rapports massiques précurseurs/actif (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

Le taux d'actif contenu dans les microparticules diminue avec l'augmentation du taux de précurseurs introduit et donc avec l'épaississement de la membrane. Le rendement d'encapsulation quant à lui, est relativement constant entre $R=0,65$ et $R=2$ avec des valeurs comprises entre 72 et 79 %. Cependant, pour $R=0,5$, il est de 58 %. Ce résultat peut être expliqué par une teneur trop faible de précurseurs en solution nécessitant des temps de synthèse beaucoup plus longs pour améliorer le rendement de condensation. La valeur maximale est obtenue pour $R=1$.

Table 24 – Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH selon une rampe.

R	Taux	Rendement
R=2	31 %	76 %
R=1,33	51 %	72 %
R=1	61 %	79 %
R=0,65	75 %	74 %
R=0,5	79 %	58 %

Bilan sur le taux de précurseurs utilisé

La formulation basée sur un rapport massique de 0,5 n'a ni un rendement d'encapsulation, ni une stabilité thermique satisfaisants. Cette dernière, ainsi que la formation de microparticules individualisées sont améliorées en diminuant le rapport massique de 2 à 0,65. Cependant R=0,65 entraîne la formation de microparticules avec une membrane très fine, présentant des défauts de surface. Le meilleur compromis est donc un rapport massique de 1, permettant la formation de microparticules relativement individualisées et bien formées avec une stabilité thermique satisfaisante. De plus, cette formulation est celle présentant le meilleur rendement d'encapsulation.

1.2 L'influence du taux d'agent directeur de structure

L'agent directeur de structure utilisé est un tensioactif cationique, le CTAB. Dans le cas de l'étude, il est utilisé pour fonctionnaliser les gouttelettes d'actifs de l'émulsion déjà stabilisées par les nanoparticules de silice. En effet, il favorise la migration des silanols et l'interface et la formation d'une membrane compacte à la surface des gouttelettes d'actif. 5 à 20 % de CTAB par rapport aux précurseurs sont généralement utilisés dans la littérature en tant que tensioactif pour stabiliser l'émulsion (Bône, 2013 ; Balguerie et Bone, 2009 ; Teng *et al.*, 2010). Deux taux sont testés, l'un inférieur à la concentration micellaire critique (CMC) et l'autre largement supérieur à la CMC, correspondant respectivement 0,25 et 5 % en masse de précurseurs non hydrolysés et à 0,4 et 8 % en masse de précurseurs hydrolysés. Les formulations étudiées sont celles des protocoles plateaux 7, avec la concentration en CTAB inférieure à la CMC et plateaux 8 avec la concentration en CTAB largement supérieure à la CMC.

La figure 101 présente l'évolution de la morphologie des microparticules pendant

la montée de pH. Pour la formulation correspondant à un fort taux d'agents directeurs de structure, les microparticules s'agglomèrent dès le début de la montée du pH. À pH 4, l'ensemble des petites particules se sont déposées en surface des plus grosses. Pour la formulation avec un taux de CTAB faible, aucune agglomération n'est détectée.

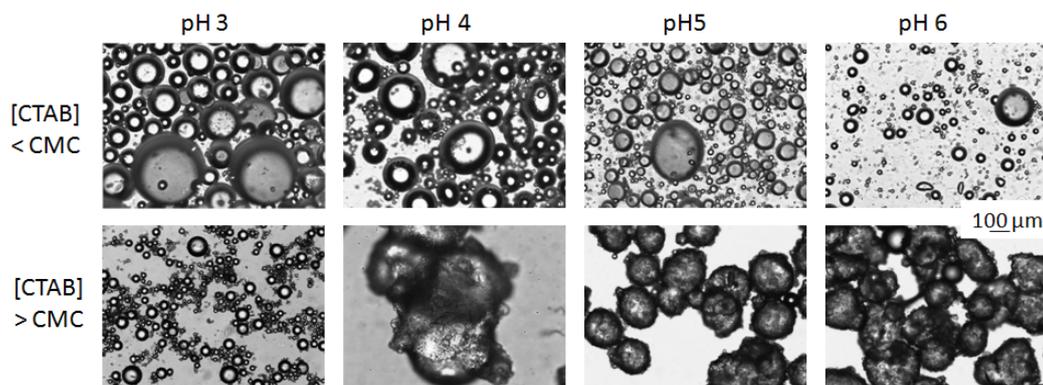


Figure 101 – Quelques clichés optiques en fin de synthèse avec différents taux de CTAB (grossissement x10).

Les observations par MEB (figure 102) sont en adéquation avec ces résultats. En effet, la poudre obtenue avec peu de CTAB est composée de microparticules individualisées de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Avec une forte teneur en CTAB, les microparticules sont plus grosses, avec une taille supérieure à 10 micromètres, relativement individualisées et ont une membrane très rugueuse liée à la dépose des particules plus petites à leur surface.

La stabilité thermique de la formulation avec une concentration en CTAB inférieure à la CMC se déroule en deux étapes (figure 103). La première, entre 200 et 420 °C correspond à une perte de 56 %, avec une vitesse maximale de dégradation atteinte pour 380 °C. La seconde, entre 420 et 525 °C correspond à une perte de masse de 28 %. Le résidu correspond à 27 % de l'échantillon initial. La stabilité thermique de la poudre préparée avec une quantité importante de tensioactif cationique est légèrement améliorée par rapport à celle en contenant peu. En effet, la dégradation commence et se termine respectivement à 220 °C et 550 °C au lieu de 200 et 525 °C et la vitesse maximale de perte de masse est obtenue pour 452 °C au lieu de 381. De plus, le résidu représente 32 % de la masse initiale de l'échantillon contre 27 % pour la concentration en CTAB inférieure à la CMC. Le CTAB permet donc de favoriser la condensation des silanols à l'interface des microparticules et la formation d'une membrane compacte et épaisse.

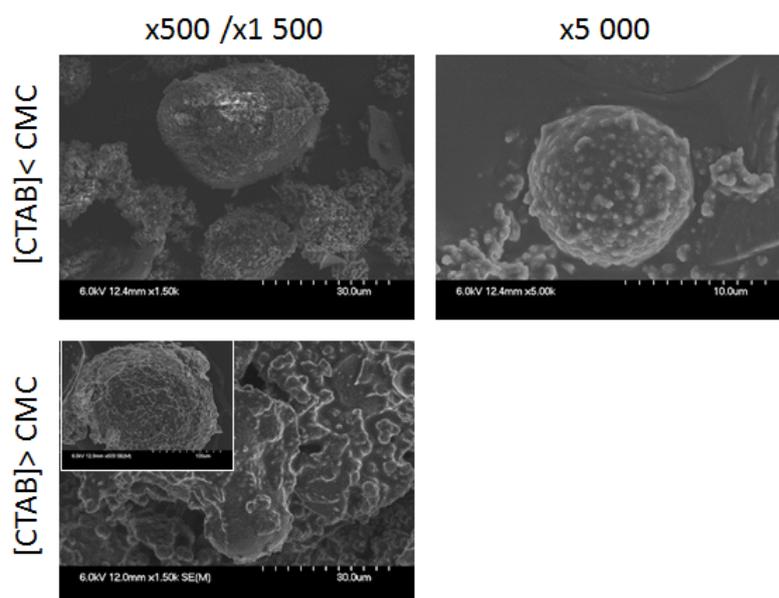


Figure 102 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec différents taux de CTAB (grossissements x1 500 et x5 000).

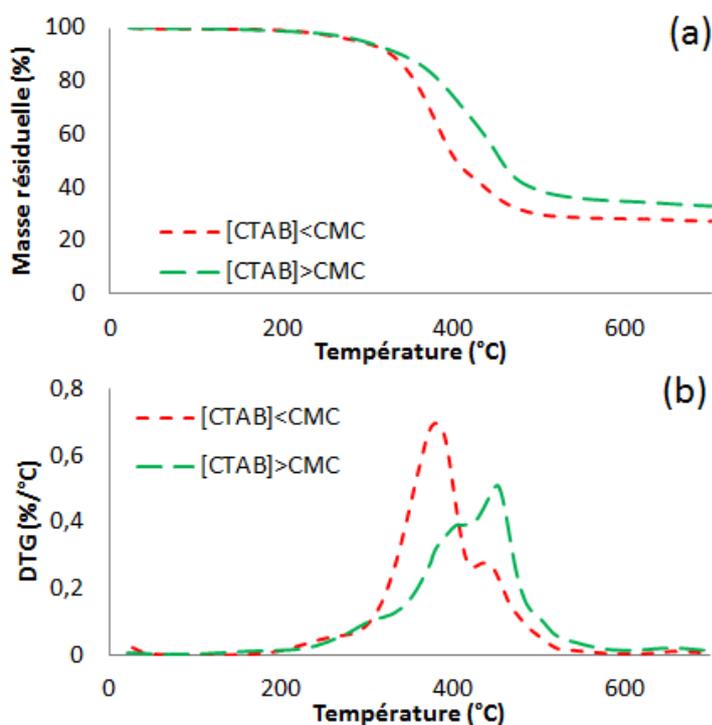


Figure 103 – L'analyse thermogravimétrique de microparticules préparées avec différents taux de CTAB (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

L'utilisation d'une grande quantité de CTAB, avec une concentration supérieure à la CMC améliore le rendement d'encapsulation de 68 à 79 % en favorisant la solubilisation des précurseurs, la migration des silanols à l'interface et leur condensation en une membrane plus compacte et plus épaisse (Teng *et al.*, 2010; Marteaux et Zimmerman, 2010; Nollet *et al.*, 2013b). La membrane étant plus compacte et plus épaisse avec une teneur en agents directeurs de structure élevée, le taux d'actif, qui vaut 67 % avec peu de CTAB diminue à 61 % avec une concentration élevée.

Table 25 – Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec différents taux de CTAB.

	Taux	Rendement
$[CTAB] < CMC$	67 %	68 %
$[CTAB] > CMC$	61 %	79 %

Bilan sur le taux d'agent directeur de structure utilisé

Une quantité importante de tensioactif cationique permet à la fois d'améliorer la stabilité thermique des poudres, de favoriser la formation d'un réseau silicone épais et compact. Les microparticules formées sont alors plus grosses avec une membrane plus rugueuse due à la dépose des plus petites particules à la surface des plus grosses.

2 L'influence des conditions de maturation

Introduction

Cette partie traite de l'influence des paramètres de maturation des microparticules sur leurs propriétés. Il s'agit de l'étape entre la fin de la montée du pH et l'arrêt de la synthèse. Les paramètres étudiés sont le pH, la température et la durée de maturation.

2.1 Le pH de maturation

Le pH de maturation est un paramètre important lors de la synthèse de microparticules. Celles préparées à pH basique peu compactes et l'exsudation de l'actif est favorisée

par une vitesse de condensation élevée. De plus, au-dessus de pH 7, la dépolymérisation et des réarrangements moléculaires se produisent. Cette partie traite de l'influence du pH de fin condensation sur les propriétés des microparticules dans le cadre d'une double catalyse, le début de la synthèse se déroulant à pH acide.

La figure 104 présente la variation de la morphologie des microparticules en solution au cours de la montée de pH jusqu'à une valeur de 10. Les microparticules ont tendance à s'agglomérer au cours de la montée de pH, à partir de 3-4. La formation d'amas n'est cependant pas accentuée pour les pH neutres et basiques. Leur morphologie varie peu entre pH 5 et pH 10. Les microparticules étant plus opaques à pH 10, les mécanismes de formation de la membrane diffèrent.

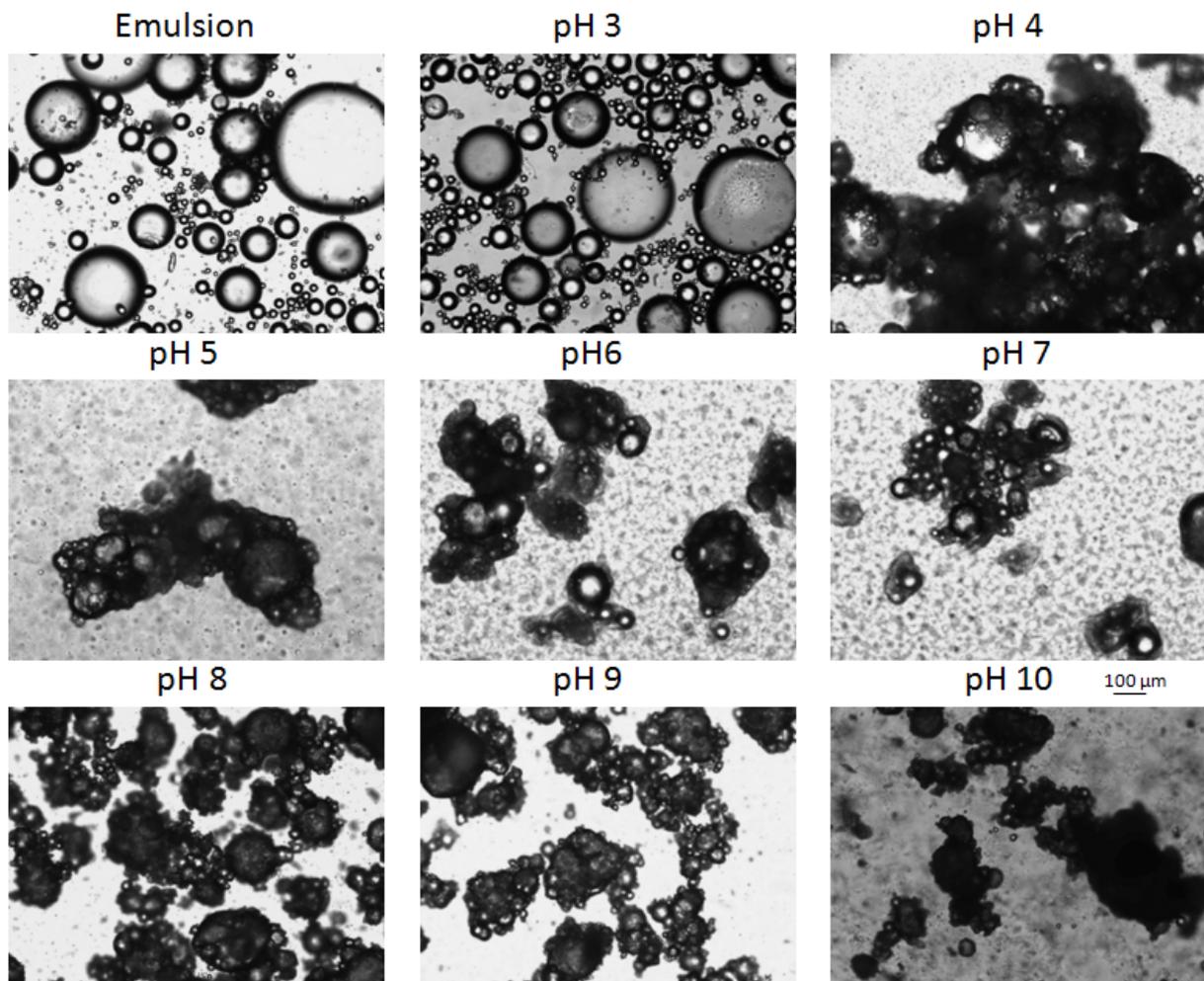


Figure 104 – Quelques clichés optiques des microparticules préparées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10 (grossissement x10).

La poudre obtenue à pH 7 est formée de microparticules plus ou moins sphériques avec des formes irrégulières (figure 105). Les membranes, très rugueuses, sont formées de petites microparticules de silice, d'une taille proche du micromètre, agglomérées et interconnectées en un réseau peu compact. Ce mécanisme de formation de la membrane correspond à ceux présentés par Bean *et al.* (Bean *et al.*, 2012). Les microparticules sont fragiles et les membranes cassées. À pH 10, la poudre est principalement formée de fragments de membranes ayant servi de points d'ancrage et de croissance au réseau polysiloxane en formation. La membrane brisée est compacte. Le réseau polysiloxane s'étant formé sur ces débris de membranes est également formé de petites particules de silice agglomérées et interconnectées, plus petites que celles observées à pH 7. Ainsi, la membrane devient de moins en moins solide avec l'augmentation du pH à 7 puis à 10. Cette fragilité peut être liée aux phénomènes de dépolymérisation et aux réarrangements des liaisons à l'origine de la formation de la membrane conduisant à la diminution des propriétés mécaniques de celle-ci (figure 50). Selon Barbe *et al.*, l'augmentation du pH permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la rigidité du réseau, à l'origine de la formation de fissures lors du séchage des microparticules (Barbe *et al.*, 2008b). Dans le cas des fragments de membranes visibles pour l'échantillon préparé avec la montée de pH jusque 10, la croissance du réseau polysiloxane ayant eu lieu des deux côtés de la membrane, celle-ci a été endommagée dans le milieu réactionnel et non au cours du séchage. L'augmentation de la rigidité peut également avoir rendu les microparticules plus fragiles lorsqu'elles sont soumises à des chocs contre la pale d'agitation ou contre la paroi du réacteur d'où la présence de débris de membranes en solution.

L'augmentation du pH de 6 à 7 diminue la stabilité thermique de la poudre (figure 106). En effet, la dégradation se déroule à 50 °C de moins. À pH 10, la stabilité de la poudre est intermédiaire à celle des deux autres échantillons. La dégradation se déroule principalement entre 200 et 500 °C. Les résidus obtenus à pH 7 et 10 représentent 40 % de l'échantillon, alors qu'à pH 6 le résidu représente 32 % de la masse initiale. La diminution de la stabilité thermique liée à l'augmentation du résidu montre que, pour pH 7, une plus grande quantité d'espèces silanols s'est condensée en surface des microparticules, de manière aléatoire, laissant de nombreux groupements n'ayant pas réagi au cœur du réseau polysiloxane. À pH 10, la stabilité étant légèrement améliorée par rapport à pH 7, sans modification de la quantité de résidu, seul le réarrangement du réseau a lieu. Ces réarrangements conduisent à la diminution du nombre de groupements réactifs, moins stables, dans le réseau polysiloxane.

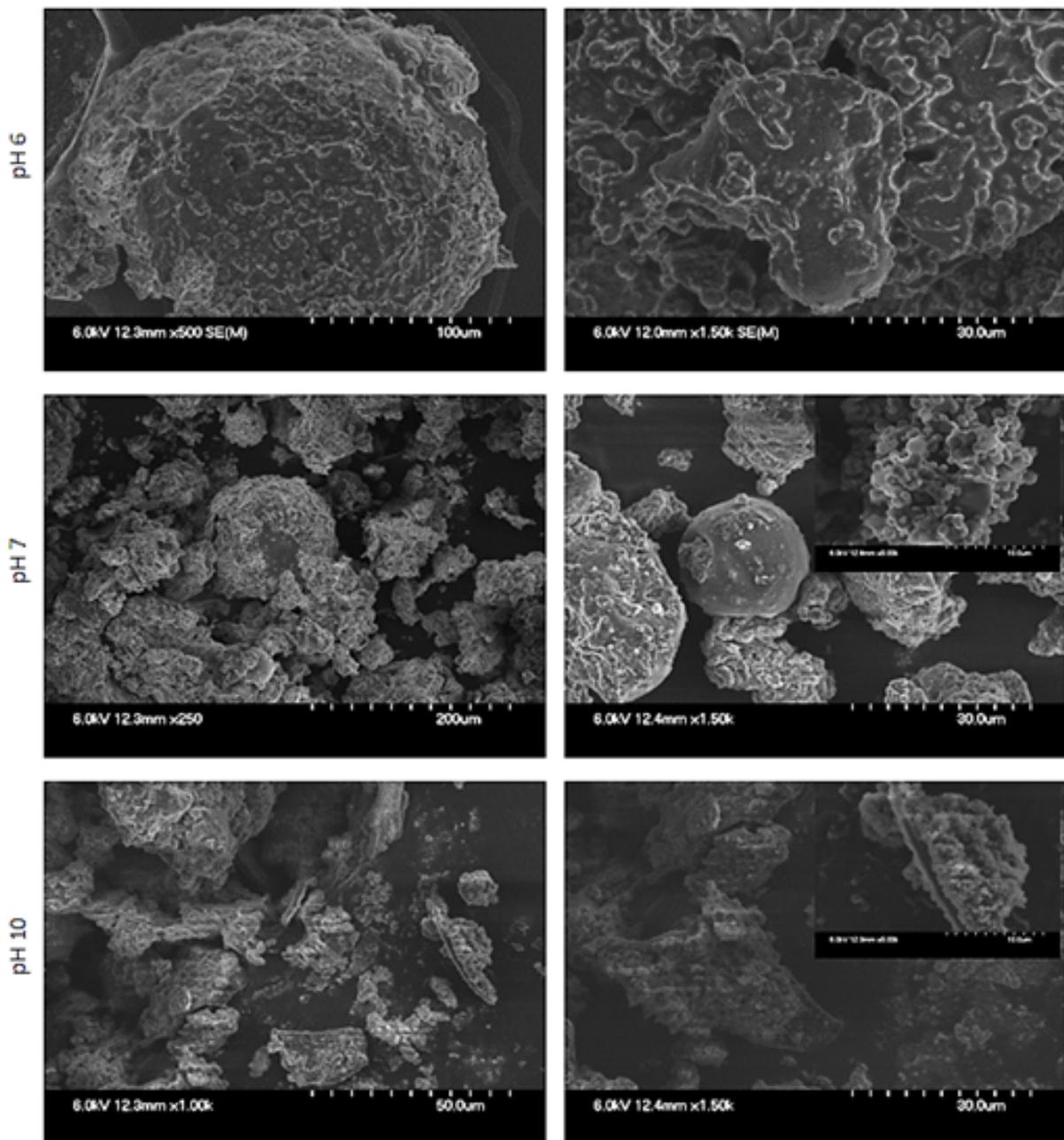


Figure 105 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10 (grossissements x250, x500, x1 000 x1 500 et x5 000).

Le rendement d'encapsulation varie peu pour les maturations effectuées entre pH 6 et 10. En effet, il vaut 79 % à pH 6, puis 81 % à pH 7 et à pH 10. Cette augmentation du rendement peut être expliquée par la vitesse maximale de condensation des précurseurs à pH 7-8 (Brinker 1988, page 213). Le taux d'encapsulation, correspondant à 61 % à pH 6, diminue à 52 % à pH 7 et pH 10. La casse des capsules, liée aux phénomènes de dépolymérisation-repolymérisation observée au MEB est confirmée.

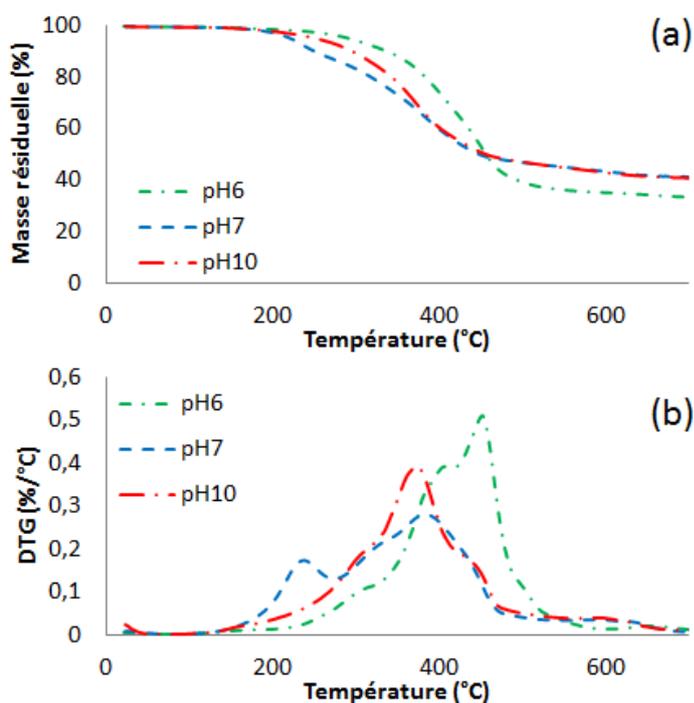


Figure 106 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10 (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

Table 26 – Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec la montée de pH jusque 6, 7 et 10.

pH	Taux	Rendement
6	61 %	79 %
7	52 %	81 %
10	52 %	81 %

Bilan sur l'influence du pH de maturation

La neutralisation et puis l'augmentation du pH à 10 conduisent à la condensation aléatoire des silanols en surface de la membrane et à la dépolymérisation-repolymérisation de la membrane d'où la formation d'un réseau légèrement plus épais, mais peu compact avec une stabilité thermique et mécanique réduite. Le pH de fin de synthèse doit rester acide (pH =6) pour obtenir une membrane compacte et solide.

2.2 La température de maturation

Habar et Bernoud conseillent d'effectuer l'étape d'hydrolyse entre 10 et 50 °C puis d'augmenter la température entre 40 et 90 °C pour favoriser la maturation du système (Habar et Bernoud, 2009). Ainsi, Bône commence la synthèse à température ambiante puis l'augmente jusqu'à 80 °C après la montée de pH (Bône, 2013). Cette partie de l'étude est basée sur le protocole Plateaux 11 pour lequel des prélèvements ont été faits tous les 10 °C durant la montée de température.

L'agglomération des microparticules ayant lieu durant la montée de pH, elles sont agglomérées au début de la montée de température, les plus petites s'étant déposées en surface des plus grosses (figure 107). La morphologie varie peu au cours de l'augmentation de la température. En effet, les microparticules restent relativement agglomérées et la membrane opaque est bien visible.

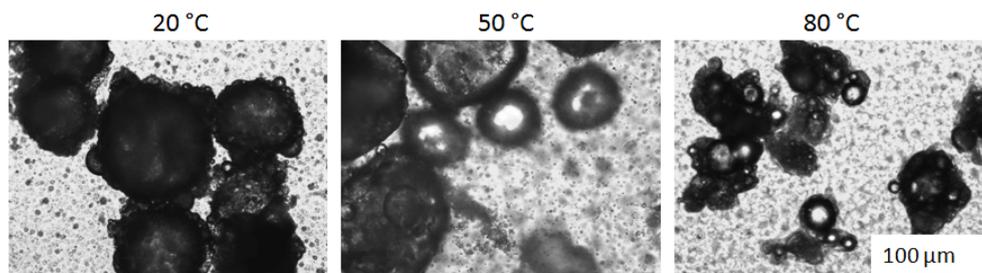


Figure 107 – Quelques clichés optiques des microparticules à 20 °C, 50 °C et 80 °C (grossissement x10).

Les poudres sèches sont composées de blocs de quelques centaines de micromètres sauf pour celle prélevée à 80 °C qui est plus fine que les autres (figures 108 et 109). Comme sur les clichés réalisés en microscopie optique, les microparticules sphériques sont observées dès le début de la montée en température. Leur surface, très rugueuse jusque 50 °C devient plus lisse et plus compacte pour les températures plus élevées. Elle reste cependant irrégulière. Pour la poudre issue du prélèvement à 30 °C, une fissure est nettement visible en surface d'une microparticule. Elle peut être causée par les contraintes mécaniques exercées lors des post-traitements et du séchage des microparticules. En effet, la membrane s'épaissit avec l'augmentation de la température (figure 110). À 50 °C, les fragments de membrane observés ont une épaisseur d'environ 1 micromètre alors qu'à 70 °C, ils ont une épaisseur comprise entre 6 et 8 micromètres. Ces derniers sont également plus compacts. Une température minimale est nécessaire pour former une membrane suffisamment compacte et solide et obtenir une encapsulation satisfaisante.

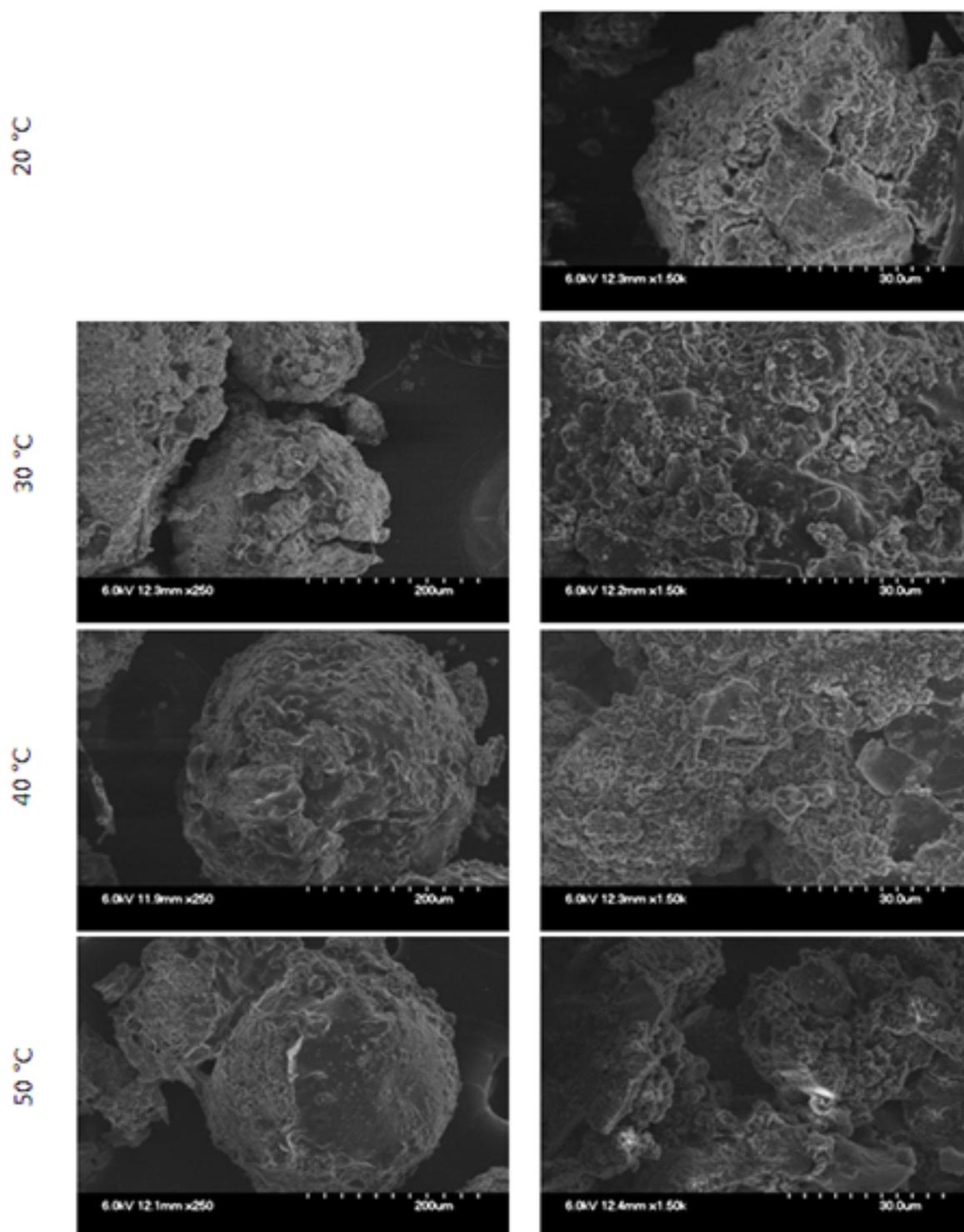


Figure 108 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec une maturation entre 20 et 50 °C (grossissements x250 et x1 500).

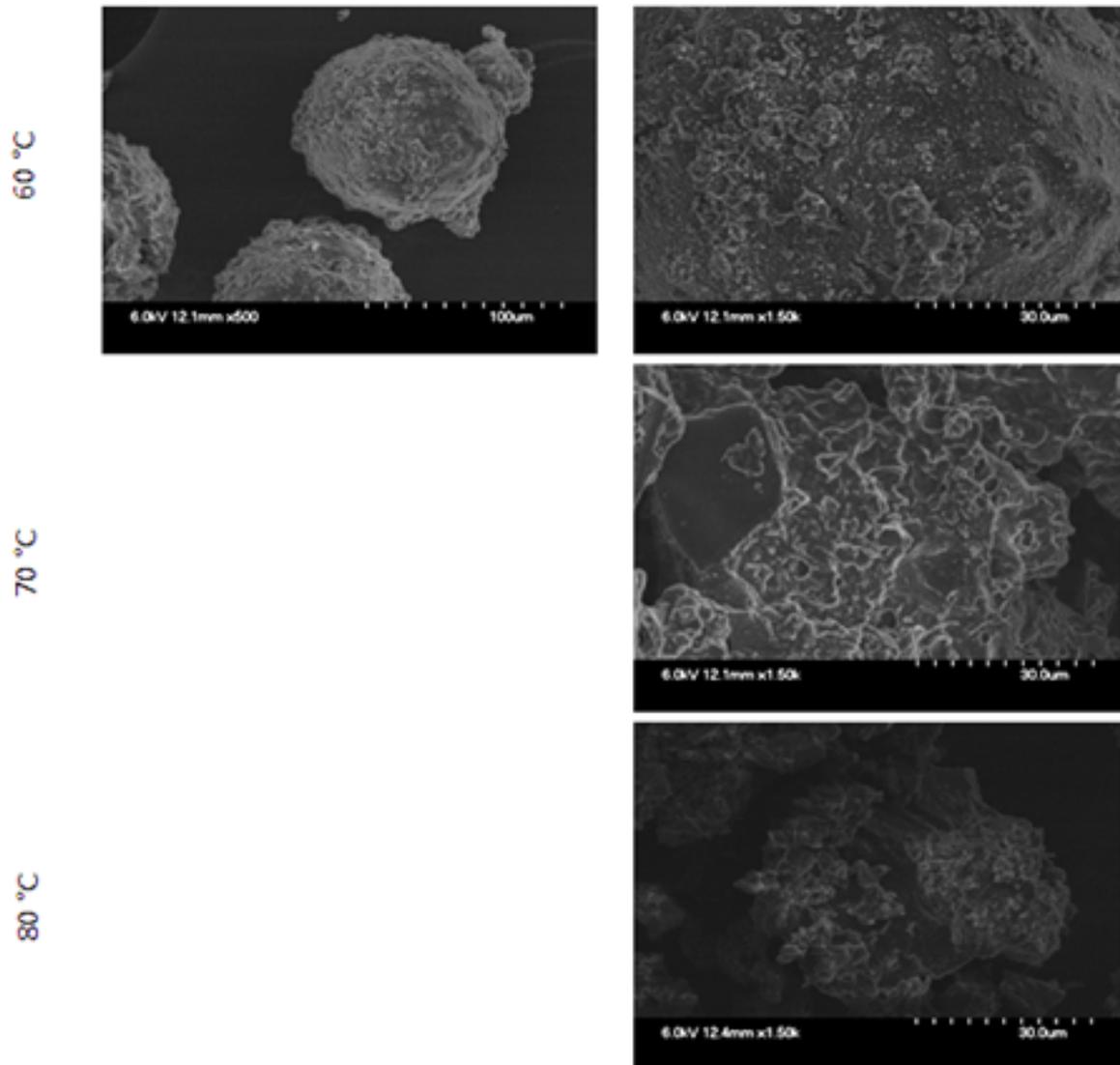


Figure 109 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec une maturation entre 60 et 80 °C (grossissements x500 et x1 500).

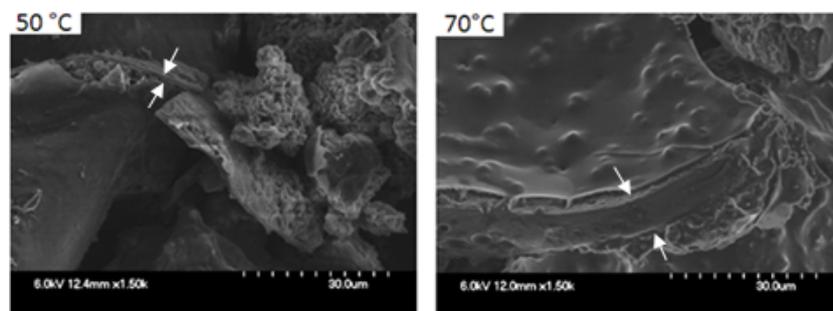


Figure 110 – Quelques clichés MEB de membranes de microparticules préparées avec une maturation à 50 °C et à 80°C (grossissement x1 500).

La stabilité thermique diminue avec la température de maturation. En effet, les températures de vitesses maximales de dégradation sont obtenues pour 413 °C, 391 °C, 376 °C, 380 °C, 382 °C, 350 °C, et 332 °C pour les prélèvements effectués à 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C et 80 °C (figure 111). La perte de masse de l'échantillon prélevé à 20 °C se déroule entre 220 et 550 °C, celle de l'échantillon prélevé à 80 °C, entre 180 et 600 °C. L'échantillon ayant vieilli 1 heure à 80 °C a encore une stabilité diminuée, sa dégradation a lieu entre 130 et 600 °C avec une vitesse de dégradation maximale à 315 °C. Ce résultat peut être expliqué par la condensation de plus en plus rapide des précurseurs en solution entraînant l'incorporation de groupements réactifs non condensés, moins stables, dans le réseau polysiloxane. Ces groupements se décomposent à plus faible température, la dégradation de l'échantillon débute alors plus tôt. Les masses résiduelles des échantillons prélevés entre 20 et 70 °C inclus sont toutes comprises entre 36 et 39 %. Celui de l'échantillon prélevé à 80 °C représente 47 % de la masse initiale de l'échantillon, et celui vieilli 1 heure à 80 °C, correspond à 57 %. Ainsi, la formation d'une membrane compacte débute à 80 °C et un certain temps est nécessaire pour l'améliorer. Elle se déroule cependant au détriment de la stabilité thermique.

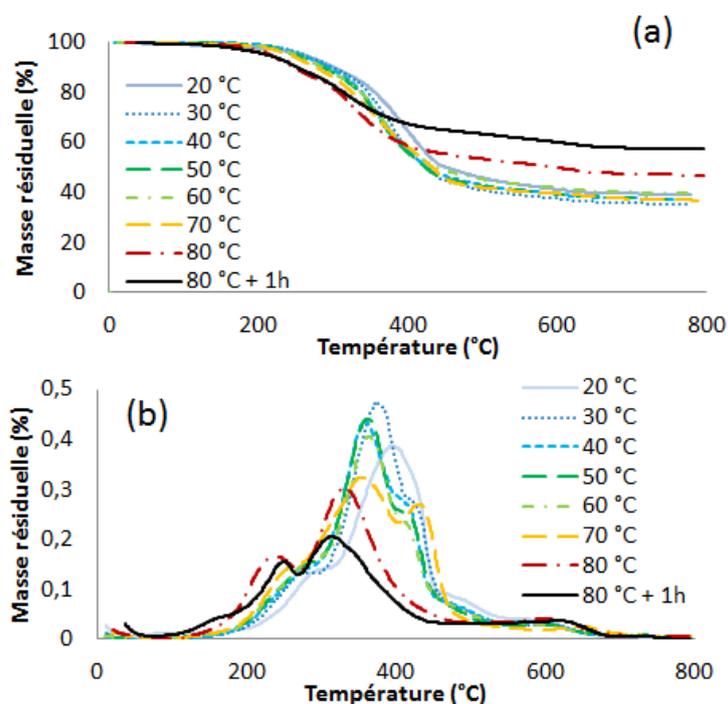


Figure 111 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées à différentes températures de maturation (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

Bilan sur l'influence de la température de maturation

L'augmentation de la température de maturation jusque 80 °C permet de favoriser la formation d'une membrane épaisse et compacte et d'obtenir des microparticules suffisamment solides. Cependant, des groupements réactifs moins stables sont incorporés au cœur de la membrane, diminuant alors la stabilité thermique des poudres.

2.3 La durée de l'étape de maturation

Une fois l'augmentation de la température réalisée, une maturation du système est nécessaire pour obtenir des microparticules satisfaisantes. Cette partie traite de la variation des caractéristiques des échantillons en fonction du temps de maturation. Les poudres étudiées correspondent aux protocoles plateaux 1 et 2 dont le vieillissement à 80 °C avec un rapport massique précurseurs/actif de 2 dure 2 et 16 heures et aux protocoles plateaux 12 et 13 dont le vieillissent à 50 °C avec un rapport massique précurseurs/actif de 1 dure 2 et 16 heures.

Les microparticules en solution, préparées à 50 °C, formant déjà des amas après 2 heures ont tendance à s'agglomérer davantage avec l'augmentation de la durée de maturation (figure 112). Ainsi, les structures des poudres sèches obtenues lorsque la synthèse est terminée 2 heures après la montée de température sont plus lisses et moins rugueuses que celles ayant vieilli 16 heures (figure 113). La rugosité de ces dernières est liée à l'agglomération et à la dépose progressive de petites microparticules de silice sur les structures existantes. À 80 °C, les blocs sont plus gros après 16 heures de maturation, mais la morphologie des poudres ne varie pas sensiblement. Ainsi, à 50 °C, l'augmentation du temps de maturation favorise la croissance d'une membrane rugueuse et compacte alors qu'aucune différence morphologique n'est observée à 80 °C.

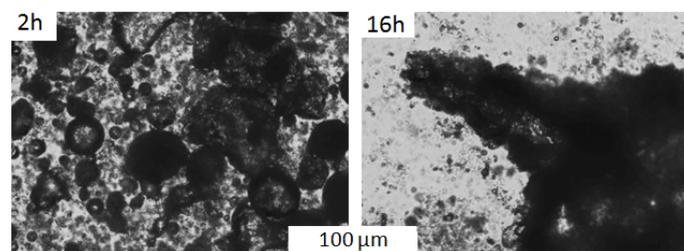


Figure 112 – Quelques clichés optiques des microparticules préparées avec 2 heures et 16 heures de maturation à 50 °C (grossissement x10).

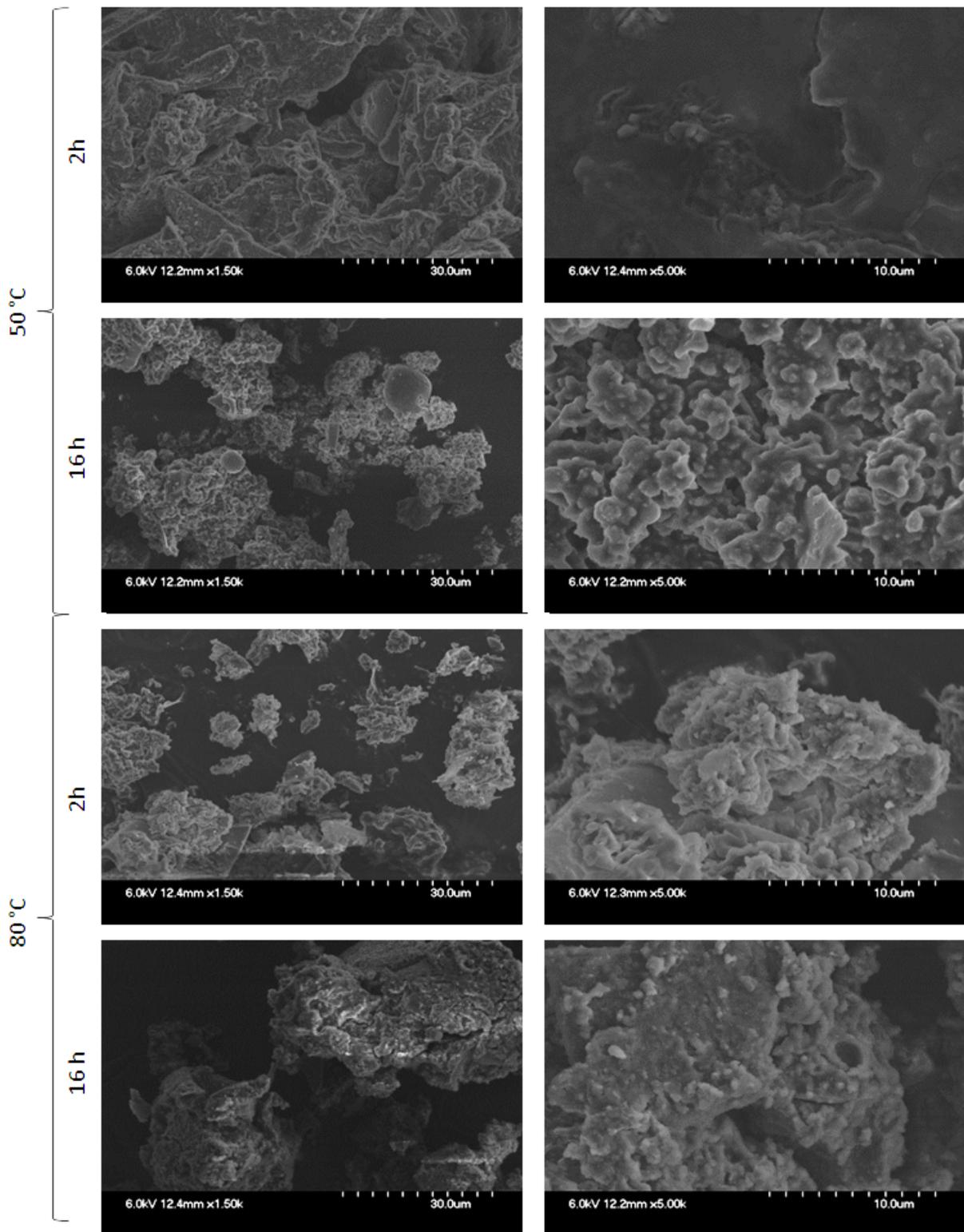


Figure 113 – Quelques clichés MEB des microparticules préparées avec 2 heures et 16 heures de maturation à 50 °C et à 80 °C (grossissements x1 500 et x5 000).

La poudre préparée avec une maturation de 16 heures à 50 °C a un résidu plus important (39 %) que celui des microparticules vieilles 2 heures (30 %) et une stabilité thermique plus faible due à la condensation rapide des espèces silanols (figure 114). En effet, la plage de dégradation des poudres est 180-440 °C et 240-500 °C pour les microparticules vieilles 16 et 2 heures. Les températures pour lesquelles les vitesses maximales de dégradation sont atteintes sont 330 °C et 396 °C. Le mécanisme de croissance des poudres expliquant ces résultats est basé sur la formation de petites microparticules de silice emprisonnant des groupements réactifs peu stables qui s'agglomèrent en surface des structures existantes épaississant ainsi la membrane.

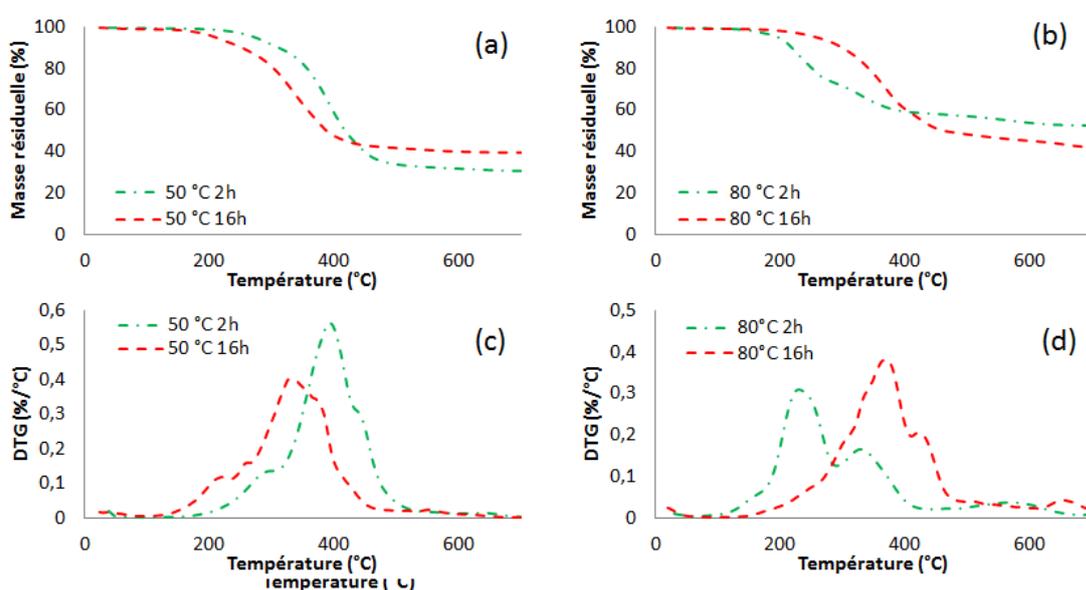


Figure 114 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules préparées à 50 °C (a) et 80 °C (b) avec une 2 heures et 16 heures de maturation et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d).

À 80 °C et avec une quantité de précurseurs importante, les observations microscopiques ne montrent pas de variation importante de la morphologie. Il ne semble pas y avoir de nouveaux dépôts de précurseurs silanes en surface des poudres. Ces résultats sont confirmés par l'analyse thermogravimétrique montrant non pas une augmentation de la masse résiduelle de l'échantillon, mais sa diminution de 52 à 41 %. De plus, la stabilité thermique de l'échantillon est améliorée et retardée d'environ 150 °C. Le pH de maturation étant 6, la vitesse de dépolymérisation-repolymérisation est relativement importante et accélérée par la température élevée du milieu de synthèse. L'amélioration de la stabilité thermique de l'échantillon est ainsi expliquée par le réarrangement de la membrane. Le réseau peu compact formé rapidement et aléatoirement à cause de la quantité

importante de précurseurs devient ainsi progressivement plus compact et plus stable avec l'élimination des groupements réactifs emprisonnés dans le réseau. La diminution de la masse résiduelle peut être liée à la vitesse de dépolymérisation plus importante que celle de repolymérisation des précurseurs.

Pour une quantité de précurseurs satisfaisante, l'augmentation du temps de maturation de 0 à 1 heure à 80 °C permet l'épaississement de la membrane au détriment de la stabilité thermique de l'échantillon (figure 111). Ces résultats correspondent à ceux observés à 50 °C.

Le rendement d'encapsulation augmente de 70 à 80 % à 50 °C, entraînant une diminution du taux d'encapsulation de 64 à 53 %. À cette température, la vitesse de condensation est faible et une durée plus importante est nécessaire pour permettre la formation d'une membrane suffisamment épaisse. À 80 °C, le rendement d'encapsulation diminue de 76 à 62 % avec une augmentation du taux d'encapsulation de 31 à 51 %. Ce résultat est expliqué par les phénomènes de dépolymérisation relativement importants à pH 6.

Table 27 – Les rendements et taux d'encapsulation correspondant aux synthèses réalisées avec une maturation de 2 et 16 heures.

Durée de maturation	Taux	Rendement
2h (80 °C)	31 %	76 %
16h (80 °C)	51 %	62 %
2h (50 °C)	64 %	70 %
16h (50 °C)	53 %	80 %

Bilan sur l'influence de la durée de maturation

À 50 °C, l'augmentation de la durée de maturation permet l'épaississement de la membrane, en une structure peu compacte, au détriment de la stabilité thermique. À 80 °C, elle permet l'amélioration de la stabilité thermique, cependant cette dernière est liée au réarrangement et à la dépolymérisation de membrane entraînant une diminution du rendement d'encapsulation.

Conclusion

La maturation est préférentiellement réalisée à pH 6, pour éviter la diminution du taux d'encapsulation liée à la casse des microparticules. Une température de 80 °C, permet de compacter et d'épaissir la membrane et d'obtenir des microparticules suffisamment solides. Cependant, des groupements réactifs moins stables sont également incorporés au cœur de la membrane, diminuant alors la stabilité thermique des poudres. Cette dernière est améliorée avec la durée de maturation qui ne doit cependant pas être trop importante pour limiter les phénomènes de dépolymérisation de la membrane.

3 L'influence des post-traitements

Introduction

Cette partie traite de l'influence des post-traitements effectués sur les échantillons à la fin de leur synthèse. Le rinçage, le choix du solvant utilisé lors du rinçage et les post-traitements thermiques appelés recuits y sont abordés.

3.1 Le rinçage des microparticules

Une fois la synthèse terminée, les microparticules sont filtrées et rincées avant d'être séchées à température ambiante. Deux rinçages différents ont été effectués en fin de synthèse pour éliminer les traces d'actifs et les espèces solubles dans l'eau. Les protocoles utilisés sont (i) trois rinçages à l'eau et (ii) un rinçage au méthanol suivi de deux à l'eau. Les protocoles étudiés sont les protocoles plateaux 2 pour la validation de l'intérêt du rinçage et plateaux 14 pour l'étude de l'influence du solvant utilisé.

Les poudres sèches sont observées par microscopie électronique à balayage pour déterminer l'influence du solvant sur la morphologie des poudres (figure 115). La granulométrie n'est pas affectée par le type de rinçage. Les poudres sont, dans les deux cas, composées de microparticules de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Leur membrane est légèrement rugueuse à cause de la dépose des plus petites microparticules en surface. Aucune différence notable n'est observée entre les poudres rincées avec de l'eau et avec du méthanol.

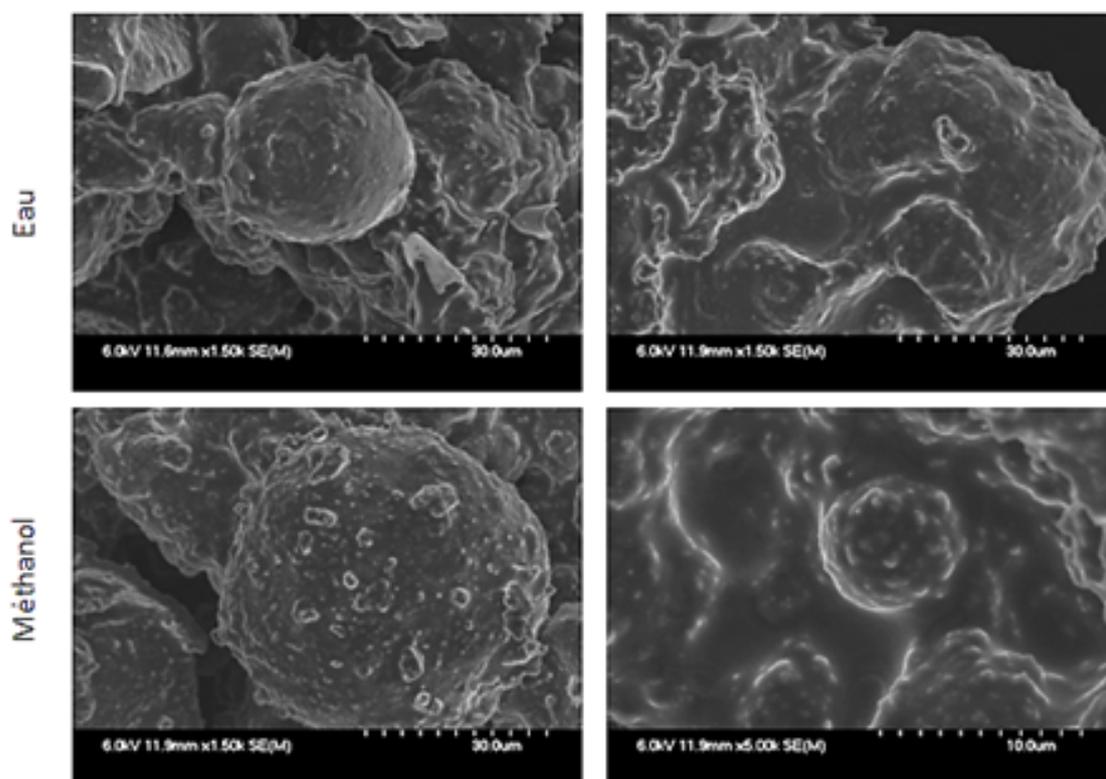


Figure 115 – Quelques clichés MEB des microparticules rincées avec de l'eau et du méthanol (grossissements x1 500 et x5 000).

L'intérêt du rinçage est dans un premier temps évalué par analyse thermogravimétrique (figure 116 (a) et (c)). Ainsi, sans rinçage, l'échantillon a une perte de masse de 20 % entre la température ambiante et 90 °C. Elle est attribuée à l'évaporation des molécules d'alcool libérées durant la synthèse et emprisonnées dans la membrane. La dégradation de l'échantillon reprend de 180 °C à 410 °C avec une perte de 33 % et une vitesse de perte de masse maximale à 280 °C. Elle est attribuée à la déshydroxylation des groupements $-OH$ en surface des microparticules et de ceux isolés dans la membrane, à la dégradation du CTAB ainsi qu'à la volatilisation du retardateur de flamme. La masse résiduelle en fin d'essai correspond à 44 % de la masse initiale de l'échantillon. La perte de masse attribuée à l'évaporation de l'alcool issu des réactions sol-gel n'est pas observée pour la poudre rincée avec de l'eau. De plus, la dégradation est également retardée, elle a lieu entre 200 et 500 °C avec une vitesse maximale à 370 °C et le résidu, représentant 41 % de la masse initiale de l'échantillon, est comparable à celui de l'échantillon non rincé. La perte de masse après rinçage étant proportionnellement plus importante que celle sans rinçage après la volatilisation de l'alcool entre la température ambiante et 90 °C, le rinçage élimine également une partie du réseau attribué à la membrane. Le rinçage permet donc l'élimination d'oligomères ou de chaînes polymères "libres", ne participant pas à la forma-

tion de la membrane. Ces chaînes sont relativement courtes et peu réticulées puisqu'elles se dégradent à température inférieure à celle du réseau polysiloxane de la membrane.

Une seconde partie porte sur l'influence du solvant utilisé lors du rinçage (figure 116 (b) et (d)). Aucune différence notable du type de rinçage n'est observée par analyse thermogravimétrique. Les échantillons rincés avec les deux solvants ont un profil de dégradation identique. La perte de masse débute à 210 °C et se termine à 520 °C, avec une vitesse maximale de dégradation vers 283 °C. Les masses résiduelles sont 36-37 % pour les deux poudres. Ainsi, l'utilisation des différents solvants ne modifie pas la stabilité thermique des échantillons.

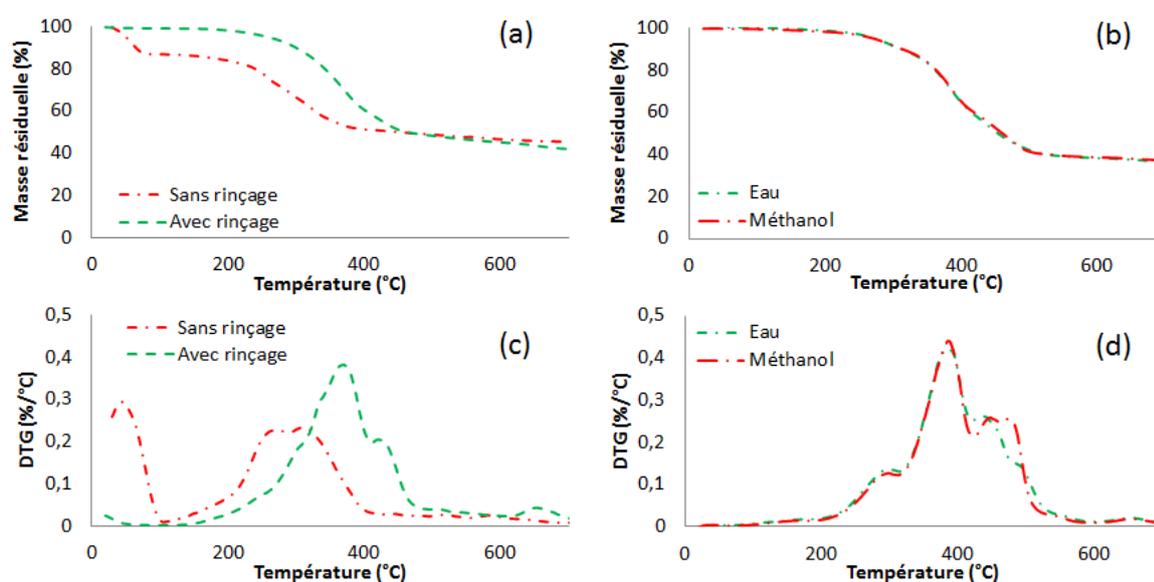


Figure 116 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules avec et sans rinçage (a) et des microparticules rincées avec de l'eau et du méthanol (b) et leurs courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d).

Bilan sur l'influence du rinçage

Le rinçage de l'échantillon permet d'éliminer à la fois l'alcool et les chaînes polymères ne participant pas à la formation de la membrane. L'utilisation d'eau ou de méthanol ne modifie pas la stabilité thermique des échantillons ni l'aspect microscopique des poudres. Le rinçage à l'eau est donc privilégié.

3.2 Le recuit ou post-traitement thermique

Le séchage est effectué à température ambiante et sous pression atmosphérique pour éviter l'apparition de contraintes mécaniques trop importantes liées à l'évaporation de l'eau interstitielle. D'après Barbe *et al.*, l'augmentation du temps de séchage permet de limiter la formation de microfissures et donc le relargage de l'actif (Barbe *et al.*, 2008a). Une fois l'eau totalement évaporée, un traitement thermique réalisé sur l'échantillon permet d'améliorer la stabilité de l'échantillon et de densifier la membrane (Kraus *et al.*, 1993). Les phénomènes d'exsudation sont donc d'autant plus limités. Une température trop importante peut cependant entraîner la formation de défauts dans le réseau polysiloxane, en particulier lorsque les échantillons ont été préparés en catalyse basique ou séchés rapidement (Adelkhani *et al.*, 2014). Le recuit est ici réalisé sur l'échantillon sec (sur lequel la masse ne diminue plus avec le temps) en étuve chauffée à 80 °C durant une semaine. La poudre étudiée est celle préparée selon de protocole plateaux 1.

La morphologie de la poudre n'est pas modifiée par le recuit (figure 117). Elle est composée d'agglomérats rugueux formés de microparticules interconnectées. Ils mesurent quelques dizaines de micromètres et ont une forme aléatoire.

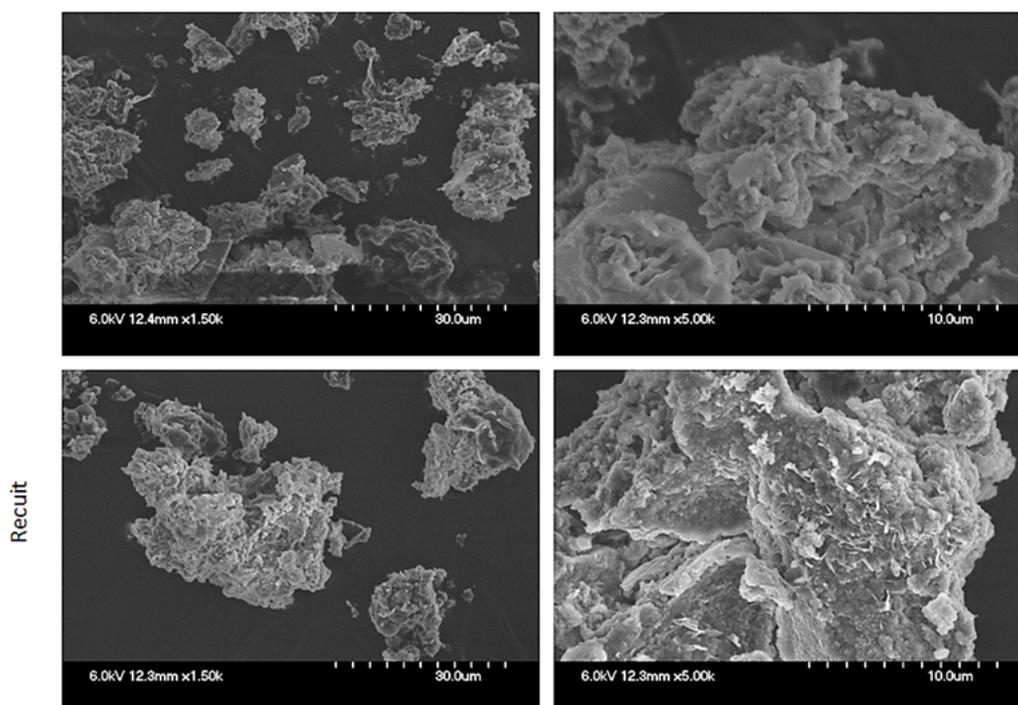


Figure 117 – Quelques clichés MEB des microparticules avec et sans recuit (grossissements $\times 1\,500$ et $\times 5\,000$).

La masse résiduelle de l'échantillon est 52 % avant le recuit contre 57 % après (figure 118). La stabilité thermique de l'échantillon est également légèrement améliorée par ce post-traitement thermique. La dégradation débute à plus haute température pour les échantillons ayant subi le traitement thermique et le résidu est légèrement plus important. La faible amélioration de la stabilité de l'échantillon est liée à la diminution de la taille de pores observée par Kraus *et al.* (Kraus *et al.*, 1993). Elle est due au retrait du réseau polysiloxane lié à la réticulation entre les groupements silanols proches et n'ayant pas réagi. Ainsi, le recuit permet d'augmenter légèrement la densité de réticulation du réseau ce qui augmente la compacité de l'échantillon.

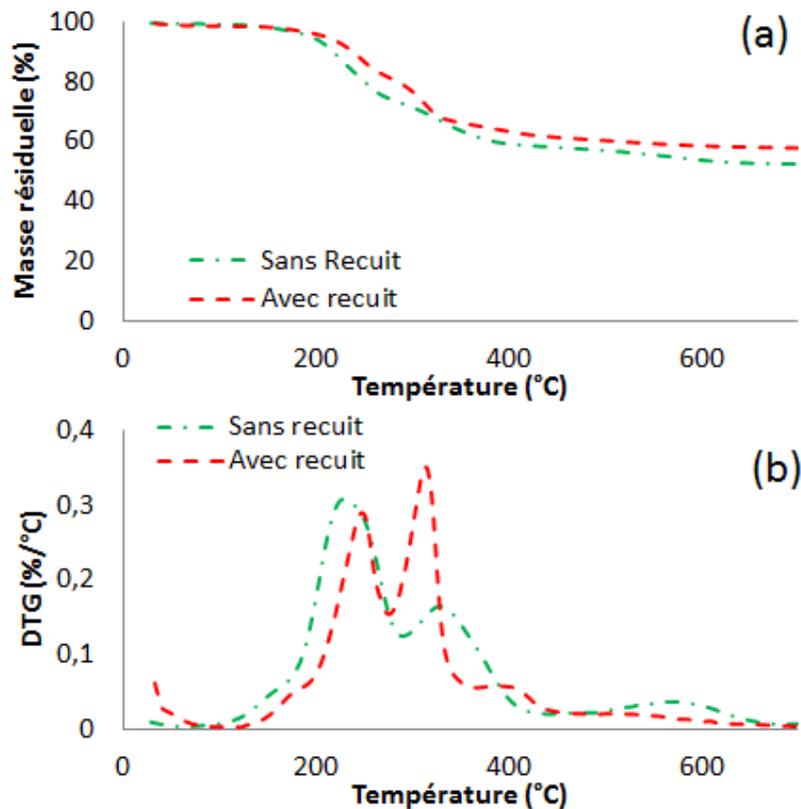


Figure 118 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules avec et sans recuit (a) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (b).

Bilan sur l'influence du post-traitement thermique

Le recuit permet de densifier la membrane de l'échantillon et d'améliorer sa stabilité thermique sans modifier sa morphologie.

Conclusion

Une fois la maturation terminée, les microparticules doivent être rincées à l'eau pour éliminer à la fois les petites molécules volatiles, comme l'alcool, les précurseurs n'ayant pas réagi, le CTAB résiduel ainsi que les chaînes polymères ne participant pas à la formation de la membrane. Un séchage lent suivi d'un recuit permet de densifier la membrane et d'améliorer la stabilité thermique de l'échantillon.

4 Conclusion et sélection du protocole optimal

La sélection du protocole optimal est principalement basée sur des compromis entre les différentes caractéristiques des poudres. Ainsi, l'utilisation d'un mélange de deux silanes encapsulant le RDP avec un rapport massique de 1 permet d'optimiser la stabilité thermique et la formation de microparticules individualisées tout en favorisant la formation de la membrane pour qu'elle soit la plus compacte possible. L'utilisation de CTAB et l'augmentation du pH par plateaux durant la double catalyse acide favorisent également l'obtention de capsules individuelles ayant une membrane compacte. Enfin, la maturation doit être effectuée à 80 °C pendant 2 heures, avant la filtration, le rinçage à l'eau et le séchage à température ambiante de l'échantillon. Un post traitement thermique peut également être réalisé pour améliorer légèrement les propriétés thermiques *via* la densification de la membrane. Le protocole optimisé d'encapsulation de retardateurs de flamme atteint un rendement de 82,5 % avec un taux d'encapsulation de 61 % ce qui est satisfaisant comparé à la littérature.

Cinquième partie

Le développement de microparticules thermoliantes aux fibres textiles

Chapitre 1

Les matériaux et méthodes spécifiques à la seconde membrane

1	État de l’art sur la microencapsulation double membrane . . .	208
2	Les matières spécifiques	210
2.1	Les monomères et produits utilisés	210
2.2	Le nontissé utilisé	211
3	Les méthodes spécifiques	211
3.1	L’étude du ramollissement des poudres	211
3.2	L’étude des caractéristiques des nontissés	212
3.2.1	L’épaisseur des nontissés	212
3.2.2	La perméabilité à l’air des nontissés	212
3.3	La tenue au feu des nontissés	212
4	La synthèse par polymérisation radicalaire	213
5	Les procédés d’imprégnation	214

Le but de cette partie de l'étude est la mise au point de capsules permettant l'imprégnation et le thermoliage des capsules aux fibres textiles en voie sèche, sans utiliser les procédés de finition ou d'imprégnation de nontissés conventionnels. La stratégie est basée sur l'utilisation de capsules fonctionnelles (RF dans le cadre de l'étude) enrobées d'une seconde membrane se ramollissant à moins de 160 °C permettant ainsi le liage sans ajout de liants en solution. Cette partie de l'étude, réalisée en parallèle des travaux sur la première membrane polysiloxane porte sur la validation du concept de la double membrane à partir de sites réactifs. Les essais ont été réalisés sur l'encapsulation d'un actif RF sélectionné dans l'étude, le RDP, par des membranes à base de mélamine-formol (MF) dont les groupements de surface sont des hydroxyles -OH, comme dans le cas des membranes polysiloxanes et des groupements aminés -NH₂. Ce type de membrane a été sélectionné pour réaliser l'étude de faisabilité pour son faible coût comparé à celui des précurseurs silanes et pour son procédé maîtrisé au laboratoire permettant l'élaboration de microparticules individualisées.

1 État de l'art sur la microencapsulation double membrane

La microencapsulation double membrane est principalement utilisée pour des applications de libération contrôlée de l'actif, notamment dans les milieux pharmaceutiques et agroalimentaires (Shi *et al.*, 2003; Pekarek *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2003; Nasby *et al.*, 2001; Gharsallaoui *et al.*, 2012; Esfanjani *et al.*, 2015; Samindra et Kottegoda, 2014; Tan *et al.*, 2005). Les principaux matériaux utilisés sont des polymères biocompatibles et biosourcés ou d'origine naturelle comme l'alginate, le chitosane, la gélatine ou des dérivés de l'acide polylactique (PLA). Ainsi, des systèmes de coextrusion triaxiale permettent le design de microsphères double membrane polyanhydrides/polyester avec un diamètre et une membrane externe d'épaisseur contrôlée permettant une libération maîtrisée de vaccin par exemple (Pollauf et Pack, 2006b; Berkland *et al.*, 2004). L'évaporation de solvant associée à des phénomènes de séparation de phases de mélanges d'acides polylactiques et de copolymères glycolides permet de produire l'encapsulation de protéines ou d'actifs médicamenteux dont la libération, prolongée, s'effectue selon des profils précis. Ces phénomènes sont adaptés à des actifs ayant des index thérapeutiques bas, c'est-à-dire à des actifs dont la dose efficace est proche de la dose létale (Rahman et Mathiowitz, 2004). De même, des antigènes d'hépatite B dispersés dans de l'hydroxypropyl cellulose et encapsulés dans de l'acide polylactide-co-glycolide permet d'une part

de protéger les anticorps et d'autre part d'améliorer le titre d'anticorps ce qui autorise la vaccination en une injection au lieu de deux avec des résultats comparables (Lee *et al.*, 1997). He *et al.* ont également développé un procédé permettant de libérer des pesticides avec une vitesse et sur une période contrôlées sous toutes les conditions à l'origine d'une utilisation plus efficace des actifs (He *et al.*, 2013). Ces capsules sont composées d'une première membrane silicone fonctionnalisée avec l'APTES sur laquelle sont greffées des nanoparticules de chitosane en présence de glutaraldéhyde.

Des microcapsules double membrane ont également été développées pour des applications textiles pour l'encapsulation de colorants, de pigments, de parfums, d'actifs antimicrobiens, de matériaux à changement de phase (PCM)... Salaün *et al.* ont mis au point un procédé d'encapsulation d'un colorant acide basé sur la dispersion à l'état fondu suivi du durcissement de la cire de Carnauba complété par la formation d'une membrane à base de polystyrène ou de polyéthylène par coacervation de phase (Salaün *et al.*, 2009). Un traitement thermique permet alors la libération du colorant rouge contenu dans des microparticules incolores. L'utilisation d'une double membrane polyurée/polyuréthane permet d'adapter la température de changement de phase d'actifs PCM avec une excellente stabilité des capsules (Ma *et al.*, 2013). Enfin, des brevets traitants de la double encapsulation d'actif avec une membrane externe thermoplastique pour des applications textiles ont été déposés en 2005 et 2006 (Naylor et Gomes, 2005; Naylor et Gomes, 2006). Ils traitent de l'encapsulation, par une première membrane MF/urée. L'utilisation d'une seconde membrane thermoplastique permet de limiter la perméabilité des capsules pouvant être poreuses et hygroscopiques. Les liants habituels n'étant pas utilisés, la modification importante de la flexibilité et du drapé des étoffes généralement observée est également limitée. Cette seconde membrane peut, par exemple, être réalisée à base de polyéthylène, polypropylène, polyamide, polyester, polystyrène, polyacrylate, polyméthacrylate de méthyle, polyuréthanes ou polycarbonates. La température et la pression de fixation des capsules dépendent des caractéristiques thermiques de la poudre et de la fibre et notamment de leurs températures de transition vitreuse. L'encapsulation de nanoparticules inorganiques de silice par une membrane organique polymère (sans actif) permet la préparation de particules hybrides pour des applications biomédicales, cosmétiques, textiles, électroniques... Ce type de procédé nécessite généralement des synthèses longues et complexes, mais peuvent également être réalisées *via* le greffage d'un agent de couplage comme le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate permettant ensuite la synthèse d'un film fin de polyméthacrylate de méthyle (Freris *et al.*, 2009).

2 Les matières spécifiques

2.1 Les monomères et produits utilisés

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polystyrène (PS) ayant respectivement des températures de transition vitreuse de 105 et 95 °C ont été sélectionnés pour constituer la seconde membrane thermoliable aux fibres textiles. Tous deux sont obtenus par polymérisation radicalaire amorcée par un “initiateur” comme le peroxyde de benzoyle (PBO). Pour permettre leur greffage sur les capsules, un agent de couplage, le méthacrylate de glycidyle (GMA) est utilisé. Il contient un cycle époxy susceptible de s’ouvrir pour permettre son greffage sur les groupements $-OH$ et $-NH_2$ d’une membrane mélamine-formol (MF) et sur les groupements $-OH$ d’une membrane silane. Le GMA contient également, à son autre extrémité un groupement $-C = CH_2$, permettant la fixation de chaînes de PMMA ou de PS. Lors de la synthèse, de l’acide formique à 20 % est également utilisé (figure 119 et table 28).

Table 28 – Les principales caractéristiques des monomères et autres produits utilisés lors de la formation de la seconde membrane thermoliant aux fibres textiles.

	Styrène	Méthacrylate de méthyle
Fournisseur	Sigma Aldrich	
Numéro CAS	100-42-5	80-62-6
État physique à 25°C	Liquide	Liquide
Masse molaire (g/mol)	104,1	100
	Polystyrène	Polyméthacrylate de méthyle
	PS	PMMA
Numéro CAS	9003-70-7	9011-14-7
Température de transition vitreuse	95 °C	105 °C
	Glycidyl méthacrylate	Peroxyde de benzoyle
	GMA	PBO
Fournisseur	Sigma Aldrich	
Fonction	Agent de couplage	Amorceur
Numéro CAS	106-91-2	94-36-0
Masse molaire (g/mol)	142,2	242,2
Densité à 25 °C	1,07	1,3

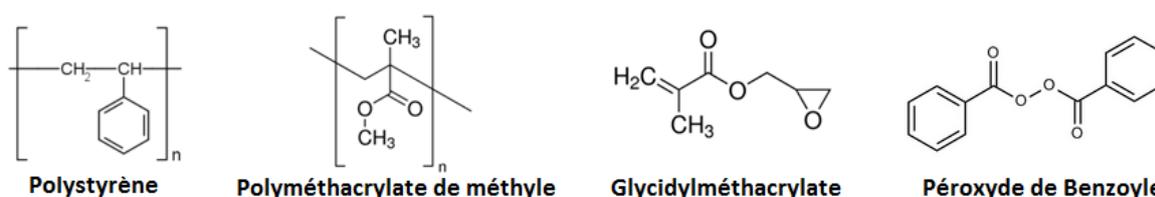


Figure 119 – Les formules chimiques des monomères et autres produits utilisés lors de la synthèse de la seconde membrane.

2.2 Le nontissé utilisé

Le nontissé utilisé est un mélange 85/15 % massiques d'une fibre de PET et d'une fibre bicomposante co-PET et type cœur/écorce cardé/aiguilleté/thermolié. La première a un titre de 6,7 dTex, une section de 24,9 μm de diamètre et une longueur de 58 mm. La seconde fibre a un titre de 2,2 dTex, une section de 14,2 μm de diamètre et une longueur de 31 mm. La masse surfacique de l'étoffe est 264 g/m².

3 Les méthodes spécifiques

3.1 L'étude du ramollissement des poudres

La détermination de la température de ramollissement des capsules avec une seconde membrane thermoliente est réalisée dans cette étude pour évaluer leur capacité à se lier aux fibres textiles. La température de fusion ou de ramollissement d'un solide, préalablement broyé, ou d'une poudre peut être déterminée à partir du banc Kofler. Il s'agit d'une table chauffante à gradient de température (allant généralement de 50 à 250 °C) sur laquelle l'échantillon est déposé et déplacé pour évaluer la température à laquelle il passe de l'état solide à l'état liquide ou la température à partir de laquelle il se ramollit. L'appareil est préalablement chauffé durant 30 minutes pour permettre la stabilisation de la température en tout point de la table. Il est, dans un premier temps, étalonné grossièrement à partir d'un échantillon dont la température de fusion est connue. L'échantillon à tester est ensuite déposé sur la partie froide de la table et déplacé progressivement vers sa partie chaude jusqu'à son ramollissement ou sa fusion. L'utilisation d'un curseur permet la lecture de la température sur une échelle graduée. Un second étalonnage, plus précis et spécifique à la poudre étudiée est réalisé en utilisant une matière étalon dont la température de fusion connue est la plus proche de celle mesurée pour l'échantillon. Un second essai avec la poudre à tester permet alors une mesure beaucoup plus précise, au degré près, de la température de fusion ou de ramollissement de la poudre.

3.2 L'étude des caractéristiques des nontissés

3.2.1 L'épaisseur des nontissés

L'épaisseur des nontissée avant et après imprégnation est mesurée avec le Sodemat ME 5084 en utilisant un poids de 0.1 kPa adapté à ce type d'étoffe. 10 mesures sont réalisées à différents endroits de l'échantillon.

3.2.2 La perméabilité à l'air des nontissés

La variation de la perméabilité à l'air du nontissé avec l'imprégnation et la fixation des microparticules thermoliantes permet d'évaluer l'efficacité de migration et de liage des microparticules dans l'étoffe. Elle est déterminée avec le FX 3300 en imposant un passage d'air avec une pression de 200 Pa à travers 20 ou 50 cm^2 du nontissé. 10 mesures sont réalisées à différents endroits pour déterminer le passage de l'air dans l'ensemble de l'échantillon. 10 autres mesures, effectuées avec un film plastique imperméable à l'air permet d'évaluer les pertes latérales de l'échantillon pour obtenir la perméabilité transversale de l'échantillon.

3.3 La tenue au feu des nontissés

Les tests de tenue au feu des échantillons nontissés imprégnés ont été réalisés selon la norme NF P92-504 utilisée dans les applications de sécurité contre l'incendie. L'essai consiste à soumettre des éprouvettes à l'action d'une source de chaleur constituée par un brûleur à gaz et à provoquer l'inflammation de l'éprouvette, qui correspond, dans notre cas, à un format A4 et non aux 465 mm indiqués dans la norme. Le brûleur est incliné à 45° face à l'éprouvette à 40 mm au-dessus de son bord inférieur et la flamme est mise au contact de l'échantillon pendant 5 secondes. 5 essais ont été réalisés par échantillon. Le temps de persistance de la flamme, sa propagation éventuelle ainsi que la chute de gouttes, enflammées ou non permettent de classer les échantillons (table 29). Dans le cadre du projet Fomotex, une classification M2, correspondant à difficilement inflammable est visée pour répondre aux exigences des réglementations en vigueur.

Table 29 – La classification française de réaction et résistance au feu selon la norme NF P92-504.

	Catégorie	Persistance de la flamme (s)	Vitesse de propagation (mm/s)
M1	Ininflammable	-	-
M2	Difficilement inflammable	≤ 5	-
M3	Moyennement inflammable	> 5	≤ 2
M4	Facilement inflammable	-	-
-	Très facilement inflammable	-	> 2

4 La synthèse par polymérisation radicalaire

L'étude de faisabilité de la formation de la seconde membrane a été réalisée à partir de microparticules à base de mélamine-formol (MF). Cette synthèse est basée sur l'utilisation d'une résine aminoplaste (le Luracoll SD de chez BASF) fabriquée à partir d'une mélamine condensée avec du formol, qui présente l'avantage d'être soluble dans l'eau et dont la condensation peut être catalysée par un acide (figure 120). Un colloïde protecteur spécifique (le Lupasol PA140 de chez BASF) qui est un copolymère d'acrylamide propylsulfonate et d'acide méthacrylique/acide acrylique est utilisé comme agent de surface pour faciliter la mise en émulsion et la condensation de la membrane MF à l'interface. Une fois l'émulsion réalisée, à 40 °C et sous une agitation de 400 tours par minute, la vitesse est diminuée à 300 tours par minute. La formation de la membrane commence par l'ajustement du pH à 3,5, permettant au Luracoll de se charger positivement. Le Lupasol étant chargé négativement, même en milieu acide, il peut alors complexer la mélamine-formol. La température est ensuite augmentée à 60 °C puis à 80 °C pour permettre la réticulation complète de la paroi et l'élimination d'une partie du formol issu de la condensation. Les microparticules ainsi synthétisées pour des applications textiles, ont une stabilité chimique et thermique améliorée et une bonne tenue mécanique. Leur taille est comprise entre 10 et 40 μm .

La synthèse de la seconde membrane est réalisée directement en solution après la fin de celle de la première membrane. 50 ml de suspension, contenant 30 g de microparticules MF en masse sèche sont prélevés. 1 ml d'agent de couplage, le GMA est ajouté au goutte-à-goutte dans la solution pour être greffé en surface des microparticules à 80 °C durant 1 heure à pH 3,5. Trois quantités de chaque monomère ont ensuite été ajoutées au goutte-à-goutte, *i.e.* 5 g, 10 g ou 20 g. 0,5 g de PBO a été introduit avec les monomères pour amorcer la réaction. L'ensemble des formulations utilisées lors de la synthèse de la

seconde membrane thermoliente est détaillé en table 30. Après 3h de synthèse permettant la formation de la membrane, celle-ci est complétée par une deuxième étape débutée par un nouvel ajout d'agent de couplage, le GMA, puis 2h plus tard par l'ajout de 0,5 g de PBO (figure 121). Les capsules sont ensuite filtrées, rincées à l'eau et séchées à température ambiante. L'ensemble de la réaction est effectué sous azote, à 80 °C. Une synthèse a également été réalisée avec du PMMA sans introduire de GMA au début de la synthèse. La masse molaire obtenue en fin de synthèse doit être suffisamment importante pour permettre le ramollissement de la seconde membrane dans la plage de température visée.

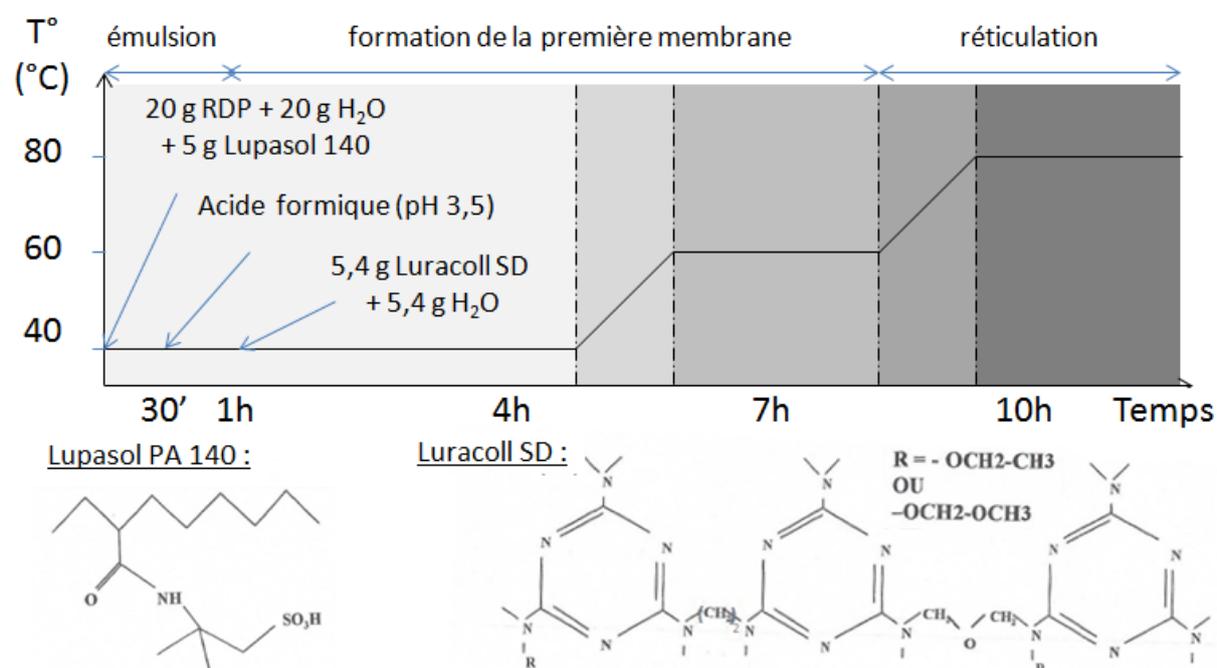


Figure 120 – Le protocole utilisé pour la formation de la première membrane MF et les formules chimiques des produits utilisés.

5 Les procédés d'imprégnation

Lors de la fonctionnalisation de textiles par des microparticules actives, le procédé d'imprégnation le plus couramment utilisé est le foulardage. Dans ce procédé, le nontissé est plongé dans un bain contenant les microparticules et un liant chimique, l'excès d'eau est éliminé par une pression mécanique exercée par des rouleaux exprimeurs. Le textile doit ensuite être séché et les microparticules doivent être liées aux fibres par un traitement thermique.

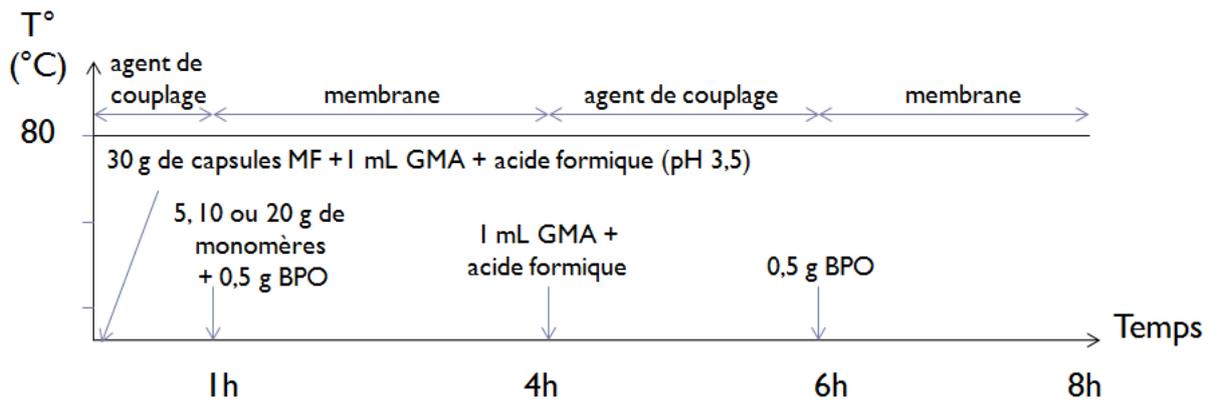


Figure 121 – Le protocole de formation de la seconde membrane PMMA ou PS.

Table 30 – Les différentes formulations de synthèse de la seconde membrane PMMA et PS.

Nom	Microparticules MF		Quantité de monomère thermoliant
	Actif	Membrane MF	
$MF_{82} - PMMA_{18}$	82 %		18 % PMMA
	68 %	14 %	
$MF_{67} - PMMA_{33}$	67 %		33 % PMMA
	55 %	12 %	
$MF_{67} - PMMA_{33}$ sans GMA	67 %		33 % PMMA
	55 %	12 %	
$MF_{52} - PMMA_{48}$	52 %		48 % PMMA
	43 %	9 %	
$MF_{82} - PS_{18}$	82 %		18 % PS
	68 %	14 %	
$MF_{67} - PS_{33}$	67 %		33 % PS
	55 %	12 %	
$MF_{52} - PS_{48}$	52 %		48 % PS
	43 %	9 %	

La voie liquide, par foulardage, a été utilisée pour des premiers essais d'imprégnation pour valider la possibilité de liage. Le nontissé est foulardé à une vitesse de 2,5 mètres par minute et l'excès d'eau est exprimé sous une pression de 1 bar. Le bain de foulardage est obtenu à partir de la suspension de capsules diluée dans de l'eau. 100 ml de solution sont utilisés et contiennent environ 20 g de capsules (extrait sec). L'étoffe imprégnée est séchée durant 6 minutes à 100 °C et les microparticules sont fixées, par ramollissement de la seconde membrane, durant 3 minutes à 130°C pour les microparticules préparées à base de PS et 9 minutes à 160 °C pour celles "enrobées" de PMMA (figure 122).

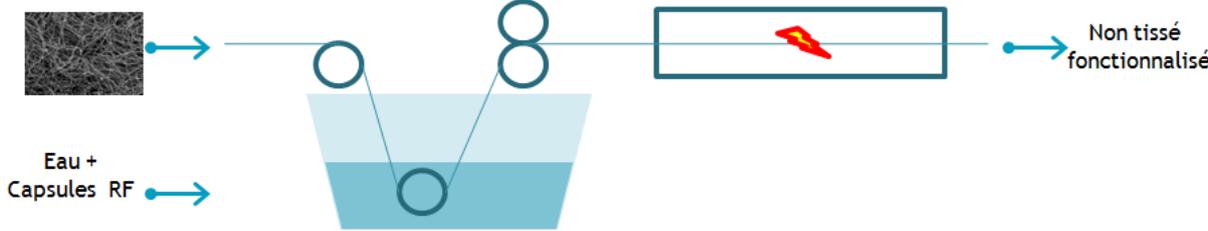


Figure 122 – Le procédé d’imprégnation par foulardage.

Chapitre 2

L'imprégnation fonctionnelle des nontissés

1	Les caractéristiques des microparticules double membrane .	218
1.1	La morphologie des microparticules	218
1.2	Le pouvoir collant des microparticules	220
1.3	La structure chimique des microparticules	221
1.4	La stabilité thermique des microparticules	222
2	L'imprégnation du nontissé	224
2.1	L'efficacité d'imprégnation	224
2.2	La localisation et le liage des microparticules	225
2.3	La modification des propriétés du nontissé	227
2.4	La tenue au feu des nontissés	228

1 Les caractéristiques des microparticules double membrane

1.1 La morphologie des microparticules

La figure 123 présente la variation de la morphologie des particules lors de leur fonctionnalisation avec l'agent de couplage, le glycidyl méthacrylate (GMA) et de la formation de la membrane PMMA ou PS. Suite à l'ouverture de son cycle époxy, le GMA est greffé sur les groupements $-OH$ et $-NH_2$ de la membrane MF. La membrane devient plus opaque suite à l'ajout de GMA dans le milieu réactionnel. Ensuite, les monomères sont ajoutés en présence d'amorceur pour former la seconde membrane. Les groupements $-C = CH_2$ du GMA permettent ainsi la fixation de chaînes de PMMA ou de PS sur les particules. De petites sphères de polymères viennent alors se déposer en surface des particules MF fonctionnalisées qui deviennent de plus en plus opaques. Le recouvrement de la surface n'est pas homogène. Pour les formulations à base de PS, les capsules ayant une taille inférieure à $10\ \mu m$ ont tendance à migrer en surface des plus grosses.

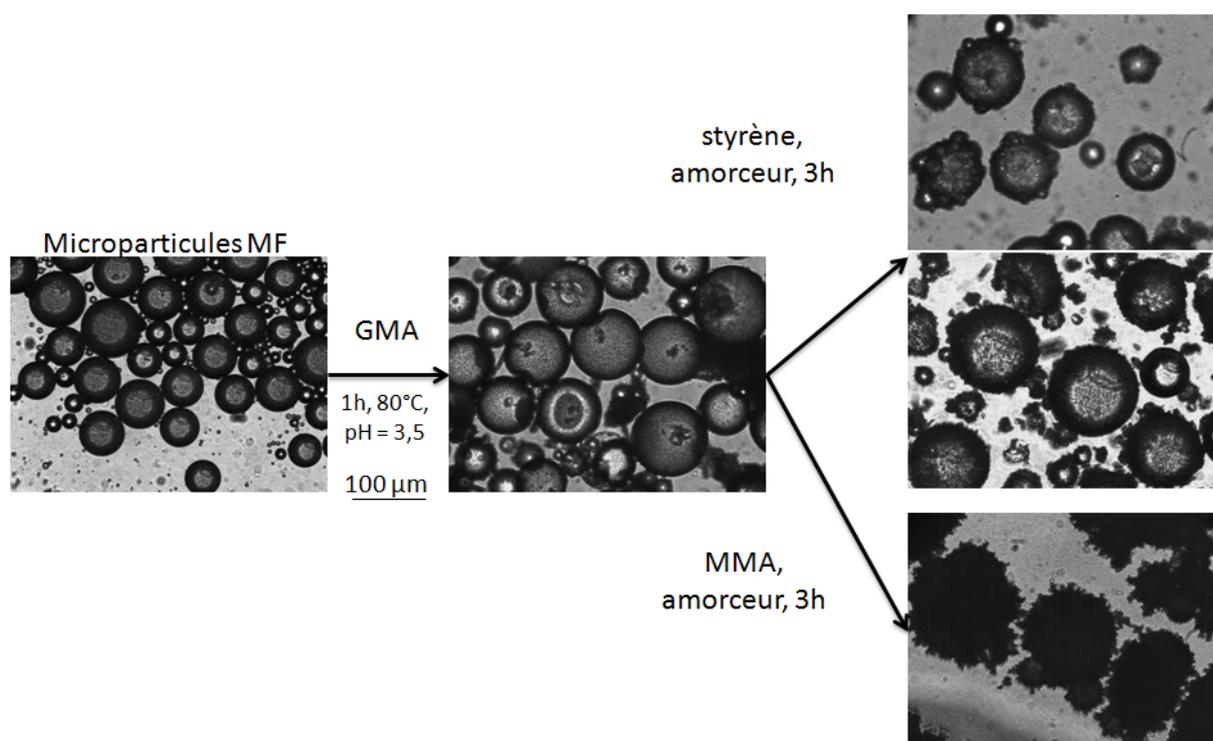


Figure 123 – Quelques clichés optiques des particules double membrane MF-PMMA et MF-PS en cours de synthèse (grossissement x20).

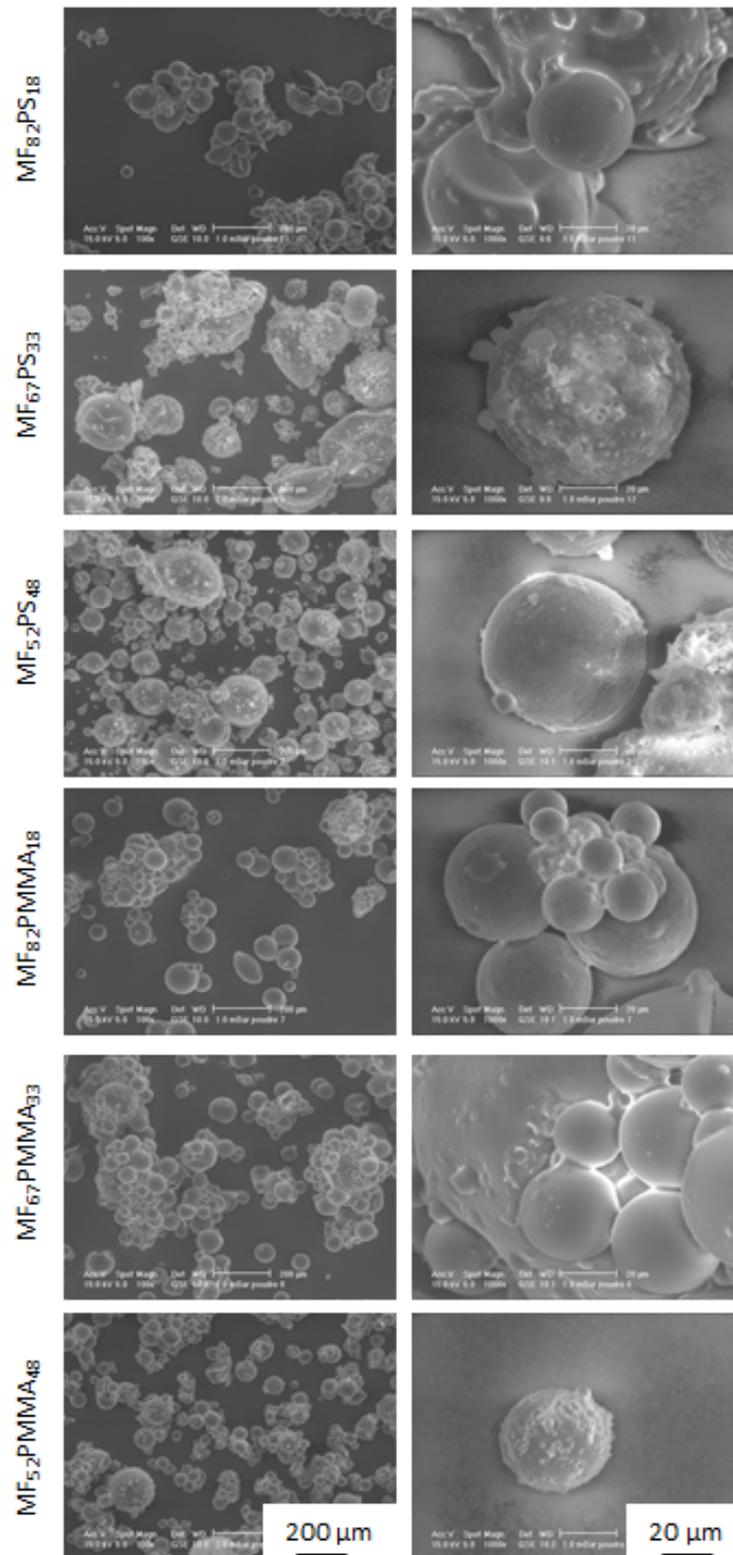


Figure 124 – Quelques clichés MEB des microparticules double membrane filtrées (grossissements x25, x100 et x1 000).

Une première partie des particules double membrane a été filtrée, rincée au méthanol et séchée (figure 124). Pour les formulations à base de styrène, l'agglomération des particules diminue avec la quantité de polymère thermoliant. En effet, pour la poudre $MF_{82}PS_{18}$, les microparticules MF, dont la membrane est lisse, sont recouvertes d'un film enrobant les liant les unes aux autres et forment des amas de plusieurs centaines de micromètres. Cette agglomération diminue lorsque celle de styrène augmente. La poudre avec une quantité intermédiaire de styrène est composée de quelques agglomérats ainsi que de capsules individualisées avec un recouvrement partiel de leur membrane par un film plus rugueux. Quelques petites capsules, de quelques micromètres de diamètre sont liées en surface des plus grosses dont le diamètre est compris entre 50 et 100 μm , avec une morphologie comparable à celle observée à l'état liquide en microscopie optique. Pour la poudre $MF_{52}PS_{48}$, la majorité des microparticules sont individualisées avec une membrane plus rugueuse que celles observées pour les autres formulations. Seule une partie les plus petites capsules sont liées entre elles ou en surface des plus grosses capsules. Ainsi, la formation d'une "seconde membrane" à base de styrène susceptible de permettre le liage aux fibres textiles est réalisée. L'augmentation de la quantité de styrène permet d'obtenir des microparticules individualisées avec un enrobage satisfaisant.

La seconde membrane à base de PMMA quant à elle entraîne la formation d'agglomérats de microparticules MF liées entre elles par un film enrobant pour toutes les formulations. La granulométrie de ces amas ne varie pas significativement avec la quantité de liant, mais la membrane des particules devient de plus en plus rugueuse avec l'augmentation de la quantité de PMMA.

1.2 Le pouvoir collant des microparticules

Une fois les poudres préparées, leur pouvoir collant a été testé sur le banc Kofler (table 31). Pour la membrane en PMMA, la température de ramollissement des poudres se situe autour de la température de transition vitreuse de 105 °C donnée par la littérature et augmente avec la quantité de PMMA introduite. En effet, le ramollissement est observé à 98, 106 et 110 °C pour les poudres préparées avec $MF_{82}PMMA_{18}$, $MF_{67}PMMA_{33}$ et $MF_{52}PMMA_{48}$ respectivement. Pour le PS, la quantité de monomères utilisée influence beaucoup moins les températures de ramollissement qui sont 81 °C pour $MF_{82}PS_{18}$ et $MF_{67}PMMA_{33}$ et 83 °C pour $MF_{52}PMMA_{48}$. Cependant, leur température de ramollissement est relativement satisfaisante pour notre application pour laquelle le liage doit se faire à moins de 160 °C.

Table 31 – Les températures de ramollissement des poudres issues des synthèses de la seconde membrane PMMA et PS obtenues au banc Kofler.

Nom	Température de ramollissement
$MF_{82}PMMA_{18}$	98 °C
$MF_{67}PMMA_{33}$	106 °C
$MF_{52}PMMA_{48}$	110 °C
$MF_{82}PS_{18}$	81 °C
$MF_{67}PS_{33}$	81 °C
$MF_{52}PS_{48}$	83 °C

1.3 La structure chimique des microparticules

Une fois les poudres sèches, une étude infrarouge à transformée de Fourier permet de vérifier la formation de la seconde membrane (figure 125 et table 32). Les vibrations d'élongation des liaisons C-N dans les cycles triazines sont observées à 1562 et 1490 cm^{-1} . Les bandes d'absorption attribuées aux vibrations de cisaillement des liaisons C-H dans les groupements $-CH_2$ sont visibles à 1490 et 1375 cm^{-1} , celles caractéristiques des vibrations des C-N aliphatiques, d'élongation des liaisons C-O-C et de cisaillement des cycles triazines sont respectivement visibles à 1185, 1060 et 812 cm^{-1} .

Le spectre des microparticules ayant une double membrane MF-PMMA présente, en plus, les bandes de vibrations d'élongation des liaisons C-H à 2949 cm^{-1} , celles des liaisons C=O caractéristiques du PMMA à 1727 cm^{-1} . Les bandes à 1385, 1187 et 887 cm^{-1} sont également attribuées à l'élongation des liaisons C-H des CH_2 ainsi qu'au cisaillement et à l'élongation des liaisons C-O-C. Enfin, dans le spectre des microparticules avec une double membrane MF-PS, les bandes d'absorption de vibrations d'élongation des protons aromatiques et aliphatiques sont observées à 3100-3000 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} . Celles des liaisons C=C aromatiques sont présentes entre 1625 et 1475 cm^{-1} . Le cisaillement des C-H des CH_2 est observé à 1359 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption caractéristiques de la seconde membrane PMMA ou PS s'ajoutent à celles de la première membrane MF.

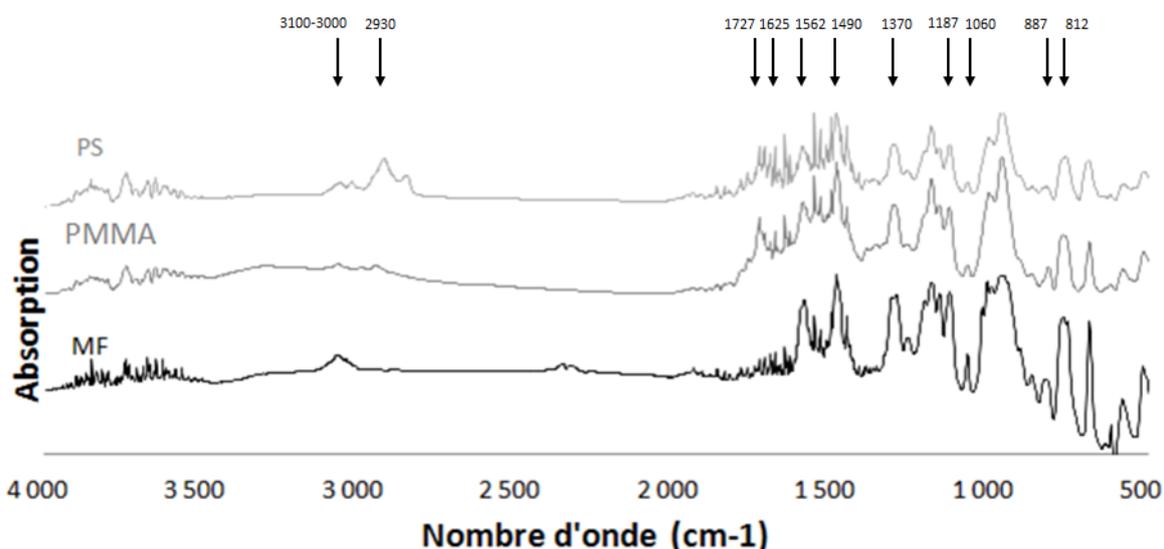


Figure 125 – L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des microparticules MF et double membrane MF-PMMA et MF-PS.

Table 32 – L'attribution des bandes d'absorption IRTF des microparticules MF et double membrane MF-PMMA et MF-PS (Abdelrazek *et al.*, 2015; Reyes-Acosta *et al.*, 2015; Salaün et Vroman, 2008; Yuan *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2014a; Pan *et al.*, 2015).

Nombre d'onde (cm^{-1})			Attribution
MF	PMMA	PS	
-	-	3100-3000	$\nu(C-H)$ aromatiques
-	2949	2924	$\nu(C-H)$
-	1727	-	$\nu(C=O)$
-	-	1625-1475	$\nu(C=C)$ aromatiques
1562	-	-	$\nu(C-N)$ cycles triazines
1490	-	-	$\nu(C-N)$ cycles triazines et $\delta(C-H) -CH_2$
1375	1385	1359	$\delta(C-H) -CH_2$
-	1187	-	$\nu(C-O-C)$
1185	-	-	$\nu(C-N)$ aliphatiques
1060	-	-	$\nu(C-O-C)$
-	887	-	$\delta(C-O-C)$
812	-	-	$\delta(C-N)$ cycles triazines

1.4 La stabilité thermique des microparticules

Les microparticules double membrane préparées doivent se ramollir pour permettre leur liage aux fibres textiles. Elles ne doivent cependant pas trop diminuer la stabilité thermique des poudres.

La membrane MF se dégrade principalement en une étape, entre 180 et 500 °C avec

une vitesse maximale à 370 °C. Le résidu représente 13 % de la masse initiale de l'échantillon (figure 126 a et c). L'actif étant le RDP qui se volatilise intégralement, le résidu est attribué à la membrane MF. La seconde membrane en PMMA diminue la stabilité thermique de l'échantillon. Cette diminution de la stabilité thermique n'est pas proportionnelle à la quantité de PMMA ajoutée. En effet, la dégradation de $MF_{82}PMMA_{18}$ se déroule entre 120 °C et 420 °C avec une vitesse maximale à 365 °C, celle de $MF_{67}PMMA_{33}$ entre 150 et 400 °C avec une vitesse maximale à 335 °C et celle de $MF_{52}PMMA_{48}$ a lieu entre 120 et 430 °C avec une vitesse maximale à 380 °C. La proportion des résidus de l'échantillon $MF_{52}PMMA_{48}$ représente 3 % de la masse initiale de l'échantillon, ceux de $MF_{82}PMMA_{18}$ et $MF_{67}PMMA_{33}$ en représentent 8 % et 20 %. Ainsi, la stabilité thermique est minimale pour l'échantillon $MF_{52}PMMA_{48}$ et maximale pour $MF_{67}PMMA_{33}$. Lié à la masse des résidus, ce phénomène peut être expliqué par le manque de PMMA pour l'échantillon $MF_{82}PMMA_{18}$ entraînant la formation de chaînes très courtes se dégradant à faible température. Pour l'échantillon $MF_{52}PMMA_{48}$, l'excès de PMMA favorise la réaction rapide et aléatoire des monomères entraînant la formation de plus petites chaînes encore, d'où la diminution de la stabilité thermique et de la masse du résidu. La quantité de PMMA intermédiaire utilisée pour préparer l'échantillon $MF_{67}PMMA_{33}$ permet la formation de chaînes polymères plus longues et plus stables.

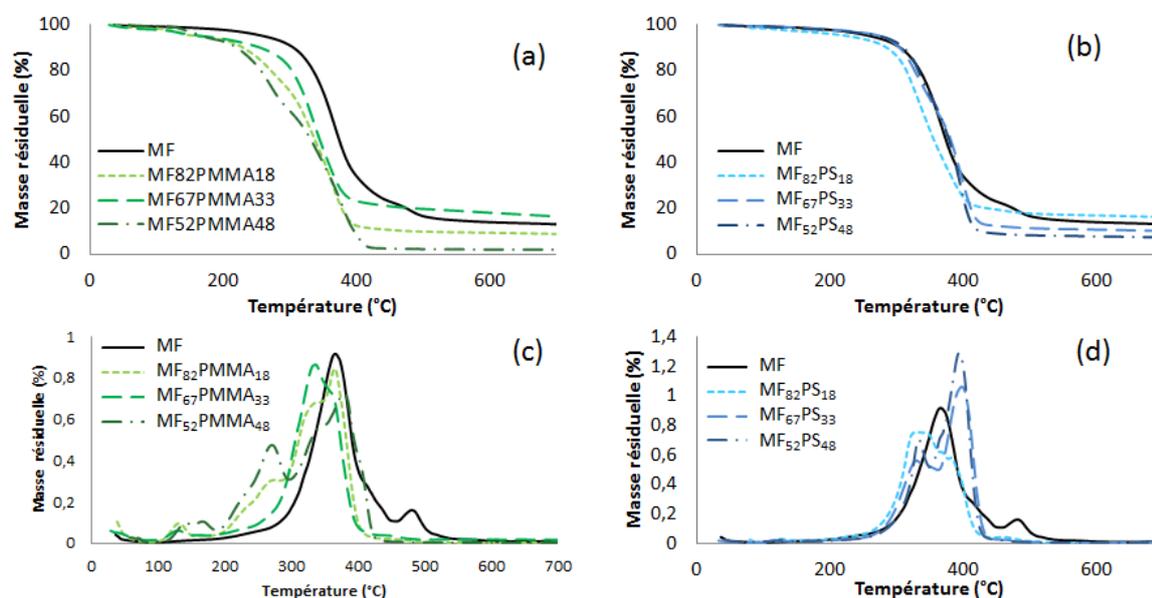


Figure 126 – L'analyse thermogravimétrique des microparticules double membrane MF - PMMA (a), MF - PS (b) et les courbes dérivées de la perte de masse en fonction de la température (c) et (d).

Les microparticules double membrane MF-PS ont une meilleure stabilité thermique

que les microparticules MF-PMMA (figure 126 b et d). De plus, contrairement aux microparticules MF-PMMA, la stabilité thermique augmente avec la quantité de PS utilisée. L'augmentation de la quantité de monomères utilisée conduit donc à l'augmentation de la taille des chaînes de PS qui ont alors une meilleure stabilité thermique. En effet, les microparticules $MF_{82}PS_{18}$ ont donc une dégradation se déroulant entre 100 et 460 °C avec une vitesse maximale de perte de masse à 336 °C, celles correspondant à $MF_{67}PS_{33}$ et $MF_{52}PS_{48}$ se dégradent entre 180 et 430 °C avec des vitesses maximales de dégradation respectivement à 385 et 400 °C. La proportion de leur résidu diminue avec la quantité de PS. Elle est 14 %, 12 % et 6 % pour $MF_{82}PS_{18}$, $MF_{67}PS_{33}$ et $MF_{52}PS_{48}$. Ainsi, le PS ne participe pas à la formation d'un résidu important. Ce dernier est alors principalement attribué à la membrane MF.

L'utilisation de PMMA pour former la seconde membrane conduit à la diminution relativement importante de la stabilité thermique des poudres. La quantité de PMMA utilisée doit être maîtrisée pour former des chaînes polymères suffisamment longues pour avoir une stabilité satisfaisante. En effet, un manque ou un excès de PMMA conduisent tous deux à la formation de chaînes peu stables. Le PS diminue beaucoup moins la stabilité des poudres. Cette dernière augmente avec la quantité de monomères introduits qui permet la synthèse de chaînes polymères plus longues et plus stables.

2 L'imprégnation du nontissé

Les microparticules préparées avec les différentes formulations ont été foulardées, pour tester leur pouvoir de liage aux fibres des nontissés. Après l'imprégnation, les microparticules double membrane ont été thermoliées aux fibres du nontissé.

2.1 L'efficacité d'imprégnation

La masse de microparticules à base de styrène liées aux fibres du nontissé croît avec la quantité de polymère thermoliant utilisée. En effet, 13,5, 14,9 et 16,7 g de microparticules sont respectivement fixés pour les poudres $MF_{82}PS_{18}$, $MF_{67}PS_{33}$ et $MF_{52}PS_{48}$ (figure 127). Le PMMA entraînant la formation d'agglomérats pour tous les taux de polymères thermolians, la quantité de microparticules imprégnée, comprise entre 13,9 et 18 g dépend de la capacité de ces agglomérats à pénétrer dans le nontissé. L'absence d'agent de couplage au début de la synthèse limite fortement le liage des microparticules sur le

nontissé, avec seulement 5,8 g imprégnés.

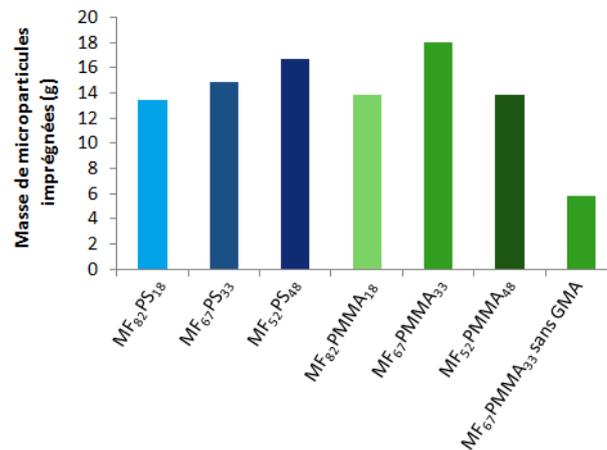


Figure 127 – La variation de la masse de capsules imprégnées en fonction de la formulation des capsules double membrane.

2.2 La localisation et le liage des microparticules

Les microparticules se localisent principalement en surface du nontissé foulardé et pénètrent peu au cœur du nontissé (figure 128). Seules quelques petites microparticules sont observées au cœur de la structure. Pour toutes les formulations préparées en présence de GMA en début de synthèse, les zones de contact entre les microparticules et les fibres présentent une zone de liage due au ramollissement du polymère de la seconde membrane (figure 129). La seconde membrane à base de styrène a tendance à filmifier entre les fibres du nontissé, les microparticules MF étant enrobées par ces films, elles sont efficacement liées aux fibres. Ces microparticules sont relativement bien réparties en surface de l'étoffe et se localisent principalement dans les zones où les fibres sont proches.

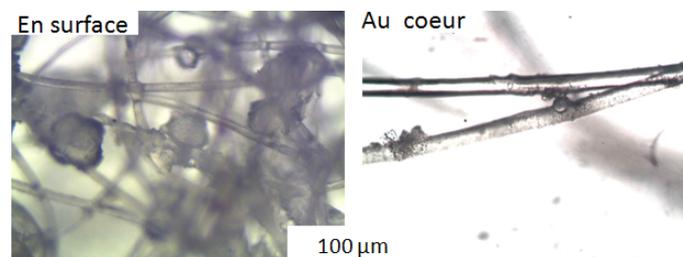


Figure 128 – Quelques clichés optiques en surface et au coeur du nontissé imprégné (grossissement x10).

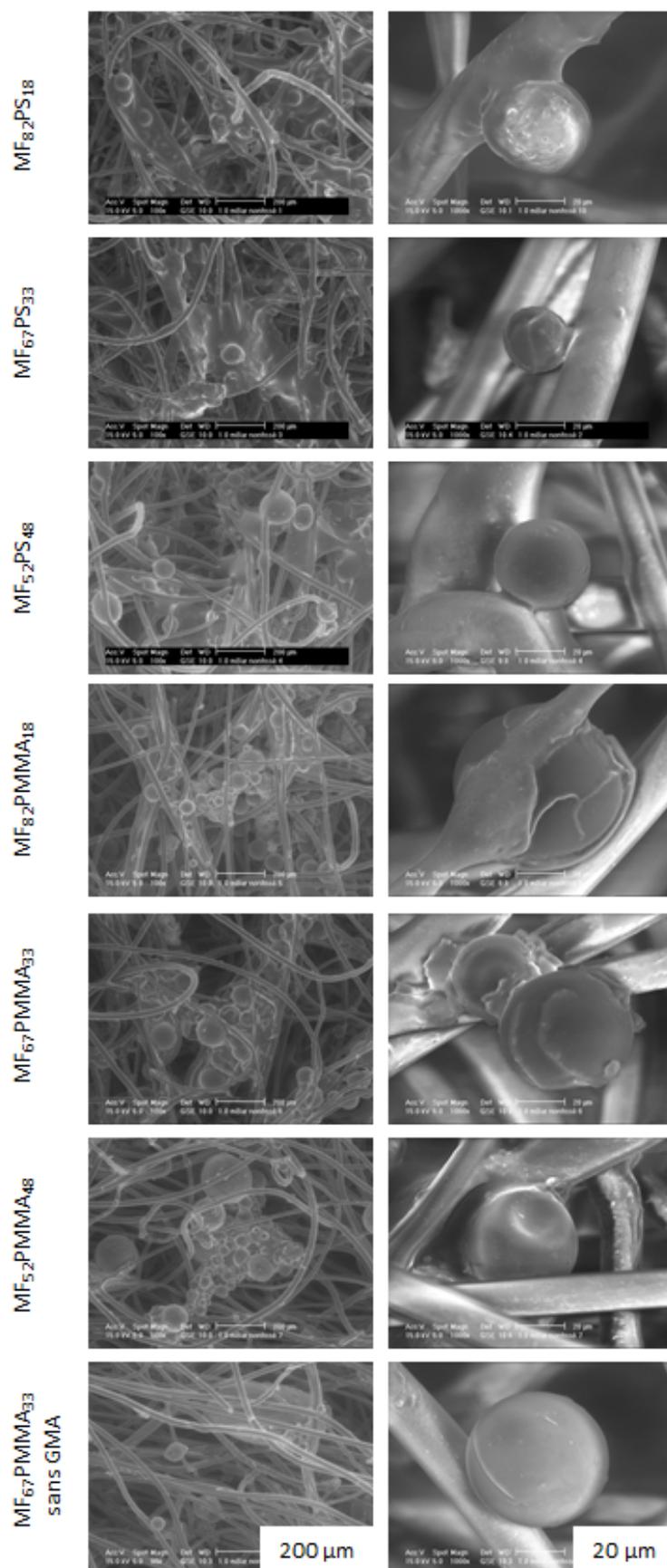


Figure 129 – Quelques clichés MEB des nanoparticules double membrane imprégnées (grossissements x25, x100 et x1 000).

Les microparticules à base de PMMA sont agglomérées autour du polymère liant, comme pour celles filtrées et séchées. Leur répartition dans le nontissé est moins homogène que pour les microparticules enrobées de PS. Le liage entre la poudre et l'étoffe est cependant observé. Il n'est pas satisfaisant, les microparticules étant facilement arrachées de l'étoffe lors de sa manipulation contrairement aux poudres à base de PS. La quantité de microparticules imprégnées et fixées dans le nontissé avec la poudre préparée sans utiliser d'agent de couplage en début de synthèse est très faible. Ce dernier favorise donc le liage des microparticules sur les fibres textiles, comme l'ont montré les résultats d'efficacité d'imprégnation.

L'imprégnation des poudres par foulardage est donc réussie même si la répartition dans l'épaisseur du textile n'est pas homogène. Les poudres enrobées de styrène permettent une répartition plus homogène et un liage à plus faible température que les microparticules à base de PMMA.

2.3 La modification des propriétés du nontissé

L'influence de l'imprégnation des différentes microparticules sur les propriétés et notamment sur l'épaisseur et la perméabilité à l'air du nontissé est étudiée (figures 130 et 131). Pour toutes les formulations, la perméabilité à l'air diminue avec la quantité de microparticules imprégnées, sans influence notable de la nature du polymère de liage. En effet, plus il y a de microparticules dans le nontissé (figure 127), plus les pores sont obstrués et moins l'air passe au travers de l'étoffe. L'épaisseur de l'étoffe, elle, ne varie pas significativement avec l'imprégnation du nontissé.

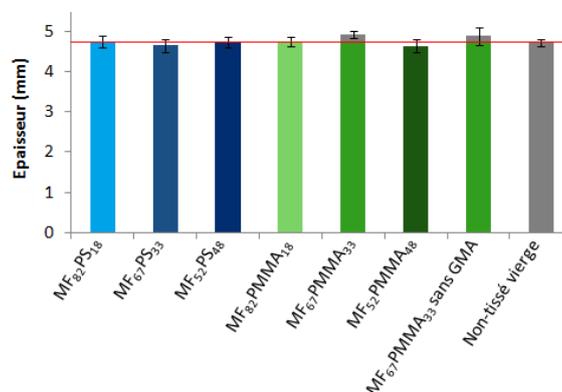


Figure 130 – La variation de l'épaisseur du nontissé imprégné en fonction de la formulation des capsules double membrane.

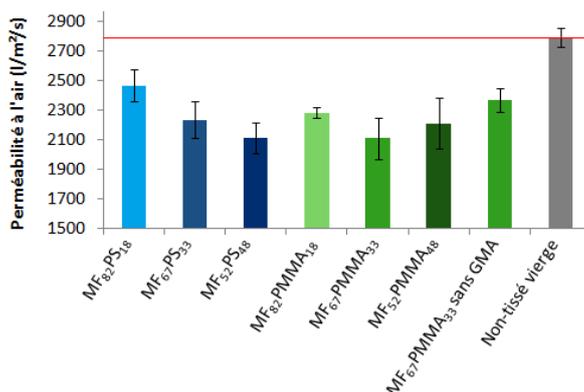


Figure 131 – La variation de la perméabilité à l'air du nontissé imprégné en fonction de la formulation des capsules double membrane.

2.4 La tenue au feu des nontissés

Quelques clichés des essais de tenue au feu réalisés sur les échantillons imprégnés de nontissé sont présentés en figure 132. Le nontissé vierge est très facilement inflammable et des gouttes enflammées de polymère fondu tombent de l'échantillon au cours de sa dégradation, qui est rapide. L'échantillon fonctionnalisé avec la poudre préparée sans GMA est très facilement inflammable et donc non classé. La chute d'aucune goutte enflammée n'est cependant observée au cours du test. Le peu de microparticules contenant de RF imprégnée sur l'étoffe (5,8 g) permettent donc de limiter son inflammation, sans pour autant améliorer la classification, la durée de persistance de la flamme étant nettement supérieure à 5 secondes. Les autres formulations, hormis la poudre $MF_{82}PS_{18}$, permettent d'atteindre le classement M3, correspondant aux matériaux moyennement inflammables. Une amélioration de la tenue au feu du nontissé est ainsi observée sans pour autant atteindre la classe M2 visée. Seul l'échantillon $MF_{82}PS_{18}$ est classé M2, c'est à dire difficilement inflammable. Cette amélioration du comportement au feu peut être expliquée par la quantité plus faible du polymère constituant la seconde membrane par rapport aux autres formulations utilisant du styrène. Ainsi, la même quantité de microparticules contient un taux plus important d'actif RF et est donc plus efficace. La différence d'efficacité d'imprégnation, comprise entre 10 et 20 % par rapport aux autres formulations à base de PS, ne diminue donc pas suffisamment la quantité d'actif pour changer de classification. Les formulations à base de PS permet donc d'atteindre la classification M2 visée, il est cependant nécessaire de ne pas utiliser une quantité trop importante de polymères de liage pour ne pas diminuer la quantité d'actif et l'efficacité du retardateur de flamme.

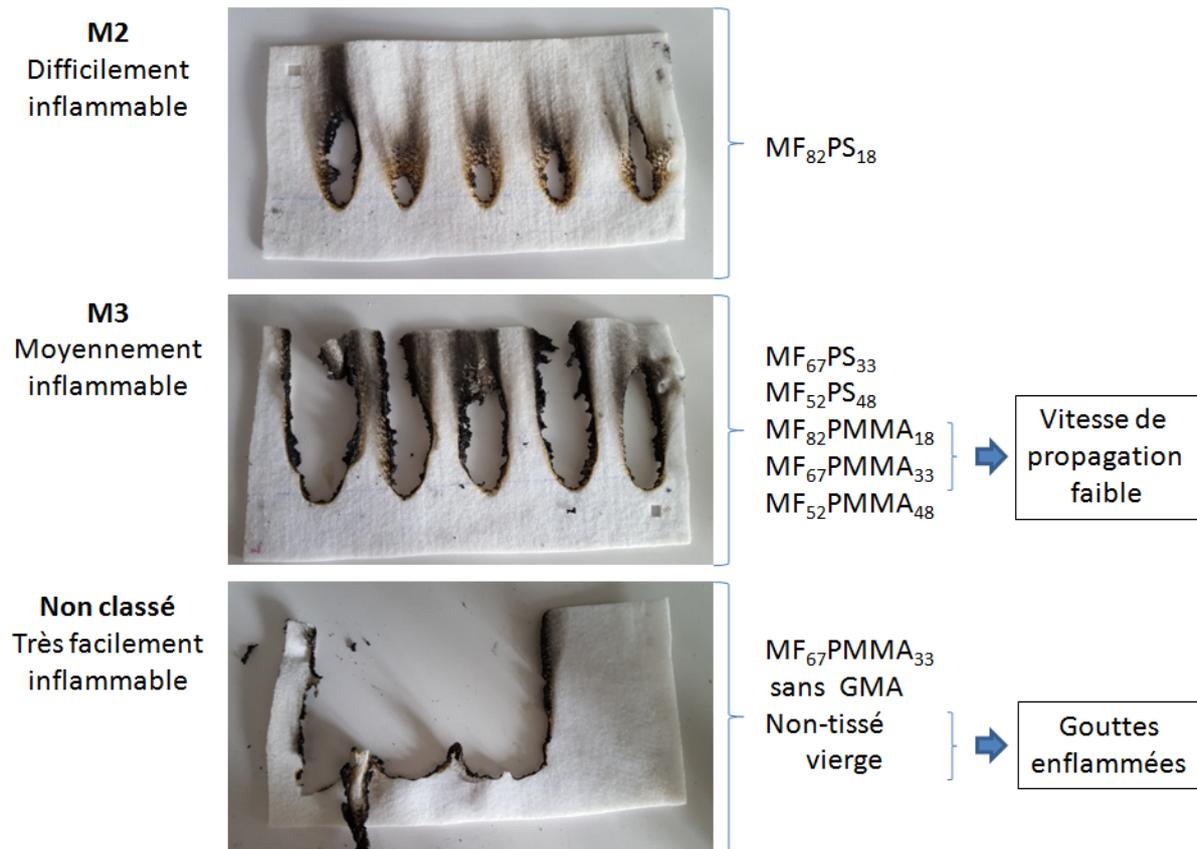


Figure 132 – Le classement de la tenue au feu des nontissés imprégnés.

Conclusion

Des microparticules thermoliantes aux fibres textiles ont été préparées. Elles ont une stabilité thermique satisfaisante pour supporter les traitements thermiques effectués lors de l'imprégnation et du liage des microparticules. Elles se ramollissent vers 80 °C pour les formulations à base de PS et entre 98 et 110 °C pour celles enrobées de PMMA. L'imprégnation des poudres fonctionnelles par foulardage est réussie. La répartition, plus homogène dans le cas des formulations de microparticules MF-PS, est satisfaisante sur la surface de l'étoffe. Elle est cependant limitée dans son épaisseur. Cette répartition peut peut-être être améliorée par l'utilisation du procédé D-Preg de dispersion de poudres développé par la société Fibroline et basé sur l'utilisation d'un champ électrostatique alternatif. L'utilisation d'un agent de couplage permettant le liage entre le polymère se ramollissant et les microparticules MF est cependant nécessaire pour obtenir le liage aux fibres. Il est nécessaire dans ce cas maîtriser le séchage des poudres et éviter leur agglomération. Les formulations $MF_{67}PS_{33}$ et $MF_{52}PS_{48}$ sont les plus satisfaisantes puisqu'elles permettent d'une part l'obtention de microparticules double membrane individualisées et

d'autre part le liage satisfaisant aux fibres textiles. De plus, il s'agit des microparticules ayant la stabilité thermique la plus importante et la poudre $MF_{67}PS_{33}$ est la seule formulation permettant d'atteindre la classification de tenue au feu M2 visée.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet collaboratif FOMOTEX (FONctionnalisation de Mousses et TEXtiles innovants) et ont été réalisés au sein du laboratoire GEMTEX (GEnie et MATériaux TEXtiles) à l'ENSAIT (École Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles). L'objectif principal de l'étude est l'élaboration de microcapsules étanches de produits lipophiles, et notamment de retardateurs de flamme. Ces microcapsules sont basées sur l'utilisation de nanoparticules de silice pour stabiliser l'interface *via* des émulsions dites de Pickering et sur la synthèse par voie sol-gel d'une membrane silicone. Ces capsules sont destinées à être imprégnées dans un nontissé de PET par un procédé innovant de dispersion de poudres voie sèche basé sur l'utilisation d'un champ électrostatique alternatif. Pour fixer les capsules aux fibres textiles, une seconde membrane thermoliente est synthétisée.

La première partie de cette étude s'est focalisée sur l'étude des différents procédés d'encapsulation. Elle décrit au travers une étude bibliographique des paramètres influençant la mise en émulsion de l'actif et la formation de la membrane. Cet état de l'art a montré que l'utilisation de nanoparticules de silice pour stabiliser l'émulsion permet d'une part d'améliorer considérablement la stabilité de l'émulsion en empêchant les phénomènes de déstabilisation comme la coalescence ou le mûrissement d'Ostwald. Cette stabilité est liée à la formation d'une barrière mécanique par les nanoparticules ancrées à l'interface. D'autre part, cette barrière physique permet d'éviter l'exsudation de l'actif. Pour obtenir des microcapsules résistantes, il est cependant nécessaire de rigidifier cette émulsion de Pickering par un procédé d'encapsulation. La formation de la membrane est dans ce cas facilitée par la présence des nanoparticules servant de site de polymérisation privilégiés et de limiter l'exsudation de l'actif par la présence des nanoparticules.

La membrane des microcapsules est généralement constituée de polymères organiques. Cependant, leurs tenues chimique et thermique sont mauvaises et leur tenue mécanique limitée. L'utilisation de membranes polysiloxanes synthétisées en conditions douces *via* des procédés sol-gel permet de pallier ces inconvénients. Les temps de synthèses sont néanmoins longs et les procédés sont très versatiles et nécessitent la maîtrise de l'ensemble des paramètres expérimentaux. Un certain nombre de paramètres tels que l'utilisation d'une double catalyse acide, le choix du TEOS et du MTES, un séchage lent à température ambiante ont été déterminés par cette étude bibliographique. L'influence des autres paramètres fait l'objet de la quatrième partie de ce travail.

La deuxième partie, portant sur les matériels et méthodes utilisés montre l'intérêt

de la préhydrolyse des précurseurs, le choix des proportions en MTES et TEOS, et décrit les protocoles mis en œuvre.

La troisième partie de l'étude correspond à l'étude des émulsions de Pickering. Leur stabilité "infinie" est ainsi démontrée. En effet, malgré les phénomènes de déstabilisation réversibles comme la sédimentation ou le crémage liés aux différences de densité des matériaux, les émulsions sont stables plusieurs semaines sans que la coalescence ou le mûrissement d'Oswald ne soit observés contrairement aux émulsions réalisées avec des tensioactifs ou avec des colloïdes protecteurs qui se démixent très rapidement. 1 % en masse de nanoparticules par rapport à l'actif sont sélectionnés pour stabiliser des gouttelettes d'environ 30 μm de diamètre sans avoir trop de nanoparticules en excès dans le milieu. Ces nanoparticules n'influencent pas la structure chimique des membranes. La stabilité thermique est légèrement diminuée par l'utilisation d'un tensioactif cationique permettant la direction de la synthèse à l'interface avec les émulsions de Pickering. La membrane obtenue est plus dense permettant d'éviter le relargage de l'actif.

La quatrième partie est basée sur l'étude de l'influence des différents paramètres de formulation et de synthèse sur les mécanismes de formation de la membrane et sur les propriétés des microcapsules. La sélection de la formulation optimale est principalement basée sur des compromis entre les différentes caractéristiques des poudres. Ainsi, l'utilisation d'un mélange de deux silanes encapsulant le RDP avec un rapport massique de 1 permet d'optimiser la stabilité thermique et la formation de microparticules individualisées tout en favorisant la densification de la membrane pour qu'elle soit le plus compacte possible. L'utilisation de CTAB et l'augmentation du pH par plateaux durant la double catalyse acide favorisent également la densification de la membrane de capsules individuelles. Enfin, la maturation doit être effectuée à 80 °C pendant 2 heures, avant la filtration, le rinçage à l'eau et le séchage à température ambiante de l'échantillon. Un post traitement thermique peut également être réalisé pour améliorer légèrement les propriétés thermiques *via* la densification de la membrane. Le protocole optimisé d'encapsulation de retardateurs de flamme atteint un rendement de 82,5 % avec un taux d'encapsulation de 61 % ce qui est satisfaisant comparé à la littérature. L'étude présentée dans cette partie permet également de mieux comprendre les mécanismes de formation de la membrane.

La dernière partie traite de la validation du concept de microparticules composées d'une double membrane dont la partie externe permet le liage aux fibres textiles. La formation de la seconde membrane thermoliente a été réalisée à partir d'une première

membrane mélamine-formol (MF). Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polystyrène (PS) permettent la synthèse de poudres se ramollissant respectivement vers 105 °C et vers 80 °C. Le PS permet la formation de microparticules plus stables, leur imprégnation plus homogène dans le textile ainsi que les meilleurs résultats de tenue au feu qui atteignent la classe M2 signifiant difficilement inflammable.

La finalité de ce travail est de développer des microparticules pouvant être fixées sur des nontissés *via* un procédé d'imprégnation voie sèche appelé D-Preg. Cette technologie, brevetée en 2009 (Marduel, 2009), est basée sur l'utilisation d'un champ électrostatique alternatif permettant la mise en mouvement des microparticules, préalablement saupoudrées sur le nontissé, et leur migration à l'intérieur de la structure poreuse. L'utilisation de ce procédé présente de nombreux avantages, dont l'absence d'eau ou de solvants organiques, la consommation énergétique réduite (la quantité d'énergie nécessaire à la fixation de la poudre est bien inférieure à celle d'évaporation de l'eau des procédés conventionnels), la localisation contrôlée des poudres, etc. Les essais d'imprégnation D-Preg sont en cours. Lors de cette étude, des capsules solides et compactes avec une bonne stabilité thermique ont été préparées. La synthèse d'une seconde membrane thermoliante donne également des résultats satisfaisants. Les travaux futurs portent donc sur l'amélioration de la synthèse de la seconde membrane à partir du polystyrène ainsi que sur la compatibilisation entre ces deux membranes puis sur leur incorporation dans des structures textiles *via* le procédé d'imprégnation voie sèche de Fibroline pour favoriser une meilleure dispersion dans l'épaisseur de l'étoffe. Concernant la première membrane, des ajustements doivent être réalisés pour limiter l'agglomération des capsules lors du séchage. Pour la synthèse de la seconde enveloppe thermofusibles, des essais avec d'autres matières comme des méthacrylates d'acide gras ou du chitosane seront aussi menés. L'imperméabilité de la première membrane silicone doit également être évaluée. La morphologie cœur/écorce et la présence de la deuxième membrane ainsi que leurs épaisseurs doit aussi être validée par des observations au microscope à balayage électronique des capsules préalablement cassées par cryofracture. L'utilisation du procédé pour incorporer d'autres propriétés, avec d'autres actifs à forte valeur ajoutée ainsi que l'imprégnation d'autres supports seront également réalisées pour valider le concept et permettre un gain de temps important pour l'incorporation de capsules standard dans des cosméto-textiles. Enfin, le passage à l'échelle semi-industrielle ainsi qu'une estimation du prix de revient des capsules développées durant ces travaux de thèse doit également être calculée pour permettre leur positionnement sur un ou des secteurs industriels ciblés, ceux-ci devant être à forte valeur ajoutée pour justifier un surcoût important.

Communications et publications

C. Butstraen, F. Salaün, E. Devaux. *Microencapsulation of flame retardant materials prior their incorporation in textile substrate*. Fire Retardancy and Protection Materials (FRPM), 30/06 au 4/07/2013, Lille, France (Poster).

C. Butstraen, F. Salaün, E. Devaux. *Développement d'un procédé de microencapsulation par une double membrane thermoliente aux fibres textiles*. Journée des doctorants (JDD), 24/06/2014, Lille, France (Présentation orale).

C. Butstraen, F. Salaün, E. Devaux, K. Gérardin. *Comparison of the encapsulation of oil phase with two kinds of emulsions*. XXII International conference on Bioencapsulation, 17 au 19/09/2014, Bratislava, Slovaquie (Présentation orale).

C. Butstraen, F. Salaün, E. Devaux, K. Gérardin. *Comparison of the encapsulation of oil phase with two kinds of emulsions*. Newsletter du Bioencapsulation Research Group (Winner of the best contributions of XXII International conference on Bioencapsulation), 09/2014 (Article).

C. Butstraen, E. Devaux, F. Salaün, K. Gérardin. *Comparison de l'encapsulation de phases huileuses avec deux types d'émulsions*. 42^{ème} Journées d'études des polymères (JEPO), 12 au 17/10/2014, Obernai, France (Présentation orale).

C. Butstraen, E. Devaux, F. Salaün. *Optimisation of fire retardant encapsulation by a polysiloxane shell*. 3^{ième} Journée des jeunes polyméristes du nord (JPN), 4/07/2015, Lille, France (Présentation orale).

C. Butstraen, F. Salaün, E. Devaux. *Sol-gel microencapsulation of oil phase with Pickering and nonionic surfactant based emulsions*. Powder Technology 284 (2015) 237–244 (Publication)

Bibliographie

- ABDELRAZEK, E., HEZMA, A., EL-KHODARY, A. et ELZAYAT, A. (2015). Spectroscopic studies and thermal properties of pcl/pmma biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, pages 1–6.
- ADELKHANI, H., NASOODI, S. et JAFARI, A. (2014). Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on al : The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature. *Progress in Organic Coatings*, 77(1):142–145.
- AELION, R., LOEBEL, A. et EIRICH, F. (1950). Hydrolysis of ethyl silicate. *Journal of the American Chemical Society*, 72 (12):5705–5712.
- ALLOUL, H., ROQUES-CARMES, T., HAMIEH, T., RAZAFITIANAMAHARAVO, A., BARRES, O., TOUFAILY, J. et VILLIERAS, F. (2012). Effect of chemical modification on surface free energy components of aerosil silica determined with capillary rise technique. *Powder Technology*, 246:575–582.
- ALVES, G. P. et SANTANA, M. H. A. (2004). Phospholipid dry powders produced by spray drying processing : structural, thermodynamic and physical properties. *Powder Technology*, 145(2):139–148.
- ARDITTY, S., SCHMITT, V., GIEMANSKA-KAHN, J. et LEAL-CALDERON, F. (2004). Materials based on solid-stabilized emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2):659–664.
- ARDITTY, S., WHITBY, C., BINKS, B., SCHMITT, V. et LEAL-CALDERON, F. (2003). Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *The European Physical Journal E*, 11(3):273–281.
- ARDUINI, M., ARMELAO, L., GROSS, S., MANCIN, F., MARCUZ, S., MONTOLLI, M. et SADA, C. (2007). Chemical optimisation of a sol-gel procedure for the development of fluorescence cu(ii) nanosensors. *Applied Surface Science*, 253(17):7178–7187.

- ARNAUDOV, L. N., CAYRE, O. J., STUART, M. A. C., STOYANOV, S. D. et PAUNOV, V. N. (2010). Measuring the three-phase contact angle of nanoparticles at fluid interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:328–331.
- ARSHADY, R. (1999). Microspheres and microparticules, a survey of manufacturing techniques part ii : Coacervation. *Polymer Engineering and Science*, 30:905–914.
- ARSHADY, R. et GEORGE, M. H. (1993). Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation : A methodological survey. *Polymer Engineering and Science*, 33:865–876.
- ARTAKI, I., BRADLEY, M., ZERDA, T. W., JONAS, J., ORCEL, G. et HENCH, L. L. (1986a). *Science of ceramic chemical processing*. Wiley.
- ARTAKI, I., ZERDA, T. et JONAS, J. (1986b). Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81(3):381–395.
- ASHBY, N. P. et BINKS, B. P. (2000). Pickering emulsions stabilized by laponite clay particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(24):5640 – 5646.
- ASSINK, R. et KAY, B. (1988). Sol-gel kinetics i. functional group kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 99:359–370.
- ASTER, S., PAGLIARO, M., CIRIMINNA, R. et SCIORTINO, M. (2011). Leach-proof microcapsules, the method for preparation and use of leach-proof microcapsules. WO2011003805A2.
- AVEYARD, R., BINKS, B. P. et CLINT, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102:503–546.
- AVNIR, D. et KAUFMAN, V. R. (1987). Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process. *Journal of non crystalline solids*, 192:180–182.
- AZIZI, N., LADHARI, N. et MAJDOUB, M. (2011). Elaboration and characterization of polyurethane-based microcapsules : application in textile. *Asian Journal of textile*, 1(3):130–137.
- BACHTSI, A. R., BOUTRIS, C. J. et KIPARISSIDES, C. (1996). Production of oil-containing crosslinked poly(vinyl alcohol) microcapsules by phase separation : Effect of process parameters on the capsule size distribution. *Journal of Applied Polymer Science*, 60:9–20.
- BADEY, G. (n. c.). Notre métier, l'agitation. consulté le 7 juillet 2015.

- BALGUERIE, Y. et BONE, S. (2009). Procédé d'encapsulation de produit lipophile ou hydrophile dans une membrane polysiloxane. EP 2 080 552 B1.
- BANCROFT, W. D. (1911). The theory of emulsification, iv. *The journal of physical chemistry*, 16 (9):739 – 758.
- BANCROFT, W. D. (1913). The theory of emulsification, v. *The journal of physical chemistry*, 17(6):501–519.
- BARBE, C. J., KONG, L., FINNIE, K. S., CALLEJA, S., HANNA, J. J., DRABAREK, E., CASSIDY, D. T. et BLACKFORD, M. G. (2008a). Sol-gel matrices for controlled release : from macro to nano using emulsion polymerisation. *Journal of sol-gel science technology*, 46:393.
- BARBE, C. J., KONG, L., FINNIE, K. S., CALLEJA, S., HANNA, J. V., DRABAREK, E., CASSIDY, D. T. et BLACKFORD, M. G. (2008b). Sol-gel matrices for controlled release : from macro to nano using emulsion polymerisation. *Journal of sol-gel science technology*, 46(3):393–409.
- BARTHEL, H., BINKS, B. P., DYAB, A. et FLETCHER, P. (2010). Multiple emulsions. US 7,722,891 B2.
- BASAVARAJ, M. G., FULLER, G. G., FRANSAER, J. et VERMANT, J. (2006). Packing, flipping, and buckling transitions in compressed monolayers of ellipsoidal latex particles. *Langmuir*, 22:6605–6612.
- BEAN, K., BLACK, C. F., GOVAN, N., REYNOLDS, P. et SAMBROOK, M. R. (2012). Preparation of aqueous core/silica shell microcapsules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 366(1):16–22.
- BENOIT, J.-P., RICHARD, J. et VENIER-JULIENNE, M.-C. (2013). Microencapsulation. *Techniques de l'Ingénieur*, j2210:1–22.
- BERKLAND, C., POLLAUFG, E., PACK, D. W. et KIM, K. (2004). Uniform double-walled polymer microspheres of controllable shell thickness. *Journal of Controlled Release*, 96(1):101–111.
- BINKS, B. P. (2002). Particles as surfactants similarities and differences. *Colloid & Interface Science*, 7:21–41.
- BINKS, B. P. et CLINT, J. H. (2002). Solid wettability from surface energy components : Relevance to pickering emulsions. *Langmuir*, 18(4):1270–1273.

- BINKS, B. P., CLINT, J. H., MACKENZIE, G., SIMCOCK, C. et WHITBY, C. P. (2005). Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions. *Langmuir*, 21 (18):8161–8167.
- BINKS, B. P. et FLETCHER, P. D. I. (2001). Particles adsorbed at the oil-water interface : A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and janus particles. *Langmuir*, 17(16):4708–4710.
- BINKS, B. P. et LUMSDON, S. O. (2000a). Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica. *Langmuir*, 16(6):2539–2547.
- BINKS, B. P. et LUMSDON, S. O. (2000b). Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:2959–2967.
- BINKS, B. P. et LUMSDON, S. O. (2001). Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles : Effects of particle size. *Langmuir*, 17:4540–4547.
- BINKS, B. P. et WHITBY, C. P. (2004). Silica particle-stabilized emulsions of silicone oil and water : Aspects of emulsification. *Langmuir*, 20(4):1130–1137. PMID : 15803687.
- BÔNE, S. (2013). Process. WO 2013083760A2.
- BÔNE, S., VAUTRIN, C., BARBESANT, V., TRUCHON, S., HARRISON, I. et GEFFROY, C. (2011). Microencapsulated fragrances in melamine formaldehyde resins. *Chimia*, 65(3):177–181.
- BOGNOLO, G. (2004). Tensioactifs non ioniques-propriétés : tableaux comparatifs. *Techniques de l'Ingénieur*, j2266:1–8.
- BOGNOLO, G. (2013). Tensioactifs non ioniques-mise en oeuvre industrielle. *Techniques de l'Ingénieur*, j2265:1–11.
- BOH, B. (2007). *Microencapsulation-des sciences aux technologies*, chapitre Chapter 2- Développements et applications industrielles des microcapsules, pages 4–6. Tec&Doc, Lavoisier.
- BOH, B. et KARDOS, D. (2003). *Microcapsule patents and products : Innovation and trend analysis. in Microspheres, Microcapsules and Liposomes*. London : Citus Books.
- BOH, B. et SUMIGA, B. (2013). In situ polymerization microcapsules. *Bioencapsulation innovations*, pages 4–6.

- BON, S. A. F. et CHEN, T. (2007). Pickering stabilization as a tool in the fabrication of complex nanopatterned silica microcapsules. *Langmuir*, 23(19):9527–9530. PMID : 17696460.
- BONNET, M. (2008). *Libération contrôlée du magnésium par des émulsions doubles : impact des paramètres de formulation*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- BOONSTRA, A. H. et BERNARDES, T. N. M. (1988). The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step SiO_2 sol-gel process. *Journal of non-crystalline solids*, 105:96–100.
- BOURBIGOT, S. et BRAS, M. L. (2004). *Flame Retardants, in : Plastics flammability handbook : principles, regulations, testing, and approval*. Hanser.
- BOURBIGOT, S., BRAS, M. L., DUQUESNE, S. et ROCHERY, M. (2004). Recent advances for intumescent polymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289:499–511.
- BOUYER, E., MEKHLOUFI, G., ROSILIO, V., GROSSIORD, J.-L. et AGNELY, F. (2012). Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions : Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. *International Journal of Pharmaceutics*, 436:359–378.
- BRENNER, J. (1983). the essence of spray dried flavors : the state of the art. *Perfumer and flavorist*, 8:40–44.
- BRIGANTE, M. et SCHULZ, P. C. (2011). Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania : Effects of pH, ionic strength and temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1):355–361.
- BRIGHT, D. A., DASHEVSKY, S., MOY, P. Y. et WILLIAMS, B. (1997). Resorcinol bis(diphenyl phosphate), a non-halogen flame-retardant additive. *Journal of vinyl & additive technology*, 3:170–174.
- BRINKER, C. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates : Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3):31–50.
- BRINKER, C., KEEFER, K., SCHAEFER, D. et ASHLEY, C. (1982). Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48:47–64.
- BRINKER, C. J. et SCHERER, G. W. (1990). *Sol-Gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, inc.

- BROCHETTE, P. (1999). Emulsification : Elaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'Ingénieur*, J 2150:1–28.
- BRUNET, F., LUX, P. et VIRLET, J. (1994). Nnew nmr tools for the characterization of hybrid systems. *New Journal of Chemistry*, 18:1059–1064.
- BRYANT, Y. G. (1999). Melt spun fibres containing microencapsulated phase change material. *Advances in Heat and Mass Transfer in Biotechnology*, 44:177–181.
- BUCKLEY, A. M. et GREENBLATT, M. (1994). The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of chemical education*, 71:599–602.
- BUTLER, T., MACCRAITH, B. et MCDONAGH, C. (1998). Leaching in sol-gel-derived silica films for optical ph sensing. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 224(3):249–258.
- BUTSTRAEN, C. et SALAÜN, F. (2014). Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum arabic and chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 99(0):608–616.
- CALLET, A. (2010). *Administration orale d'insuline par double encapsulation : developpement du systeme nanoparticulaire par caoacervation complexe insuline/chitosane*. Thèse de doctorat, Universite de Strasbourg. Code ID 1973.
- CANSELIER, J.-P. et POUX, M. (2004). Procédés d'émulsification-mécanismes de formation des émulsions. *Techniques de l'Ingénieur*, j2152:1–12.
- CELICHOWSKI, G., PIWONSKI, I., CICHOMSKI, M., KORALEWSKI, K., PLAZA, S., OLEJNICZAK, W. et GROBELNY, J. (2003). The influence of methyl group content on tribological properties of organo-silica thin films. *Tribology Letters*, 14:181–185.
- CHANG, S., XIE, T. et YANG, G. (2006). Effects of polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide on rheological and flame-retarding properties of hips composites. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12):3266–3273.
- CHANG, S., ZENG, C., YUAN, W. et REN, J. (2012). Preparation and characterization of double-layered microencapsulated red phosphorus and its flame retardance in poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 125(4):3014–3022.
- CHEN, A., YU, Y., LV, H., ZHANG, Y., XING, T. et YU, Y. (2014). Synthesis of hollow mesoporous silica spheres and carambola-like silica materials with a novel resin sphere as template. *Materials Letters*, 135(0):43–46.

- CHEN, B., QUAN, G., WANG, Z., CHEN, J., WU, L., XU, Y., LI, G. et WU, C. (2013). Hollow mesoporous silicas as a drug solution delivery system for insoluble drugs. *Powder Technology*, 240(0):48–53.
- CHEN, T., COLVER, P. J. et BON, S. A. F. (2007). Organic–inorganic hybrid hollow spheres prepared from tio₂-stabilized pickering emulsion polymerization. *Advanced Materials*, 19:2286–2289.
- CHEN, W., LIU, X., LIU, Y. et KIM, H.-I. (2010). Synthesis of microcapsules with polystyrene/zno hybrid shell by pickering emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 288(14-15):1393–1399.
- CHEN, X., JIAO, C. et ZHANG, J. (2011). Microencapsulation of ammonium polyphosphate with hydroxyl silicone oil and its flame retardance in thermoplastic polyurethane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(3):1–7.
- CHEN, Y., WANG, C., CHEN, J., LIU, X. et TONG, Z. (2009). Growth of lightly crosslinked pHEMA brushes and capsule formation using pickering emulsion interface-initiated ATRP. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 47(5):1354–1367.
- CHEN-YANG, Y., CHEN, Y., LI, C., YU, H., CHUANG, Y., SU, J. et LIN, Y. (2011). Preparation of UV-filter encapsulated mesoporous silica with high sunscreen ability. *Materials Letters*, 65(6):1060–1062.
- CHEVALIER, Y. et BOLZINGER, M.-A. (2013). Emulsions stabilized with solid nanoparticles : pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 439:23–34.
- CHIBOWSKI, E. et HOLYSZ, L. (1992). Use of the Washburn equation for surface free energy determination. *Langmuir*, 8(2):710–716.
- CHUO, W.-H., TSAI, T.-R., HSU, S.-H. et CHAM, T.-M. (1996). Preparation and in-vitro evaluation of nifedipine loaded albumin microspheres cross-linked by different glutaraldehyde concentrations. *International Journal of Pharmaceutics*, 144(2):241–245.
- CIHLAR, J. (1993). Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). *Colloids and SurfaceS A*, 70:239–251.

- CIPOLLI, R., ORIANI, R., MASARATI, E. et NUCIDA, G. (1993). Ammonium polyphosphate microencapsulated with aminoplastic resins. CA 2082873 A1.
- CIPOLLI, R., ORIANI, R., MASARATI, E. et NUCIDA, G. (1994). Ammonium polyphosphate microencapsulated with aminoplastic resins. US 5321057 A.
- CIRIMINNA, R., SCIORTINO, M., ALONZO, G., SCHRIJVER, A. et PAGLIARO, M. (2011). From molecules to systems : sol-gel microencapsulation in silica-based materials. *Chemical Reviews*, 111:765–89.
- CLAIR, P. (2007). Le formaldéhyde, un poison domestique ? *Aspa*, 07082301-ID:1–69.
- CLINT, J. H. et TAYLOR, S. E. (1992). Particle size and interparticle forces of overbased detergents : A langmuir trough study. *Colloids and Surfaces*, 65(1):61–67. In honour of Professor Anita Bailey.
- COLLIGNON, F. (2008). Cahier technologique sol-gel. Rapport technique, CerTech : Centre de Ressources Technologiques en Chimie.
- COLVER, P. J. et TAO CHEN, S. A. F. B. (2006). Supracolloidal structures through liquid-liquid interface driven assembly and polymerization. *Macromolecular Symposia*, 245-246:34–41.
- COLVIN, D. P. (2000). Encapsulated phase change materials. In *The 2nd International Conference on Safety & Protective Fabrics. Winston-Salem, North Carolina*.
- COLVIN, D. P. et BRYANT, Y. G. (1996). Thermally enhanced foam insulation. US 5637389 A.
- COSMETICS, C. (n. c.). Emulsions and the hlb system. Consulté le 9 juillet 2015.
- COX, R. (1998). Synopsis of the new thermal regulation fiber outlast. *Chemical Fibers International*, 48:475–479.
- CREATHES (2013). La microencapsulation dans les medtechs. Atelier Microtechniques & Innovation.
- CROLL, L. M. et STÖVER, H. D. H. (2003). Formation of tectocapsules by assembly and cross-linking of poly(divinylbenzene-alt-maleic anhydride) spheres at the oil water interface. *Langmuir*, 19(14):5918–5922.

- DAS, P. K., LEGRAND, J., MORANCAIS, P. et CARNELLE, G. (2005). Drop breakage model in static mixers at low and intermediate reynolds number. *Chemical Engineering Science*, 60(1):231–238.
- de FOLTER, J. W. J., HUTTER, E. M., CASTILLO, S. I. R., KLOP, K. E., PHILIPSE, A. P. et KEGEL, W. K. (2014). Particle shape anisotropy in pickering emulsions : Cubes and peanuts. *Langmuir*, 30:955–964.
- de JONG, H. G. B. et KASS, A. J. (1931). Zur kenntnis der komplex-koazervation, v. mitteilung : Relative verschiebumer im elektrischen gleichstromfelde von flussigkeits-einschliebungen in komplex-koazervat-tropfehen. *Biochemische Zeitschrift*, 232:338–345.
- de MONREDON-SENANI, S. (2004). *Intreration organosilanes/silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux*. Thèse de doctorat, Université Parix VI.
- de VOS, P., LAZARJANI, H. A., PONCELET, D. et FAAS, M. M. (2014). Polymers in cell encapsulation from an enveloped cell perspective. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 67-68(0):15–34. Cell encapsulation and drug delivery.
- DEÁK, A., HILD, E., KOVÁCSB, A. L. et HÓRVÖLGYI, Z. (2007). Contact angle determination of nanoparticles : film balance and scanning angle reflectometry studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:6359–6370.
- DEKKER, M. (1989). *Thermoplastic polymer additives : theory and practice*.
- DELGADILLO, A. S. M. (2011). *Pickering emulsions as templates for smart colloidosomes*. Thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology. Publication Number 3535917.
- DELGADO, M., LÁZARO, A., MAZO, J. et ZALBA, B. (2012). Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries : Materials, heat transfer studies and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1):253–273.
- DENG, C.-L., DU, S.-L., ZHAO, J., SHEN, Z.-Q., DENG, C. et WANG, Y.-Z. (2014). An intumescent flame retardant polypropylene system with simultaneously improved flame retardancy and water resistance. *Polymer Degradation and Stability*, 108(0):97–107.
- der VEEN, I. V. (2012). Phosphorus flame retardants : Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*, 88:1119–1153.

- DESTREBATS, M., FAURE, B., BIROT, M., BABOT, O., SCHMITT, V. et BACKOV, R. (2012). Tailored silica macrocellular foams : Combining limited coalescence-based pickering emulsion and sol-gel process. *Advanced Functional Materials*, 22(12):2642–2654.
- DESTREBATS, M., GINESTE, S., LAURICHESSE, E., TANNER, H., LEAL-CALDERON, F., HEROGUEZ, V. et SCHMITT, V. (2014). Pickering emulsions : What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties? *Langmuir*, 30: 9313–9326.
- DESTREBATS, M., SCHMITT, V. et BACKOV, R. (2009). Thermostimulable wax sio2 core-shell particles. *Langmuir*, 26(3):1734–1742.
- DICKINSON, E. (2010). Food emulsions and foams : Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15:40–49.
- DICKINSON, E. (2012). Interfacial particles in emulsions.
- DINSMORE, A. D., HSU, M. F., NIKOLAIDES, M. G., MARQUEZ, M., BAUSCH, A. R. et WEITZ, D. A. (2002). Colloidosomes : Selectively permeable capsules composed of colloidal particles. *Science*, 298:1006–1009.
- DORING, M. et DIEDERICHS, J. (2009). Innovative flame retardants in e&e applications. Rapport technique, Pinfa.
- DOROBANTU, L. S., YEUNG, A. K. C., FOGHT, J. M., et GRAY, M. R. (2004). Stabilization of oil-water emulsions by hydrophobic bacteria. *Apply and environmental microbiology*, 70 (10):6333–6336.
- DUPASQUIER, M.-L., NAZARI, A., FONTAINE-VIVE, F., FERNANDEZ, X. et GOLEBIEWSKI, J. (n. c.). Formulation cosmétique, les émulsions. Consulté le 7 juillet 2015.
- DYAB, A. K. F. et PAUNOV, V. N. (2010). Particle stabilised emulsions studied by wetsem technique. *Soft Matter*, 6:2613–2615.
- EBELMEN, M. (1845). *Annales de physique et de chimie*, 15:319.
- ERKAN, G. et SARIISIK, M. (2004). Microencapsulation in textiles. *Colourage*, pages 61–64.
- ESFANJANI, A. F., JAFARI, S. M., ASSADPOOR, E. et MOHAMMADI, A. (2015). Nano-encapsulation of saffron extract through double-layered multiple emulsions of pectin and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 165:149–155.

- ESTELLA, J., ECHEVERRIA, J. C., LAGUNA, M. et GARRIDO, J. J. (2007). Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. simultaneous effect of ph, ethanol/teos and water/teos molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(3): 286–294.
- FANG, Z., YANG, D., GAO, Y. et LI, H. (2015). ph-responsible pickering emulsion and its catalytic application for reaction at water-oil interface. *Colloid and Polymer Science*, 293(5):1505–1513.
- FAURE, B., SALAZAR-ALVAREZ, G., AHNIYAZ, A., VILLALUENGA, I., BERRIOZABAL, G., MIGUEL, Y. R. D. et BERGSTROM, L. (2013). Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and uv-protecting coatings and sunscreens. *Science and Technology of Advanced Materials*, 14:1–23.
- FEDEL, M., DEFLORIAN, F., TAGLIAZUCCA, V., BONGIOVANNI, R. et VESCOVO, L. (2010). *5th international symposium on Advances in corrosion PProtecti by organic coatings-Characterisation of nano-structured UV cured acrylic coatings*. The electrochemical society, Pennigton.
- FENG, J., HAO, J., DU, J. et YANG, R. (2010). Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol a bis(diphenyl phosphate) combined with montmorillonite in polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, 95:2041–2048.
- FENG, J., HAO, J., DU, J. et YANG, R. (2012). Using tga/ftir tga/ms and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol a bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4):605–614.
- FENNOUH, S., GUYON, S., CATHERINE, J., LIVAGE, J. et ROUX, C. (1999). Encapsulation of bacteria in silica gels. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 2:625–630.
- FINCH, C. A. et BODMEIER, R. (2000). *Microencapsulation*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- FINKLE, P. et ang JOST H. HILDEBRAND, H. D. D. (1923). The theory of emulsification 1. *Journal of the American Chemical Society*, 45(12):2780–2788.

- FOUILLOUX, S. (2011). *Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et destabilisation*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- FREITAS, S., MERKLE, H. P. et GANDER, B. (2005). Microencapsulation by solvent extraction/evaporation : reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. *Journal of Controlled Release*, 102:313–332.
- FRELICHOWSKA, J. (2006). *Emulsions stabilisées par des particules solides : études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutanée*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1.
- FRELICHOWSKA, J., BOLZINGER, M.-A. et CHEVALIER, Y. (2010). Effects of solid particle content on properties of o/w pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351(2):348–356.
- FRELICHOWSKA, J., BOLZINGER, M.-A., VALOUR, J.-P., MOUAZIZ, H., PELLETIER, J. et CHEVALIER, Y. (2009). Pickering w/o emulsions : Drug release and topical delivery. *International journal of pharmaceutics*, 368:7–15.
- FRENCH, D. J., TAYLOR, P., FOWLER, J. et CLEGG, P. S. (2015). Making and breaking bridges in a pickering emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 441(0):30–38.
- FRERIS, I., CRISTOFORI, D., RIELLO, P. et BENEDETTI, A. (2009). Encapsulation of submicrometer-sized silica particles by a thin shell of poly(methyl methacrylate). *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(2):351–355.
- FRIEDERICH, B. (2011). *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz.
- FRÈRE, Y. et DANICHER, L. (2007). *Microencapsulation-des sciences aux technologies*, chapitre Chapter 5-Microencapsulation par polycondensation interfaciale, pages 53–69. Tec&Doc, Lavoisier.
- GAN, C.-Y., CHENG, L.-H. et EASA, A. M. (2008). Evaluation of microbial transglutaminase and ribose cross-linked soy protein isolate-based microcapsules containing fish oil. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(4):563–569.
- GAN, M., PAN, J., ZHANG, Y., DAI, X., YIN, Y., QU, Q. et YAN, Y. (2014). Molecularly imprinted polymers derived from lignin-based pickering emulsions and their selectively adsorption of lambda-cyhalothrin. *Chemical Engineering Journal*, 257:317–327.

- GAO, M., WO, Y. et WU, W. (2013). Microencapsulation of intumescent flame-retardant agent and application to epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4):2025–2030.
- GAUTIER, F., DESTRIKATS, M., PERRIER-CORNET, R., DECHEZELLES, J.-F., GIERMANSKA, J., HEROGUEZ, V., RAVAINÉ, S., LEAL-CALDERON, F. et SCHMITT, V. (2007). Pickering emulsions with stimuable particles : from highly- to weakly-covered interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:6455–6462.
- GEFFCKEN, W. et BERGER, E. (1939). Verfahren zur andernng des reflexionsvermogens optischer glaser. 736 411.
- GERDES, A., OEHMICHEN, D., PREINDL, B. et NUESCH, R. (2005). Chemical reactivity of silanes in cement-based materials. *Hydrophobe IV, 4th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials*, 4:47–58.
- GHARSALLAOUI, A., ROUDAUT, G., BENEY, L., CHAMBIN, O., VOILLEY, A. et SAUREL, R. (2012). Properties of spray-dried foos flavors microencapsulatied with two-layered membranes : roles of interfacial interactions and water. *Food chemistry*, 132:1713–1720.
- GHIBAUDI, E. (2012). L'alambicco no 5, distillato di notizie su chimica e societa. casa, dolce casa : nanocose in cucina. possono capitare anche dei nanoscherzetti. Consulte le 29 avril 2015.
- GHOSH, S. K. (2006). *Functional Coatings : by Polymer Microencapsulation Chapter 1-Functional Coatings and Microencapsulation : A General Perspective*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- GIRAUD, S., BOURBIGOT, S., ROCHERY, M., VROMAN, I., TIGHZERT, L. et DELOBEL, R. (2001). Flame behavior of cotton coated with polyurethane containing microencapsulated flame retardant agent. *Journal of Industrial Textiles*, 31:11–26.
- GIRAUD, S., BOURBIGOT, S., ROCHERY, M., VROMAN, I., TIGHZERT, L. et DELOBEL, R. (2002). Microencapsulation of phosphate : application to flame retarded coated cotton. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2):285–297.
- GIRAUD, S., BOURBIGOT, S., ROCHERY, M., VROMAN, I., TIGHZERT, L., DELOBEL, R. et POUTCH, F. (2005). Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. *Polymer Degradation and Stability*, 88(1):106–113.

- GIROUARD, S. et LAPIERRE, D. (2008). *Chimie organique 1-Chapitre 8 Complément Composés aromatiques*. Chenelière Education.
- GOKSU, E. I., HOOPES, M. I., NELLIS, B. A., XING, C., FALLER, R., FRANK, C. W., RIBUD, S. H., JR., J. H. S. et LONGO, M. L. (2010). Silica xerogel/aerogel-supported lipid bilayers : Consequences of surface corrugation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1798(4):719–729. A Surface View on Membrane Structure, Dynamics and Applications.
- GOSSELIN, M., YU, S., GHEZAL, N. et GAMYS, C. G. (2014). Silica microcapsules, process of making the same and uses thereof. US2014/0341958 A1.
- GREEN, B. (1942). Coating for paper. US 2,299,693.
- GREEN, B. (1955). Pressure sensitive record material. US 2,712,507.
- GREEN, B. (1957). Oil-containing microscopic capsules and method of making them. US 2,800,458.
- GRIFFIN, W. C. (1949). Classification of surface-active agents by "hlb". *Journal of cosmetic science*, 1(5):311–326.
- GRIGORIEV, D. O., KRÄGEL, J., DUTSCHK, V., MILLER, R. et MÖHWALDA, H. (2007). Contact angle determination of micro- and nanoparticles at fluid/fluid interfaces : the excluded area concept. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:6447–6454.
- GUERY, J. (2006). *Emulsions doubles cristallisables : stabilité, encapsulation et relargage*. Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- GUSTAFSSON, H., JOHANSSON, E. M., BARRABINO, A., ODEN, M. et HOLMBERG, K. (2012). Immobilization of lipase from *mucor miehei* and *rhizopus oryzae* into mesoporous silica-the effect of varied particle size and morphology. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 100(0):22–30.
- HABAR, G. et BERNOUD, T. (2009). Microcapsules de silicone a fonction cationique. WO/2012/004461.
- HADJIISKI, A., DIMOVA, R., DENKOV, N. D., IVANOV, I. B. et BORWANKAR, R. (1996). Film trapping technique : Precise method for three-phase contact angle determination of solid and fluid particles of micrometer size. *Langmuir*, 12(26):6665–6675.

- HAMPDEN-SMITH, M. J., WARK, T. A. et BRINKER, C. (1992). The solid state and solution structures of tin(iv) alkoxide compounds and their use as precursors to form tin oxide ceramics via sol-gel-type hydrolysis and condensation. *Coordination Chemistry Reviews*, 112(0):81–116.
- HAO, L. et TONG, Z. (2013). Nanocomposite polysaccharide microcapsules fabricated through layer-by-layer assembly based on a pickering emulsion template. *Journal of Controlled Release*, 172(1):19.
- HE, F., WANG, X. et WU, D. (2014). New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor. *Energy*, 67:223–233.
- HE, S., ZHANG, W., LI, D. et LI, P. (2013). Preparation and characterization of double-shelled avermectin microcapsules based on copolymer matrix of silica-glutaraldehyde-chitosan. *Journal of materials chemistry B*, 1(9):1270–1278.
- HENCH, L. L. et WEST, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical review*, 90:33–72.
- HORNSBY, P. et ROTHON, R. (2005). *Fire retardant fillers for polymers in Fire Retardancy of Polymers : New Applications of Mineral Fillers*. Royal Society of Chemistry.
- HOROZOV, T. S., BRAZ, D. A., FLETCHER, P. D. I., BINKS, B. P. et CLINT, J. H. (2008). Novel film-calliper method of measuring the contact angle of colloidal particles at liquid interfaces. *Langmuir*, 24(5):1678–1681. PMID : 18095726.
- HORVOLGYI, Z., MATÉ, M., DANIEL, A. et SZALMA, J. (1999). Wetting behaviour of silanized glass microspheres at water-air interfaces : a wilhelmy film balance study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 156:501–507.
- HORVOLGYI, Z., NÉMETH, S. et FENDLER, J. H. (1996). Monoparticulate layers of silanized glass spheres at the water-air interface : Particle-particle and particle-subphase interactions. *Langmuir*, 12(4):997–1004.
- HSU, M. F., NIKOLAIDES, M. G., DINSMORE, A. D., BAUSCH, A. R., GORDON, V. D., CHEN, X., HUTCHINSON, J. W. et WEITZ, D. A. (2005). Self-assembled shells composed of colloidal particles : Fabrication and characterization. *Langmuir*, 21(7):2963–2970. PMID : 15779972.
- HU, Y., YANG, Y., NING, Y., WANG, C. et TONG, Z. (2013). Facile preparation of artemisia argyi oil-loaded antibacterial microcapsules by hydroxyapatite-stabilized pickering emulsion templating. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 112(0):96–102.

- HUNTER, T. N., JAMESON, G. J. et WANLESS, E. J. (2007). Determination of contact angles of nanosized silica particles by multi-angle single-wavelength ellipsometry. *Australian Journal of chemistry*, 60(9):651–655.
- HWANG, J. R. et SEFTON, M. V. (1997). Effect of capsule diameter on the permeability to horseradish peroxidase of individual hema-mma microcapsules. *Journal of Controlled Release*, 49:217–227.
- IHSENGINEERING-360 (n.c.). Learn more about impellers. Consulté le 7 juillet 2015.
- ILER, R. K. (1979). *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley.
- INNOCENZI, P. (2003). Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films : a spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316:309–319.
- INNOCENZI, P., BRUSATIN, G., GUGLIELMI, M. et BABONEAU, F. (2005). *Handbook of sol-gel science and technology-processing characterization and applications Volume II characterization of sol-gel materials and products Chapter 7-Structural characterization of hybrid organic-inorganic materials*. Kluwer academic publishers.
- JACQUOT, M., MADÈNE, A. et DESOBRY, S. (2007). *Microencapsulation-des sciences aux technologies*, chapitre Chapter 18-Encapsulation d'arômes alimentaires. Tec&Doc, Lavoisier.
- JAMEKHORSHID, A., SADRAMELI, S. et FARID, M. (2014). A review of microencapsulation methods of phase change materials (pcms) as a thermal energy storage (tes) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31(0):531–542.
- JANSSEN, L., BOERSMA, A. et te NIJENHUIS, K. (1993). Encapsulation by interfacial polycondensation. iii. microencapsulation; the influence of process conditions on wall permeability. *Journal of Membrane Science*, 79(1):11–26.
- JEAN-LOUIS SALAGER, Raquel Anton, J. M. A. et AUBRY, J.-M. (2001). Formulation des microémulsions par la méthode hld. *Techniques de l'Ingénieur, Génie des procédés* J2(157):1–20.
- JIANG, H., ZHENG, Z., LI, Z. et WANG, X. (2006). Effects of temperature and solvent on the hydrolysis of alkoxy silane under alkaline conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45:8617–8622.

- JIANG, H., ZHENG, Z. et WANG, X. (2008). Kinetic study of methyltriethoxysilane (mtes) hydrolysis by ftir spectroscopy under different temperatures and solvents. *Vibrational Spectroscopy*, 46:1–7.
- JIANG, W. J., LI, Z. Z., ZHANG, C. X., FANG, J., YANG, X. J., LU, L. D. et PU, L. J. (2010). Preparation of microencapsulated red phosphorus and its flame-retardant application in pp composites. *Spectroscopy and spectral analysis*, 30(5):1329–1335.
- JOUBE, N. (2008). Cours d'agitation : écoulements. Consulté le 7 juillet 2015.
- KALASHNIKOVA, I., BIZOT, H., CATHALA, B. et CAPRON, I. (2011). New pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 27:7471–7479.
- KAUSHIK, P., DOWLING, K., BARROW, C. J. et ADHIKARI, B. (2014). Microencapsulation of omega-3 fatty acids : A review of microencapsulation and characterization methods. *Journal of Functional Foods*, (0):1–14.
- KAY, B. D. et ASSINK, R. A. (1986). In BRINKER, C., CLARK, D. et ULRICH, D., éditeurs : *Better ceramics through chemistry II*. Mat. Res. Soc, Pittsburg.
- KEEFER, K. D. (1986). *Better ceramics through chemistry II*, page 295. Materials research society symposium proceedings.
- KHASKIN, I. (1952). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 85:129.
- KINNE, B. et REI, U. (2005). Sol-gel techniques (sol-gel-verfahren). Web. Consulté le 16 avril 2005.
- KISS, N., BRENN, G., PUCHER, H., WIESER, J., SCHELER, S., JENNEWEIN, H., SUZZI, D. et KHINAST, J. (2011). Formation of o/w emulsions by static mixers for pharmaceutical applications. *Chemical Engineering Science*, 66(21):5084–5094.
- KLEIN, L. C. (1985). Sol-gel processing of silicates. *Annual Review of Materials Science*, 15:227–248.
- KLEINBACH, E. et RIEDE, T. (1995). Coating of solids. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 34(3):329–337.
- KLUCKER, M., DALENÇON, F., PROBECK, P. et HAENSLER, J. (2012). Af03, an alternative squalene emulsion-based vaccine adjuvant prepared by a phase inversion temperature method. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101(12):4490–500.

- KORTESUO, P., AHOLA, M., KANGAS, M., JOKINEN, M., LEINO, T., VUORILEHTO, L., LAAKSO, S., KIESVAARA, J., YLI-URPO, A. et MARVOLA, M. (2002). Effect of synthesis parameters of the sol-gel-processed spray-dried silica gel microparticles on the release rate of dexmedetomidine. *Biomaterials*, 23(13):2795–2801.
- KOVER, R., FARREL, B., TIANO, T., LEVI, R. et HARPEL, J. W. (1997). Microencapsulated fire retardants for flame resistant tentage textiles. *Proceedings of Eighth Annual BCC Conference on Flame Retardancy*, 8:88–97.
- KRALCHEVSKY, P. A., IVANOV, B., ANANTHAPADMANABHAN, K. P. et LIPS, A. (2005). On the thermodynamics of particle-stabilized emulsions : Curvature effects and catastrophic phase inversion. *Langmuir*, 21(1):50–63. PMID : 15620284.
- KRAUS, S., CZOLK, R., REICHERT, J. et ACHE, H. (1993). Optimization of the sol-gel process for the development of optochemical sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 15:199–202.
- LAÏB, S. et ROUTH, A. F. (2008). Fabrication of colloidosomes at low temperature for the encapsulation of thermally sensitive compounds. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(1):121–129.
- LAM, S., VELIKOV, K. P. et VELEV, O. D. (2014). Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5):490–500.
- LAOUTID, F., BONNAUD, L., ALEXANDRE, M., LOPEZ-CUESTA, J.-M. et DUBOIS, P. (2009). New prospects in flame retardant polymer materials : From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R*, 63:100–125.
- LAPIDOT, N., MAGDASSI, S., AVNIR, D., ROTTMAN, C., GANS, O. et SERI-LEVY, A. (2001). Sunscreen composition containing sol-gel microcapsules. US6238650 B1.
- LARSON, G. L. (1987). *Silicon Compounds, Register and Review*. Petrarch Systems.
- LE-QUOC, D. et LE-QUOC, K. (2012). Microencapsulation. <http://www.espacesciences.com/SMO/Microencapsulation/cours.htm>.
- LEE, H. K., PARK, J. H. et KWON, K. C. (1997). Double-walled microparticles for single shot vaccine. *Journal of Controlled Release*, 44:283–293.

- LEE, T. H., WANG, J. et WANG, C.-H. (2002). Double-walled microspheres for the sustained release of a highly water soluble drug : characterization and irradiation studies. *Journal of Controlled Release*, 83(3):437–452.
- LEE, Y. R., WOO, M. A., LEE, K. M., KIM, T. W., CHOY, J.-H. et HWANG, S.-J. (2012). A layer-by-layer assembly route to $[\text{mn}1/3\text{co}1/3\text{ni}1/3]\text{o}2$ hollow spheres with electrochemical activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(12):1492–1495.
- LELONG, G. (2007). *Etude structurale et dynamique de solutions de sucre confinees*. Thèse de doctorat, Université d'Orleans.
- LEMENAND, T., VALLE, D. D., ZELLOUF, Y. et PEERHOSSAINI, H. (2003). Droplets formation in turbulent mixing of two immiscible fluids in a new type of static mixer. *International Journal of Multiphase Flow*, 29(5):813–840.
- LEUNISSEN, M. E., van BLAADEREN, A., HOLLINGSWORTH, A. D., SULLIVAN, M. T. et CHAIKIN, P. M. (2007). Electrostatics at the oil–water interface, stability, and order in emulsions and colloids. *PNAS*, 104 (8):2585–2590.
- LEVCHIK, S. (2014). *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, chapitre Chapter 2- Phosphorus-Based FRs, pages 17–74. John Wiley and Sons, Inc.
- LEVCHIK, S. V., BRINGHT, D. A., ALESSIO, G. R. et DASHEVSKY, S. (2001). New halogen-free fire retardant for engineering plastic applications. *Journal of vinyl & additive technology*, 7:98–103.
- LEVCHIK, S. V., BRINGHT, D. A., MOY, P. et DASHEVSKY, S. (2000). New developments in fire retardant non-halogen aromatic phosphates. *Journal of vinyl & additive technology*, 6:123–128.
- LEVCHIK, S. V. et WEIL, E. D. (2005a). Review flame retardancy of thermoplastic polyesters a review of the recent literature. *Polymer International*, 54:11–35.
- LEVCHIK, S. V. et WEIL, E. D. (2005b). Review overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates. *Polymer International*, 54:981–998.
- LEVCHIK, S. V. et WEIL, E. D. (2006). A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *Journal of fire sciences*, 24:345–364.
- LEVINE, S., BOWEN, B. D. et PARTRIDGE, S. J. (1989). Stabilization of emulsions by fine particles i. partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloids and Surfaces*, 38(2):325–343.

- LI, B., LIU, T., HU, L., WANG, Y. et GAO, L. (2013). Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@ SiO_2 phase change composite for thermal energy storage. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1:371–380.
- LI, M., ROUAUD, O. et PONCELET, D. (2008). Microencapsulation by solvent evaporation : State of the art for process engineering approaches. *International Journal of Pharmaceutics*, 363:26–39.
- LIN, M., YANG, Y., XI, P. et lin CHEN, S. (2006). Microencapsulation of water-soluble flame retardant containing organophosphorus and its application on fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5):4915–4920.
- LIU, G., YANG, X. et WANG, Y. (2007a). Silica/poly(n,n'-methylenebisacrylamide) composite materials by encapsulation based on a hydrogen-bonding interaction. *Polymer*, 48(15):4385–4392.
- LIU, G., ZHAO, J., ZHANG, Y., LIU, S. et YE, H. (2007b). Synthesis and application in polypropylene of a novel nitrogen-containing intumescent flame-retardant. *Polymers & Polymer Composites*, 15(3):191–198.
- LIU, J., YIN, D., ZHANG, S., LIU, H. et ZHANG, Q. (2015a). Synthesis of polymeric core/shell microspheres with spherical virus-like surface morphology by pickering emulsion. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 466(0):174–180.
- LIU, W., CHEN, X. et SELOMULYA, C. (2015b). On the spray drying of uniform functional microparticles. *Particuology*, (0):1–12.
- LIU, Y. et WANG, Q. (2006). Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12):3103–3109.
- LIVAGE, J. et SANCHEZ, C. (1992). Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145(0):11–19. Proceedings of the Third International Symposium on Aerogels.
- LORENTZ, R., RAHALI, Y., ISSA, S., BENSOUA, Y., HOLTZINGER, G., AOUSSAT, A. et PENSE-LHERITIER, A.-M. (2014). One-pot synthesis of sub-micron organosilicate particles for the formulation of pickering emulsions. *Powder Technology*, 264(0):446–457.

- LUO, J., MA, Q., GU, H., ZHENG, Y. et LIU, X. (2015). Three-dimensional graphene-polyaniline hybrid hollow spheres by layer-by-layer assembly for application in supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 173(0):184–192.
- LUO, W.-J., YANG, W., JIANG, S., min FENG, J. et YANG, M.-B. (2007). Microencapsulation of decabromodiphenyl ether by in situ polymerization : Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 92(7):1359–1364.
- MA, Y., CHU, X., TANG, G. et YAO, Y. (2013). The effect of different soft segments on the formation and properties of binary core microencapsulated phase change materials with polyurea/polyurethane double shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392:407–414.
- MAA, Y.-F. et HSU, C. (1996a). Liquid-liquid emulsification by rotor/stator homogenization. *Journal of Controlled Release*, 38:219–228.
- MAA, Y. F. et HSU, C. (1996b). Liquid-liquid emulsification by static mixers for use in microencapsulation. *Journal of microencapsulation*, 13(4):419–433.
- MADENE, A., JACQUOT, M., SCHER, J. et DESOBRY, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release-a review. *International Journal of Food Science & Technology*, 41:1–21.
- MAFADI, S. E. et PONCELET, D. (2007). *Microencapsulation-des sciences aux technologies*, chapitre Chapter 10- L'enrobage en lit d'air fluidisé pour la production de microcapsules, pages 131–148. Tec&Doc, Lavoisier.
- MAGDASSI, S., SERI-LEVY, D. A. A., LAPIDOT, N., ROTTMAN, C., SOREK, Y. et GANS, O. (1999). Method for the preparation of oxide microcapsules loaded with functional molecules and the products obtained thereof. US6303149B1.
- MARDUEL, J. (2009). Procédé et dispositif d'impregnation d'un réseau fibreux par de la poudre utilisant un champ électrostatique alternatif. EP 1 378 372 B1.
- MAREFATI, A., SJOO, M., TIMGREN, A., DEJMEK, P. et RAYNER, M. (2015). Fabrication of encapsulated oil powders from starch granule stabilized w/o/w pickering emulsions by freeze-drying. *Food Hydrocolloids*, 51(0):261–271.
- MARTEAUX, L. A. et ZIMMERMAN, B. L. (2010). Suspensions of silicate shell microcapsules for temperature controlled release. WO 2010/077774 A2.

- MASON, T. (1999). New fundamental concepts in emulsion rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4(3):231–238.
- MATSUURA, S.-I., EL-SAFY, S. A., CHIBA, M., TOMON, E., TSUNODA, T. et HANAOKA, T.-A. (2012). Enzyme encapsulation using highly ordered mesoporous silica monoliths. *Materials Letters*, 89(0):184–187.
- MERLE, A. (1999). Agitation et mobiles d'agitation. *Les cahiers formulation et formation, SESDIC*, 6:88–103.
- MIDMORE, B. (1998). Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 132:257–265.
- MINE, E., NAGAO, D., KOBAYASHI, Y. et KONNO, M. (2005). Solvent effects on particle formation in hydrolysis of tetraethyl orthosilicate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35:197–201.
- MOUNT, E. M. (2011). 15-extrusion processes. In KUTZ, M., éditeur : *Applied Plastics Engineering Handbook*, Plastics Design Library, pages 227–266. William Andrew Publishing, Oxford.
- MURASHKO, E. A., LEVCHIK, G. F., LEVCHIK, S. V., BRIGHT, D. A. et DASHEVSKY, S. (1999). Fire-retardant action of resorcinol bis(diphenyl phosphate) in pc-abs blend. ii. reactions in the condensed phase. *Journal of Applied Polymer Science*, 71:1863–1872.
- MUSGO, J., ECHEVERRIA, J. C., ESTELLA, J., LAGUNA, M. et GARRIDO, J. J. (2009). Ammonia-catalyzed silica xerogels : Simultaneous effects of ph, synthesis temperature, and ethanol :teos and water :teos molar ratios on textural and structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118:280–287.
- n. c. (2006). Basic characteristics of aerosil fumed silica-technical bulletin fine particles 11. Rapport technique, Evonik industries.
- n. c. (2012). Non-halogenated aromatic phosphates. Rapport technique, Biomonitoring California.
- NABAVI, M., DOEUFF, S., SANCHEZ, C. et LIVAGE, J. (1990). Chemical modification of metal alkoxides by solvents : A way to control sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121:31–34. Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels.

- NACK, H. (1969). Microencapsulation techniques, applications and problem. *Journal of the society of cosmetic chemists*, 21:85–98.
- NASBY, N. M., PETERSON, T. C. et SILVA, C. J. (2001). *Immobilized cells Chapter 22 - Immobilization for high throughput screening*. Springer Lab Manual.
- NAYLOR, J.-I. et GOMES, D. R. (2005). Double walled microcapsules with an outer thermoplastic wall and application process thereof. WO/2005/018795.
- NAYLOR, J.-I. et GOMES, D. R. (2006). Double walled microcapsules with an outer thermoplastic wall and application process thereof. WO/2006/0188582.
- NELSON, G. (1991). Microencapsulates in textile coloration and finishing. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 21:72–85.
- NELSON, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, 242:55–62.
- NELSON, G. (2013). 4-microencapsulated colourants for technical textile application. In GULRAJANI, M., éditeur : *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing Series in Textiles, pages 78–104. Woodhead Publishing.
- NI, J., TAI, Q., LU, H., HU, Y. et SONG, L. (2010). Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell : preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(6):392–400.
- NIE, S., ZHANG, M., YUAN, S., DAI, G., HONG, N., SONG, L. et YUAN HU, X. L. (2012). Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant low-density polyethylene (ldpe) composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109:999–1004.
- NOLLET, M., DEPARDIEU, M., DESTRIKATS, M., BACKOV, R. et SCHMITT, V. (2013a). Thermo-responsive multi-cargo core shell particles. *Part. System Characteristics*, 30:62–66.
- NOLLET, M., DEPARDIEU, M., DESTRIKATS, M., BACKOV, R. et SCHMITT, V. (2013b). Thermo-responsive multi-cargo core shell particles. *Particle & Particle Systems Characterization*, 30(1):62–66.
- NOMURA, T. et ROUTH, A. F. (2010). A novel method of fabrication of latex-stabilized water-core colloidosomes at room temperature. *Langmuir*, 26(24):18676–18680. PMID : 21086996.

- O'DONNELL, P. B. et MCGINITY, J. W. (1997). Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 28(1):25–42. Biodegradable Microspheres/Therapeutic Peptide Delivery.
- OEHMICHEN, D. S., GERDES, A. et WEFER-ROEHL, A. (2008). Reactive transport of silanes in cement based materials. *Hydrophobe V, 5 th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials*, 5:205–218.
- OGUNNIYI, D. (2006). Castor oil : A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97(9):1086–1091.
- OKUBO, T. (1995). Surface tension of structured colloidal suspensions of polystyrene and silica spheres at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171(1):55–62.
- ORCEL, G. et HENCH, L. (1986). Effect of formamide additive on the chemistry of silica sol-gels : Part i : Nmr of silica hydrolysis. *Journal of non crystalline solids*, 79(1):177–194.
- ORGAZ, F. et RAWSON, H. (1986). *Journal of non crystalline solids*, 82:57–68.
- OSTERHOLTZ, F. et POHL, E. (1992). Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes : a review. *Journal of Adhesion Science Technology*, 6:127–149.
- PAN, Y., JI, Y., YANG, L. et WANG, Z. (2015). Self-diffusion film formation of ps/p(s-ea) nanocomposite lattices without coalescent by designing and tuning their nanostructure. *Progress in Organic Coatings*, 88:64–70.
- PASQUALI, R. C., BREGNI, C. et TAUROZZI, M. P. (2009). New values of the required hydrophilic-lipophilic balance for oil in water emulsions of solid fatty acids and alcohols obtained from solubility parameter and dielectric constant values. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30:328–331.
- PASQUALI, R. C., TAUROZZI, M. P. et BREGNI, C. (2008). Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. *International Journal of Pharmaceutics*, 356:44–51.
- PAUNOV, V. N. (2003). Novel method for determining the three-phase contact angle of colloid particles adsorbed at air/water and oil/water interfaces. *Langmuir*, 19(19):7970–7976.

- PAVANETTO, F., CONTI, B., GENTA, I. et GIUNCHEDI, P. (1992). Solvent evaporation, solvent extraction and spray drying for polylactide microsphere preparation. *International Journal of Pharmaceutics*, 84(2):151–159.
- PAWLOWSKI, K. H. et SCHARTEL, B. (2007). Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol a bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene blends. *Polymer International*, 56: 1404–1414.
- PEKAREK, K. J., DYRUD, M. J., FERRER, K., JONG, Y. S. et MATHIOWITZ, E. (1996). In vitro and in vivo degradation of double-walled polymer microspheres. *Journal of Controlled Release*, 40(3):169–178.
- PELLETIER, H. (2005). *Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis UV*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- PERAZZO, A., PREZIOSI, V. et GUIDO, S. (2015). Phase inversion emulsification : Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222(0): 581–599.
- PERRO, A., MEUNIER, F., SCHMITT, V. et RAVAINÉ, S. (2009). Production of large quantities of janus nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(1):57–62.
- PHALIPOU, J. et KOCON, L. (2004). Elaboration des gels et aerogels. *Techniques de l'Ingénieur*, j2230:1–21.
- PICKERING, S. U. (1907). Emulsions. *J. Chem. Soc.*, 91:2001–2021.
- PIEPER, W. D., STAENDEKE, H. D. et ELSNER, G. D. (1986). Method for the preparation of hydrolysis-stable finely divided flame retardants based on ammonium polyphosphate. EP0180795 A1.
- PITTS, J. J. (1972). Antimony-halogen synergistic reactions in fire retardants. *Journal of Fire and Flammability*, 33:51–84.
- POLLAUF, E. J. et PACK, D. W. (2006a). Use of thermodynamic parameters for design of double-walled microsphere fabrication methods. *Biomaterials*, 27(14):2898–2906.
- POLLAUF, E. J. et PACK, D. W. (2006b). Use of thermodynamic parameters for design of double-walled microsphere fabrication methods. *Biomaterials*, 27(14):2898–2906.

- PONTON, A., WARLUS, S. et GRIESMAR, P. (2002). Rheological study of the sol-gel transition in silica alkoxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249(1):209–216.
- POPE, E. J. A. et MACKENZIE, J. D. (1988). Sol-gel processing of silica ii. the role of the catalyst. *Journal of non crystalline solids*, 100:31–50.
- POUX, M. et CANSÉLIER, J.-P. (2012). Procédés d'émulsification-techniques et appareillage. *Techniques de l'Ingénieur*, j2153:1–14.
- PRAETZEL, H. E. et JENKNER, H. (1972). Shaped articles comprising self-extinguishing compositions of plastics and microcapsules containing flame-abating compounds and process for producing the same. US 3660321 A.
- PREUSS, M. et BUTT, H.-J. (1998). Measuring the contact angle of individual colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(2):468–477.
- PUSHAW, R. J. (1997). Coated skived foam and fabric article containing energy absorbing phase change material. USP 5677048.
- R., M., M., E. A. et V., R. (2014). Tpe textiles intelligents-microencapsulation. Consulté le 16 juin 2015.
- RADIN, S., CHEN, T. et DUCHEYNE, P. (2009). The controlled release of drugs from emulsified, sol gel processed silica microspheres. *Biomaterials*, 30(5):850–858.
- RADTCHENKO, I. L., SUKHORUKOV, G. B. et MOHWALD, H. (2002). A novel method for encapsulation of poorly water-soluble drugs : precipitation in polyelectrolyte multilayer shells. *International Journal of Pharmaceutics*, 242:219–223.
- RAHMAN, N. et MATHIOWITZ, E. (2004). Localization of bovine serum albumin in double-walled microspheres. *Journal of Controlled Release*, 94(1):163–175.
- RAKSHIT, R., PAL, M., MANDAL, M. et MANDAL, K. (2015). Charge transfer mediated magnetic response of cobalt ferrite nanoparticles. *Materials Letters*, 151:64–67.
- RAMSDEN, W. (1903). Separation of solids in the surface-layers of solutions and "suspensions" (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). preliminary account. *Proceedings of the royal society of London*, 72:156–164.
- RAUT, H. K., GANESH, V. A., NAIRB, A. S. et RAMAKRISHNA, S. (2011). Anti-reflective coatings : A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, 4:3779–3804.

- REN, T.-Z., YUAN, Z.-Y. et SU, B.-L. (2007). Encapsulation of direct blue dye into mesoporous silica-based materials. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 300:79–87.
- REYES-ACOSTA, M., TORRES-HUERTA, A., DOMINGUEZ-CRESPO, M., FLORES-VELA, A., DORANTES-ROSALES, H. et RAMIREZ-MENESES, E. (2015). Influence of zro2 nanoparticles and thermal treatment on the properties of pmma/zro2 hybrid coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, Supplement 1:S150–S158. {ISMAM} 2014.
- RICHARD, J. et BENOIT, J. (1999). Microencapsulation. *Techniques de l'Ingénieur*, J2-210:2–20.
- ROBINS, M. M., WATSON, A. D. et WILDE, P. J. (2002). Emulsions-creaming and rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7:419–425.
- ROSSIER-MIRANDA, F. J., SCHRON, K. et BOOM, R. (2012). Microcapsule production by an hybrid colloidosome-layer-by-layer technique. *Food Hydrocolloids*, 27(1):119–125.
- ROTTMAN, C., GRADER, G., HAZAN, Y. D., MELCHIOR, S. et AVNIR, D. (1999). Surfactant-induced modification of dopants reactivity in sol-gel matrixes. *Journal of the American Chemical Society*, 121:8533–8543.
- ROUSSEAU, D., GHOSH, S. et PARK, H. (2009). Comparison of the dispersed phase coalescence mechanisms in different tablespreads. *Journal of Food Science*, 74(1):E1–E7.
- ROY-PERREAU, A., KUEPER, B. H. et RAWSON, J. (2005). Formation and stability of polychlorinated biphenyl pickering emulsions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77:17–39.
- SAIHI, D., VROMAN, I., GIRAUD, S. et BOURBIGOT, S. (2005). Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell part i : Coacervation technique. *Reactive and Functional Polymers*, 64(3):127–138.
- SAIHI, D., VROMAN, I., GIRAUD, S. et BOURBIGOT, S. (2006). Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. part ii. interfacial polymerization technique. *React. Funct. Polym.*, 66:1118–1125.
- SAKKA, S. (1984). *Better Ceramics Through Chemistry*, volume 30. Materials Research Society, Pittsburg, PA.

- SALAMA, I. (2011). Corrosion inhibitors in the oil field. <https://isalama.wordpress.com/article/corrosion-inhibitors-in-the-oilfield-3uf3kbflnswt-4/>.
- SALAÜN, F. (2011). *The Manufacture of Microencapsulated Thermal Energy Storage Compounds Suitable for Smart Textile, Developments in Heat Transfer*. InTech.
- SALAÜN, F., BEDEK, G., DEVAUX, E., DUPONT, D. et GENGEMBRE, L. (2011a). Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization : Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane-urea) microparticles characteristics. *Journal of Membrane Science*, 370:23–33.
- SALAÜN, F., CREACH, G., RAULT, F. et ALMERAS, X. (2013a). Thermo-physical properties of polypropylene fibers containing a microencapsulated flame retardant. *Polymer Advanced Technologies*, 24:236–248.
- SALAÜN, F., CREACH, G., RAULT, F. et GIRAUD, S. (2013b). Microencapsulation of bisphenol-a (diphenyl phosphate) and influence of particle loading on thermal and fire properties of polypropylene and polyethylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 98:2663–2671.
- SALAÜN, F., DEVAUX, E., BOURBIGOT, S. et RUMEAU, P. (2010). Influence of the solvent on the microencapsulation of an hydrated salt. *Carbohydrate Polymers*, 79(4):964–974.
- SALAÜN, F., LEWANDOWSKI, M., VROMAN, I., BEDEK, G. et BOURBIGOT, S. (2011b). Development and characterisation of flame-retardant fibres from isotactic polypropylene melt-compounded with melamine-formaldehyde microcapsules. *Polymer Degradation and Stability*, 96(1):131–143.
- SALAÜN, F. et VROMAN, I. (2008). Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules. *European Polymer Journal*, 44(3):849–860.
- SALAÜN, F., VROMAN, I. et AUBRY, C. (2009). Preparation of double layered shell microparticles containing an acid dye by a melt dispersion coacervation technique. *Powder Technology*, 192(3):375–383.
- SALARI, J. W. O. (2011). *Pickering emulsions, colloidosomes and micro-encapsulation*. Thèse de doctorat, Technische Universiteit Eindhoven.
- SALEH, N., SARBU, T., SIRK, K., LOWRY, G. V., MATYJASZEWSKI, K. et TILTON, R. D. (2005). Oil-in-water emulsions stabilized by highly charged polyelectrolyte-grafted silica nanoparticles. *Langmuir*, 21:9873–9878.

- SALMANIPOUR, A. et HOOSHMAND, S. (2014). Development of an optical sensor based on sol-gel doped with 2,6-dichlorophenol indophenol for analysis of ascorbic acid. *Iran Journal of Analytical Chemistry*, 1:1–6.
- SAMINDRA, K. M. S. et KOTTEGODA, N. (2014). Encapsulation of curcumin into layered double hydroxides. *Nanotechnology Reviews*, 3(6):579–589.
- SANCHEZ-SILVA, L., RODRIGUEZ, J. F., ROMERO, A., BORREGUERO, A. M., CARMONA, M. et SANCHEZ, P. (2010). Microencapsulation of {PCMs} with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chemical Engineering Journal*, 157(1):216–222.
- SANDERS, J. V. (1985). *Journal de physique*, C3:1–8.
- SCHICK, I., LORENZ, S., GEHRIG, D., TENZER, S., STORCK, W., FISCHER, K., STRAND, D., LAQUAI, F. et TREMEL, W. (2014). Inorganic janus particles for biomedical applications. *Journal of nanotechnology*, 5:2346–2362.
- SCHMITT, C. (2000). *Etude de la coacervation complexe entre la beta lactoglobuline et la gomme d'acacia en solution aqueuse*. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine.
- SCHMITT, V., DESTRIKATS, M. et BACKOV, R. (2014). Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer : Pickering emulsions and materials thereof. *Comptes Rendus Physique*, 15:761–774. Liquid and solid foams / Mousses liquides et solides.
- SCHWARZBACH, T. et MCKNIGHT, J. (2009). Fire retardant material and textile article comprising ammonium polyphosphate particles and melamine-based particles. US 7485370 B2.
- SCIORTINO, M., ALONZO, G., CIRIMINA, R. et PAGALIARO, M. (2011). Sol-gel microencapsulation in silica-based particles : A comparative study. *Silicon*, 3:77–83.
- SEN, A., MUKHERJEE, B., BHATTACHARYA, A., SANGHI, L., DE, P. et BHOWMICK, A. (1991). Preparation and characterization of low-halogen and nonhalogen fire-resistant low-smoke (frls) cable sheathing compound from blends of functionalized polyolefins and pvc. *Journal of Applied Polymer Science*, 43:1673–1684.
- SHAO, J., DARKWA, J. et KOKOGIANNAKIS, G. (2015). Review of phase change emulsions (pcme) and their applications in {HVAC} systems. *Energy and Buildings*, 94(0):200–217.

- SHEEN, Y.-C., CHANG, W.-H., CHEN, W.-C., CHANG, Y.-H., HUANG, Y.-C. et CHANG, F.-C. (2009). Non-fluorinated superamphiphobic surfaces through sol-gel processing of methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1): 63–68.
- SHEN, S., SUN, P., YANG, L., SONG, S., LI, W. et HU, D. (2015). Colloidal liquid apheres directed growth of sol-gel silica exhibiting bimodal porosities. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214:64–69.
- SHI, J., WANG, X., ZHANG, W., JIANG, Z., LIANG, Y., ZHU, Y. et ZHANG, C. (2013). Synergy of pickering emulsion and sol-gel process for the construction of an efficient, recyclable enzyme cascade system. *Advanced Functional Materials*, 23(11):1450–1458.
- SHI, M., YANG, Y.-Y., CHAW, C.-S., GOH, S.-H., MOOCHHALA, S. M., NG, S. et HELLER, J. (2003). Double walled poe/plga microspheres : encapsulation of water-soluble and water-insoluble proteins and their release properties. *Journal of Controlled Release*, 89(2):167–177.
- SHIN, M. J., SHIN, Y. J. et SHIN, J. S. (2013). Inorganic molecularly imprinted polymer by sol-gel process for recognition of caffeine. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 3:1–5.
- SIMOVIC, S., HEARD, P. et PRESTIDGE, C. A. (2010). Hybrid lipid-silica microcapsules engineered by phase coacervation of pickering emulsions to enhance lipid hydrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:7162–7170.
- SKAFF, H., LIN, Y., TANGIRALA, R., BREITENKAMP, K., BÖKER, A., RUSSELL, T. P. et EMRICK, T. (2005). Crosslinked capsules of quantum dots by interfacial assembly and ligand crosslinking. *Advanced Materials*, 17(17):2082–2086.
- SOBEL, R., VERSIC, R. et GAONKAR, A. G. (2014). Chapter 1-introduction to microencapsulation and controlled delivery in foods. In GAONKAR, A. G., VASISHT, N., KHARE, A. R. et SOBEL, R., éditeurs : *Microencapsulation in the Food Industry*, pages 3–12. Academic Press, San Diego.
- SONG, X., PEI, Y., QIAO, M., MA, F., REN, H. et ZHAO, Q. (2015). Preparation and characterizations of pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles. *Food Hydrocolloids*, 45(0):256–263.
- STÖBER, W., FINK, A. et BOHN, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1):62–69.

- STILLER, S., GERS-BARLAG, H., LERGENMUELLER, M., PCKER, F., SCHULZ, J., WITTERN, K. et DANIELS, R. (2004). Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides. *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects*, 232:261–267.
- STUDART, A. R., TERVOORT, E. et GAUCKLER, L. J. (2006). Ultrastable particle-stabilized foams. *Angewandte chemie international edition*, 45:3526–3530.
- SUKHORUKOV, G. B., DONATH, E., MOYA, S., SUSHA, A. S., VOIGT, A., HARTMANN, J. et MOHWALD, H. (2000). Microencapsulation by means of step-wise adsorption of polyelectrolytes. *Journal of microencapsulation*, 17:177–185.
- SULLIVAN, M. O., ZHANG, Z. et VINCENT, B. (2009). Silica-shell/oil-core microcapsules with controlled shell thickness and their breakage stress. *Langmuir*, 25:7962–7966.
- TAN, B. et RANKIN, S. E. (2006). Effects of progressive changes in organoalkoxysilane structure on the gelation and pore structure of templated and non-templated sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(52-54):5453–5462.
- TAN, E. C., LIN, R. et WANG, C.-H. (2005). Fabrication of double-walled microspheres for the sustained release of doxorubicin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1):135–143.
- TAN, H. S., NG, T. H. et MAHABADI, H. K. (1991). Interfacial polymerization encapsulation of a viscous pigment mix : emulsification conditions and particle size distribution. *Journal of microencapsulation*, 8(4):525–536.
- TANG, J., HUANG, J. et MAN, S.-Q. (2013). Preparation of gold nanoparticles by surfactant-promoted reductive reaction without extra reducing agent. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103:349–355.
- TARIMALA, S. et DAI, L. L. (2004). Structure of microparticles in solid-stabilized emulsions. *Langmuir*, 20(9):3492–3494. PMID : 15875369.
- TCHOLAKOVA, S., DENKOV, N. D., IVANOV, I. B. et CAMPBELL, B. (2006). Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126(0):259–293.
- TENG, Z., HAN, Y., LI, J., YAN, F. et YANG, W. (2010). Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol gel emulsion approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127:67–72.

- THAKUR, R., VIAL, C., NIGAM, K., NAUMAN, E. et DJELVEH, G. (2003). Static mixers in the process industries-a review. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(7):787–826. <ce :title>Reaction Engineering : Microstructured Reactors</ce :title>.
- THERON, F. (2009). *Conception et mise en oeuvre d'un procede intensifie continu de microencapsulation par polycondensation interfaciale*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- THERON, F. et SAUZE, N. L. (2011). Comparison between three static mixers for emulsification in turbulent flow. *International Journal of Multiphase Flow*, 37(5):488–500.
- THIES, C. (2002). *Microencapsulation*. John Wiley & Sons, Inc.
- THOKE, S. B. (2012). Microencapsulation techniques and application. S. N. D. college of pharmacy.
- THOMPSONA, K. L. et ARMES, S. P. (2010). From well-defined macromonomers to sterically-stabilised latexes to covalently cross-linkable colloidosomes : exerting control over multiple length scales. *Chemical Communications*, 46:5274–5276.
- UMER, H., NIGAM, H., TAMBOLI, A. M. et NAINAR, M. S. M. (2011). Microencapsulation : Process, techniques and applications. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2:474–481.
- VAILLANT, E. M., TURDEAN-IONESCU, C. A., HANNA, J. V., SMITH, M. E. et JONES, J. R. (2012). Role of ph and temperature an silica network formation and calcium incorporation into sol-gel derived bioactive glasses. *journal of materials chemistry*, 22:1613–1619.
- van WIJK, J., SALARI, J. W. O., ZAQUEN, N., MEULDIJK, J. et KLUMPERMAN, B. (2013). Poly(methyl methacrylate)-silica microcapsules synthesized by templing pickering emulsion droplets. *Journal of materials chemistry B*, 1:2394–2406.
- VANDAMME, T., PONCELET, D. et SUBRA-PATERNAULT, P. (2007). *Microencapsulation : Des sciences aux technologies*. Tec&Doc.
- VANDEGAER, J. E. (1973). *Microencapsulation, process and application*, chapitre Chapter 1 : Microencapsulation a brief history and introduction, page 2. Plenum Press, New York.
- VANDERSALL, H. (1971). Intumescent coating systems, their development and chemistry. *Journal of Fire and Flammability*, 2:97–140.

- VANSANT, E., VOORT, P. V. D. et VRANCKEN, K. (1995). *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Numéro 93. Elsevier, Studies in Surface Science and Catalysis.
- VASISHT, N. (2014). Chapter 16-selection of materials for microencapsulation. In GAONKAR, A. G., VASISHT, N., KHARE, A. R. et SOBEL, R., éditeurs : *Microencapsulation in the Food Industry*, pages 173–180. Academic Press, San Diego.
- VELEV, O. D., FURUSAWA, K. et NAGAYAMA, K. (1996a). Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 1. microstructured hollow spheres. *Langmuir*, 12(10):2374–2384.
- VELEV, O. D., FURUSAWA, K. et NAGAYAMA, K. (1996b). Assembly of latex particles by using emulsion droplets as templates. 2. ball-like and composite aggregates. *Langmuir*, 12(10):2385–2391.
- VELEV, O. D. et NAGAYAMA, K. (1997). Assembly of latex particles by using emulsion droplets. 3. reverse (water in oil) system. *Langmuir*, 13(6):1856–1859.
- VENKATESAN, P., MURALIDHARAN, C., MANAVALAN, R. et VALLIAPPAN, K. (2009a). Selection of better method for the preparation of microspheres by applying analytic hierarchy process. *Journal of pharmaceutical sciences and research*, 1:64–78.
- VENKATESAN, P., R.MANAVALAN et K.VALLIAPPAN (2009b). Microencapsulation : a vital technique in novel drug delivery system. *Journal of pharmaceutical sciences and research*, 1:26–35.
- VIAUD-MASSUARD, M.-C., MONFRAY, J., ROBERT, P., RAYNAUD, E. et BOUAZZA, V. (2013). Process for manufacturing polysiloxane microcapsules that are functionalized and are not very porous. US 2013/0181363 A1.
- VIGNATI, E., PIAZZA, R. et LOCKHART, T. P. (2003). Pickering emulsions : Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. *Langmuir*, 19(17): 6650–6656.
- VORONKOV, M. G., MILESHKEVICH, V. P. et YUZHELEVSKI, Y. A. (1978). The siloxane bond. *Consultants bureau*.
- WAGNER, J. R., III, E. M. M. et GILES, H. F. (2014). 4-plastic behavior in the extruder. In GILES, J. R. W. M. M. F., éditeur : *Extrusion (Second Edition)*, Plastics Design Library, pages 47–70. William Andrew Publishing, Oxford, second edition édition.

- WALSH, A., THOMPSON, K. L., ARMES, S. P. et YORK, D. W. (2010). Polyamine-functional sterically stabilized latexes for covalently cross-linkable colloidosomes. *Langmuir*, 26(23):18039–18048. PMID : 21062023.
- WANG, B., SHENG, H., SHI, Y., HU, W., HONG, N., ZENG, W., GE, H., YU, X., SONG, L. et HU, Y. (2015). Recent advances for microencapsulation of flame retardant. *Polymer Degradation and Stability*, 113(0):96–109.
- WANG, B., TANG, Q., HONG, N., SONG, L., WANG, L., SHI, Y. et HU, Y. (2011). Effect of cellulose acetate butyrate microencapsulated ammonium polyphosphate on the flame retardancy, mechanical, electrical, and thermal properties of intumescent flame-retardant ethylene-vinyl acetate copolymer/microencapsulated ammonium polyphosphate/polyamide-6 blends. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(9):3754–3761.
- WANG, B., WANG, X., TANG, G., SHI, Y., HU, W., LU, H., SONG, L. et HU, Y. (2012). Preparation of silane precursor microencapsulated intumescent flame retardant and its enhancement on the properties of ethylene/vinyl acetate copolymer cable. *Composites Science and Technology*, 72(9):1042–1048.
- WANG, D. et BIERWAGEN, G. P. (2009). Sol gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64(4):327–338.
- WANG, H., MENG, X., WEN, B., GAO, X., ZHANG, S. et YANG, M. (2008a). A simple route for the preparation of red phosphorus microcapsule with fine particle distribution. *Materials Letters*, 62:3745–3747.
- WANG, S., HE, Y. et ZOU, Y. (2010). Study of pickering emulsions stabilized by mixed particles of silica and calcite. *Particuology*, 8(4):390–393.
- WANG, W., ZHOU, Z., NANDAKUMAR, K., XU, Z. et MASLIYAH, J. H. (2004). Effect of charged colloidal particles on adsorption of surfactants at oil-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2):625–630.
- WANG, Z., WU, K. et HU, Y. (2008b). Study on flame retardance of co-microencapsulated ammonium polyphosphate and dipentaerythritol in polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, 48(12):2426–2431.
- WEI, Z., WANG, C., LIU, H., ZOU, S. et TONG, Z. (2012a). Facile fabrication of biocompatible {PLGA} drug-carrying microspheres by o/w pickering emulsions. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 91(0):97–105.

- WEI, Z., WANG, C., ZOU, S., LIU, H. et TONG, Z. (2012b). Chitosan nanoparticles as particular emulsifier for preparation of novel pH-responsive pickering emulsions and {PLGA} microcapsules. *Polymer*, 53(6):1229–1235.
- WEIL, E. et LEVCHIK, S. (2008). Flame retardants in commercial use or development for polyolefins. *Journal of Fire Sciences*, 26:5–43.
- WEN, C., YUAN, Q., LIANG, H. et VRIESEKOOP, F. (2014). Preparation and stabilization of d-limonene pickering emulsions by cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 112:695–700.
- WILLIAMS, M., WARREN, N. J., FIELDING, L. A., ARMES, S. P., VERSTRAETE, P. et SMETS, J. (2014). Preparation of double emulsions using hybrid polymer/silica particles : New pickering emulsifiers with adjustable surface wettability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(23):20919–20927. PMID : 25380488.
- WU, G. M., SCHARTEL, B., KLEEMEIER, M. et HARTWIG, A. (2012). Flammability of layered silicate epoxy nanocomposites combined with low-melting inorganic ceepree glass. *Polymer Engineering and Science*, pages 507–517.
- WU, J., CHEN, T., LUO, X., HAN, D., WANG, Z. et WU, J. (2014a). Tg/ftir analysis on co-pyrolysis behavior of pe, {PVC} and {PS}. *Waste Management*, 34(3):676–682.
- WU, K., SONG, L., WANG, Z. et HU, Y. (2008a). Microencapsulation of ammonium polyphosphate with pva-melamine-formaldehyde resin and its flame retardance in polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(12):1914–1921.
- WU, K., SONG, L., WANG, Z. et HU, Y. (2009a). Preparation and characterization of double shell microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardance in polypropylene. *Journal of Polymer Research*, 16(3):283–294.
- WU, K., SONG, L., WANG, Z., HU, Y., KANDAREC, E. et KANDOLA, B. K. (2009b). Preparation and characterization of core/shell-like intumescent flame retardant and its application in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*, 46:837–846.
- WU, K., WANG, Z. et HU, Y. (2008b). Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell : preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8):1118–1125.

- WU, K., WANG, Z. et LIANG, H. (2008c). Microencapsulation of ammonium polyphosphate : Preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene. *Polymer Composites*, 29(8):854–860.
- WU, W., CHEN, H., LIU, C., WEN, Y., YUAN, Y. et ZHANG, Y. (2014b). Preparation of cyclohexanone/water pickering emulsion together with modification of silica particles in the presence of {PMHS} by one pot method. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 448(0):130–139.
- WU, Y., REN, X. et WANG, J. (2009c). Facile synthesis and morphology control of zeolite mcm-22 via a two-step sol-gel route with tetraethyl orthosilicate as silica source. *Materials Chemistry and Physics*, 113:773–779.
- WUA, K. et WANG, Z. (2008). Intumescent flame retardation of eva using microencapsulated ammonium polyphosphate and pentaerythritols. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(3):247–254.
- YAN, C. et ZHANG, W. (2014). Chapter 12-coacervation processes. In GAONKAR, A. G., VASISHT, N., KHARE, A. R. et SOBEL, R., éditeurs : *Microencapsulation in the Food Industry*, pages 125–137. Academic Press, San Diego.
- YAN, L. B., MARTIN, C. A. et ABU-REZIQ, R. (2012). Sustained release silica microcapsules. US20120295790 A1.
- YAN, N., GRAY, M. R. et MASLIYAH, J. H. (2001). On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 193:97–107.
- YAN, N., NI, P. et ZHANG, M. (1993). Preparation and properties of polyurea microcapsules with non-ionic surfactant as emulsifier. *Journal of microencapsulation*, 10(3):375–383.
- YANG, Y., LIU, Z., WU, D., WU, M., TIAN, Y., NIU, Z. et HUANG, Y. (2013). Edge-modified amphiphilic laponite nano-discs for stabilizing pickering emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 410:27–32.
- YANG, Y.-Y., SHI, M., GOH, S.-H., MOOCHHALA, S. M., NG, S. et HELLER, J. (2003). Poe/plga composite microspheres : formation and in vitro behavior of double walled microspheres. *Journal of Controlled Release*, 88(2):201–213.

- YIN, D., DU, X., LIU, H., ZHANG, Q. et MA, L. (2012). Facile one-step fabrication of polymer microspheres with high magnetism and armored inorganic particle by pickering emulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 414:289–295.
- YIN, D., LIU, H., MA, L. et ZHANG, Q. (2015). Fabrication and performance of microencapsulated phase change materials with hybrid shell by in situ polymerization in pickering emulsion. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(6):1815–1832.
- YIN, D., LIU, J., GENG, W., ZHANG, B. et ZHANG, Q. (2014a). Microencapsulation of hexadecane by surface-initiated atom transfer radical polymerization on pickering stabilizer. *New Journal of Chemistry*, 39:85–89.
- YIN, D., MA, L., LIU, J. et ZHANG, Q. (2014b). Pickering emulsion : A novel template for microencapsulated phase change materials with polymer-silica hybrid shell. *Energy*, 64(0):575–581.
- YUAN, H., LI, G., YANG, L., YAN, X. et YANG, D. (2015). Development of melamine-formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 128:149–154.
- ZALBA, B., MARIN, J. M., CABEZA, L. F. et MEHLING, H. (2003). Review on thermal energy storage with phase change : materials, heat transfer analysis and applications. *Applied Thermal Engineering*, 23:251–283.
- ZERDA, T., ARTAKI, I. et JONAS, J. (1986). Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81(3):365–379.
- ZHANG, H., SUN, S., WANG, X. et WU, D. (2011). Fabrication of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and silica shell through interfacial polycondensation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 389:104–117.
- ZHANG, H., WANG, X. et WU, D. (2010a). Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process : A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(1):246–255.
- ZHANG, H., WANG, X. et WU, D. (2010b). Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process : A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal

- conductivity and performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(1):246–255.
- ZHANG, K., WU, W., MENG, H., GUO, K. et CHEN, J.-F. (2009a). Pickering emulsion polymerization : Preparation of polystyrene/nano-sio2 composite microspheres with core-shell structure. *Powder Technology*, 190(3):393–400.
- ZHANG, L., DACUNZI, M., KAPPL, M., AUERNHAMMER, G. K., VOLLMER, D., van KATS, C. M., et van BLAADEREN, A. (2009b). Hollow silica spheres synthesis and mechanical properties. *Langmuir*, 25(5):2711–2717.
- ZHANG, S. et HORROCKS, A. (2003). A review of flame retardant polypropylene fibres. *Prog. Polym. Sci.*, 28:1517–1538.
- ZHOU, S., LU, H., SONG, L., WANG, Z., HU, Y., NI, J. et XING, W. (2008). Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell : Application to flame retarded polypropylene/ethylene-propylene diene terpolymer blends. *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*, 46(2):136–144.
- ZOPPE, J. O., VENDITTI, R. A. et ROJAS, O. J. (2012). Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals grafted with thermo-responsive polymer brushes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369:202–209.

Résumé

Optimisation de l'encapsulation de produits lipophiles *via* l'utilisation des émulsions de Pickering et des procédés sol-gel pour la fonctionnalisation de textiles - Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet de recherche collaboratif FOMOTEX (FONctionnalisation de MOusses et TEXtiles innovants). Son objectif est le développement d'un procédé d'encapsulation de produits actifs lipophiles et notamment de retardateurs de flamme pour la fonctionnalisation de textiles. Pour permettre leur liage aux fibres textiles, leur préparation est basée sur la synthèse d'une double membrane dont la première a un rôle protecteur et dont la deuxième, thermofusible, permet la fixation sur le support lors de la mise en œuvre. Ce mémoire porte ainsi sur la sélection des matériaux utilisés pour préparer les particules, sur leur mise en œuvre et sur la compréhension des mécanismes de synthèse ainsi que sur la caractérisation des particules permettant l'optimisation des paramètres de synthèse. Une première partie de ce travail traite de l'utilisation de nanoparticules de silice pour la stabilisation prolongée de l'émulsion, dite de Pickering et la limitation des phénomènes d'exsudation de l'actif. Leur influence sur l'encapsulation par des procédés sol-gel est également étudiée. Une seconde partie concerne l'étude de l'influence des paramètres de formulation et de synthèse sur les caractéristiques de microparticules et l'optimisation de l'encapsulation par des procédés sol-gel. Enfin, dans une dernière partie, le concept de microencapsulation double membrane avec la membrane externe thermoliant aux fibres textiles a été validé.

Abstract

Optimization of the encapsulation of lipophilic products *via* the utilization of Pickering emulsions and sol-gel processes for the functionalization of textile - This study was performed as a part of FOMOTEX collaborative research project (functionalization foams and Innovative textiles). The purpose is the development of an encapsulation process of lipophilic product as flame retardants for the functionalization of textiles. To allow the bonding to textile fibers, their preparation is based on the synthesis of a double wall particles, the first wall having a protective role and the second, melt, allowing the linkage on the textile support during processing. This thesis focuses on the selection of materials to prepare the particles, on their processing and on the understanding of the synthesis mechanisms of particle and on their characterization to enable the optimization of synthesis parameters. A first part deals with the use of silica nanoparticles to extend the stabilization of the emulsion, called Pickering emulsion, and to limit the exudation phenomena of the active substance. Their influence on the encapsulation by sol-gel processes is studied. A second part concerns the study of the influence of formulation and synthesis parameters on micropaticules characteristics and the optimization of the encapsulation by sol-gel processes. Finally, in a last part, the concept of double wall microencapsulation, the outer membrane allowing bonding to textile fibers, has been validated.

Mots clés -Encapsulation, Émulsion de Pickering, Sol-gel, Fonctionnalisation textile, Double membrane