N° d'ordre : 340 Année 2012

Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole doctorale Matériaux

Présentée publiquement par

Emilie-Marie SOARES-LATOUR
Ingénieure ESPCI/ENSCM

Pour obtenir le grade de Docteur
(Arrêté du 7 août 2006)

Synthèse de microcapsules biosourcées pour des applications cosméto-textiles

O

Soutenue le 18 Décembre 2012

Devant le jury formé par :

M. P. CHAUMONT	Président
M. H. CRAMAIL	Rapporteur
M. A. DURAND	Rapporteur
Mme N. SINTES-ZYDOWICZ	Directrice de thèse
M. E. FLEURY	Directeur de thèse
M. J. BERNARD	Examinateur
M. S. CHAMBERT	Examinateur
Mme I. FEREIRA	Examinateur
M. F. GAUDIN	Invité

Je remercie tout d'abord Monsieur Philippe Cassagnau, directeur du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, IMP@Lyon 1, de m'y avoir accueilli afin de réaliser mes 3 années de thèse.

Je tiens en premier lieu à remercier ma directrice de thèse, Madame Nathalie Sintes-Zydowich, pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils au cours de ces trois années de thèse. Je remercie également Monsieur Etienne Fleury, co-directeur de cette thèse et Messieurs Julien Bernard et Stéphane Chambert pour avoir co-encadré cette thèse, et notamment pour leur disponibilité au quotidien, leur optimisme et leurs bons conseils. Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Stéphane Chambert de m'avoir accueilli et encadré au sein du Laboratoire de Chimie Organique de l'INSA afin d'y synthétiser les molécules modèles de cette thèse (merci également à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Organique pour les fameux gâteaux du vendredi !).
Je remercie également Madame Isabelle FEREIRA de m'avoir accueilli à l'IFTH afin d'y réaliser les imprégnations de microcapsules sur textile.

Je suis reconnaissante envers Messieurs Henri Cramail et Alain Durand, qui ont rapporté ce manuscrit, et envers Messieurs Julien Bernard et Stéphane Chambert et Madame Isabelle Fereira, qui ont pris le rôle d'examinateurs dans mon jury de thèse. Je remercie Monsieur Philippe Chaumont d'avoir présidé ce jury et d'avoir promu des discussions très intéressantes.

Je tiens à remercier l'ensemble des permanents du laboratoire et notamment : Olivier G., Agnès C., Flavien M., Florian D., Pierre A. et Thierry T. pour leur aide, leur soutien technique et les discussions scientifiques très utiles pour ces travaux de thèse. Je remercie également Cécile C., Fernande B. et Annick W. du service RMN pour leur aide et leur disponibilité. Je remercie également Nadia B. et Sylvie N. pour avoir géré à la perfection tous mes déplacements ainsi que pour leur aide dans les divers « dossiers administratifs ».

Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues doctorants, post-doctorants ou stagiaires en master et tout particulièrement au bureau 427 : Johan, Ruben, Perrine, Célia, Ludo, Ce-Guinto, et également à Fabien, Anthony, Marie-Claire, Mickael, Denis, Julien, Romina…

Je remercie tout particulièrement Laura, Marine, Sabine, Seb, Sofiane et Samir pour leur bonne humeur, les pauses thé/déjeuner, nos longues discussions, le fameux vide grenier à 35°C …. mais à l'ombre (merci Marine pour le parasol), le pique-nique entouré de moustiques, votre aide pour mon pot de thèse (et les fameux accras de Sabine…...) et tous ces bons moments passés ensemble. Je ne vous oublierai pas !

Enfin, un grand merci à mon mari Vianney de m'avoir soutenu, supporté et remotivé quand j'en avais bien besoin et à ma famille pour son soutien tout au long de ces trois années. Cette thèse vous est dédiée…

Index des abréviations

ATG	Analyse Thermogravimétrique
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée avec la Spectrométrie de Masse
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
MALDI-TOF	Spectromètre de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice et un analyseur à temps de vol
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
HLB	Balance Hydrophile/Lipophile
DAB	1,4 diaminobutane
CS	Chlorure de Succinyle
AMMVE	Copolymère Anhydride Maléique/Méthyle Vinyle Ether

Sommaire

Introduction……..……...1

Chapitre I - Rappels Bibliographiques.

I- Microencapsulation 6
I-1. Applications, avantages et classifications..... 6
I-2. Les techniques d'encapsulation 10
II- Microencapsulation par polycondensation interfaciale 17
II-1. Concepts généraux sur les émulsions 18
II-1.1 Stabilité des émulsions 18
II-1.3. Stabilisation des émulsions 21
II-2. Formation de l'émulsion 23
II-3. Polycondensation interfaciale..... 25
II-3.1. Formation de la membrane polymère..... 26
II-3.2. Influence des paramètres de formulation dans le cas de microcapsules polyamide. 31
II-3.2.1. Coefficient de partage 31
II-3.2.2. Réaction d'hydrolyse du chlorure d'acide 32
II-3.2.3. Concentration des monomères 33
II-4. Les caractéristiques des microcapsules : la morphologie..... 35
III- Les microcapsules biosourcées 38
III- 1. Microcapsules à base de polymères naturels 41
III- 1.1 – Microcapsules à base de polysaccharides. 41
III- 1.1.1 – Microcapsules à base de polysaccharides par dépôt couche par couche (Layer by layer (LbL)). 41
III- 1.1.2 – Microcapsules à base de polysaccharides par coacervation simple ou complexe. 44
III- 1.1.3 – Microcapsules à base de polysaccharides par procédés physiques : spray coating et spray drying. 45

III- 2.1.2 – Microcapsules à base de polymères synthétisés par polymérisation radicalaire. 46
III-1.2 – Microcapsules à base de polypeptides (ou protéines). 48
III- 1.2.1 – Microcapsules à base de polypeptides par dépôt couche par couche (Layer by layer (LbL)). 48
III- 1.2.2 – Microcapsules à base de polypeptides par coacervation simple ou complexe. . 50
III- 1.2.3 – Microcapsules à base de polypeptides par évaporation de solvant. 50
III- 2. Microcapsules biosourcées. 52
III-2.1. Microcapsules biosourcées à base de polymères préformés. 52
III- 2.1.1 – Microcapsules à base de polymères préformés par évaporation de solvant. 55
III- 2.1.2 – Microcapsules à base de polymères préformés par coacervation. 56
III-2.2. Les polymères synthétiques formés in situ : les polyamides. 58
III-2.2.1. Les polyamides biosourcés. 58
III-2.2.2. Microcapsules en polyamide biosourcé. 63

Chapitre II - Synthèses et Caractérisations de Modèles Polyamide.

Introduction 81
I- Synthèses et caractérisations chimiques de modèles oligomères 82
I-1. Synthèses des modèles oligomères PA 4, 4. 83
I-1.1. Synthèse du DP_3 extrémités CH_3 (DP_3-CH_3). 83
I-1.2. Synthèse du DP_3 extrémités COOH (DP_3-COOH). 84
I-1.3. Synthèse du DP_3 extrémités NH_2 (DP_3-NH_2) 85
I-1.4. Synthèse du DP_5 extrémités COOH (DP_5 – COOH). 85
I-1.5. Synthèse du DP_5 extrémités NH_2 (DP_5 -NH_2). 86
I-2. Caractérisations RMN des modèles oligomères PA 4, 4. 87
I-3. Caractérisations spectroscopie ESI des modèles oligomères PA 4, 4. 91
II- Caractérisations thermiques de modèles oligomères 95
II-1. Analyses thermogravimétriques des modèles oligomères. 95
II-2. Caractérisations thermiques DSC des modèles oligomères. 98
III- Synthèse et caractérisations chimiques d'un polyamide modèle en solution. 103
III-1. Caractérisation RMN du PA sol. 103

III-2. Caractérisations MALDI-TOF. 109
IV- Obtention et caractérisations de membranes modèles planes 116
IV-1. Structures chimiques des membranes polyamide modèle plan non lavées (PAintNL). 117
IV-1.1. Caractérisations de PAintNL par RMN ^{13}C. 117
IV-1.2. Caractérisations des membranes planes non lavées par MALDI-TOF. 122
IV-2. Structure chimique des membranes polyamide modèle plan lavées (PAintL). 130
IV-2.1. Caractérisations du PAintL par RMN ^{13}C. 130
IV-2.2. Caractérisations MALDI-TOF 134
V- Propriétés thermiques des modèles polyamide PAsol et PAint. 143
V-1. Analyses thermogravimétriques des modèles PAsol et PAintL 143
V-2. Caractérisations thermiques DSC des modèles PAsol et PAintL. 144
Conclusion 147
Bibliographie 148

Chapitre III - Synthèse de Microcapsules Polyamide par Polycondensation Interfaciale.

Introduction 151
I- L'émulsion. 153
I-1. Le tensioactif. 154
I-1.1. Détermination du HLB requis par l'huile de jojoba. 154
I-1.2. Choix du tensioactif 163
I-1.3. Caractéristiques physico-chimique du tensioactif. 166
I-1.3.1. Structure chimique du tensioactif. 166
I-1.3.2. Propriétés thermiques. 172
I-2. Préparation de l'émulsion. 174
I-2.1. Le montage expérimental. 175
I-2.2. Paramètres de procédé. 177
I-2.2.1 Rapport des phases. 177
I-2.2.2. Choix de la vitesse d'émulsification 178

I-2.4. Choix de la durée d'émulsification. 179
I-2.5. Influence de la température. 184
I-2.6. Paramètres de formulation. 185
I-2.6.1. Concentrations et rapport molaire des monomères. 186
I-2.6.2. Coefficient de partage du 1,4 diaminobutane. 186
II- Les microcapsules. 189
II-1. Synthèse des microcapsules en polyamide 4,4 189
II-2. Taille et de distribution de tailles. 190
II-3. Morphologie 193
II-4. Stabilité des microcapsules dans le temps. 197
II-4.1. Analyses de taille et de distribution de tailles. 197
II-4.2. Morphologie 198
III- Structure chimique de la membrane des microcapsules. 201
III-1. Caractérisation IR de la membrane des microcapsules. 201
III-2. Caractérisations RMN et MALDI-TOF de la membrane des microcapsules. 203
III-3. Caractérisation SEC de la membrane des microcapsules. 205
III-4. Propriétés thermiques (DSC, ATG). 207
IV- Ouverture : Synthèses de microcapsules 100% biosourcées. 211
IV-1. Tensioactif biosourcé. 211
IV-2. Microcapsules 100% biosourcées. 214
IV-2.1. Taille et morphologie. 214
IV-2.2. Structure chimique. 221
Conclusion 226
Bibliographie 227

Chapitre IV - Applications Textile des Microcapsules.

Introduction 232
I. Les microcapsules dans le domaine textile. Etat de l'art. 232
I-1.Propriétés des textiles 232
I-1.1. Fibres naturelles 232
I-1.2. Fibres artificielles 233
I-1.3. Fibres synthétiques 233

I-2. Développement de textiles intelligents. 234
II-1. Tests d'applications sans liant. 237
II-1.1. Applications sur nylon. 238
II-1.2. Application sur coton 239
II-2. Tests d'applications avec liants 240
II-2.1. Choix des agents liants 240
II-2.2. Applications sur nylon. 240
II-2.3. Applications sur coton. 243
III-1. Tests aux frottements sur nylon. 247
III-2. Tests aux frottements sur coton. 250
III-3. Tests au lavage sur nylon. 252
III-4. Tests au lavage sur coton. 255
Conclusion 258
Bibliographie 259

Conclusions Générales et Perspectives……..……261

Annexes

Introduction

Jusqu'à très récemment, les textiles et notamment les textiles pour l'habillement avaient comme principales fonctions la protection et/ou la décoration. Une évolution s'est produite ces dernières années avec l'apparition de textiles intelligents capables d'apporter des propriétés complémentaires telles que cosmétiques (dégagement de parfums, sensations hydratantes, apport de coloration…), anti-acariennes ou bien encore anti-UV. Ces propriétés sont en général obtenues via le dépôt d'un système sur les fibres textiles lors de la fabrication du tissu. Les systèmes sont donc optimisés pour résister aux différentes étapes de la fabrication du textile et également aux multiples nettoyages lors de la vie du produit. Dans de nombreux cas, la propriété est obtenue par la diffusion de molécules actives contenues dans des microcapsules. De telles microcapsules ont été développées par la société EURACLI, partenaire de ce projet, qui les fabrique à l'échelle industrielle via un procédé de macroémulsion utilisant la réaction de polyaddition mélamine / formaldéhyde qui forme une membrane réticulée dense, répondant au cahier des charges. Néanmoins, on note avec ce procédé optimisé la présence de formaldéhyde résiduel libre dans la suspension aqueuse de microcapsules, à des teneurs qui sont inférieures à 0,05% mais qui peuvent poser un problème majeur notamment dans le cas des cosméto-textiles. En effet, même si l'Annexe VI de la Direction du Conseil n°76/768/CEE autorise dans les produits cosmétiques des concentrations inférieures à 0,2 % avec l'étiquetage « contient du formaldéhyde » et inférieures à 0,05% sans étiquetage, le formaldéhyde est aujourd'hui classé par la réglementation européenne sur les produits chimiques (REACH) comme un produit cancérogène de catégorie 3. Il est donc fort probable que la procédure européenne REACH conduise à terme à un abaissement des concentrations de formaldéhyde admises voire à l'interdiction de ce produit.

Dans ce contexte et afin de se placer dans une optique de développement durable, l'objectif de ce travail, financé par la région Rhône-Alpes et auquel ont collaboré la société EURACLI et l'IFTH, est de préparer des microcapsules, de taille inférieure à 5 µm, qui ne contiennent pas de sous-produits nocifs et qui soient élaborées selon un procédé respectueux de l'environnement mettant en œuvre des monomères biosourcés.

Ces nouvelles contraintes associées à un cahier des charges imposant que les microcapsules soient résistantes à des pressions et des températures, respectivement de 1 bar et 150°C, ont conduit à choisir d'étudier la préparation de microcapsules de type polyamide via un procédé de microencapsulation par polycondensation interfaciale. En effet, d'une part les polyamides du fait de la présence de liaisons hydrogène sont connus pour posséder de bonnes résistances mécaniques et de hautes températures de fusion et, d'autre part, des

microcapsules ont déjà été obtenues *in situ* par polycondensation interfaciale entre une diamine et un dichlorure d'acide.

Étant donné la rareté des diamines biosourcées, notre choix s'est porté sur le 1,4 diaminobutane, le dichlorure d'acide étant le chlorure de succinyle. Ces deux monomères étant issus de l'acide succinique, ce choix nous permet aussi d'inscrire nos travaux dans le cadre de la valorisation d'une grande plateforme de la chimie verte en cours de développement. De plus, ces monomères n'ont jamais été utilisés à notre connaissance pour de telles applications. En outre, la polycondensation interfaciale du 1,4 diaminobutane et du chlorure de succinyle permet la formation de polyamide 4, 4 dont les caractéristiques et propriétés n'ont été que très peu étudiées jusqu'à ce jour. Enfin, dans la perspective de réaliser des cosméto-textiles, nous avons choisi d'encapsuler une huile hydratante : l'huile de jojoba.

Ce manuscrit de thèse sera organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre sera une partie bibliographique décrivant rapidement les différentes techniques de microencapsulation et détaillant ensuite la technique de polycondensation interfaciale en macroémulsion pour faire notamment ressortir en quoi les paramètres procédé influencent les caractéristiques finales des microcapsules : morphologie, taille, distribution de tailles, nature de la membrane. Ce chapitre se terminera par la présentation des microcapsules biosourcées déjà décrites dans la littérature et qui sont formées soit à partir de polymères naturels soit à partir de polymères et/ou monomères biosourcées.

Dans le deuxième chapitre, nous tenterons de décrire l'influence de la structure chimique des polyamides 4, 4 sur ses propriétés thermiques et l'influence du procédé sur ses caractéristiques structurales. Pour cela, nous décrirons la synthèse d'oligomères « modèle » de tailles et fonctionnalités contrôlées et la préparation de polyamides 4, 4 en polycondensation homogènes ou interfaciale, ce dernier procédé étant censé se rapprocher le plus des phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'interface des gouttelettes d'huile en macroémulsion.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'optimisation des conditions opératoires pour la formation des microcapsules et la caractérisation des microcapsules obtenues. Plus particulièrement, nous considérerons l'influence des paramètres de procédé et de formulation sur la stabilité, la taille et la distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion, puis sur la taille et la distribution de taille des microcapsules. Le chlorure de succinyle étant hydrolysable pendant la phase d'émulsification, nous nous attèlerons à trouver un compromis entre son hydrolyse et la durée d'émulsification. Nous étudierons ensuite la morphologie des microcapsules obtenues et leur stabilité dans le temps. Enfin, nous déterminerons la structure chimique de la membrane polyamide 4, 4, en nous appuyant sur les résultats de l'approche « modèle » décrite dans le chapitre précédent.

Après un bref état de l'art sur les textiles intelligents, le quatrième chapitre présentera les résultats de l'application des microcapsules sur textiles en vue de l'application cosmétotextile visée. Nous étudierons tout d'abord la résistance des microcapsules au procédé de foulardage et au traitement thermique subi lors de l'application et de la fixation des microcapsules sur textile. Nous testerons ensuite différents liants et effectuerons enfin des tests de tenue aux frottements et au lavage en machine.

– Chapitre 1 –

Rappels Bibliographiques

I- Microencapsulation 6
I-1. Applications, avantages et classifications..... 6
I-2. Les techniques d'encapsulation 10
II- Microencapsulation par polycondensation interfaciale 17
II-1. Concepts généraux sur les émulsions 18
II-1.1 Stabilité des émulsions 18
II-1.3. Stabilisation des émulsions 21
II-2. Formation de l'émulsion 23
II-3. Polycondensation interfaciale..... 25
II-3.1. Formation de la membrane polymère..... 26
II-3.2. Influence des paramètres de formulation dans le cas de microcapsules polyamide. 31
II-3.2.1. Coefficient de partage 31
II-3.2.2. Réaction d'hydrolyse du chlorure d'acide 32
II-3.2.3. Concentration des monomères 33
II-4. Les caractéristiques des microcapsules : la morphologie..... 35
III- Les microcapsules biosourcées 38
III- 1. Microcapsules à base de polymères naturels 41
III- 1.1 – Microcapsules à base de polysaccharides. 41
III- 1.1.1 – Microcapsules à base de polysaccharides par dépôt couche par couche (Layer by layer (LbL)). 41
III- 1.1.2 – Microcapsules à base de polysaccharides par coacervation simple ou complexe. 44
III- 1.1.3 – Microcapsules à base de polysaccharides par procédés physiques : spray coating et spray drying. 45
III- 2.1.2 – Microcapsules à base de polymères synthétisés par polymérisation radicalaire. 46
III-1.2 – Microcapsules à base de polypeptides (ou protéines). 48
III- 1.2.1 – Microcapsules à base de polypeptides par dépôt couche par couche (Layer by layer (LbL)). 48
III- 1.2.2 – Microcapsules à base de polypeptides par coacervation simple ou complexe. . 50
III- 1.2.3 – Microcapsules à base de polypeptides par évaporation de solvant. 50
III- 2. Microcapsules biosourcées. 52
III-2.1. Microcapsules biosourcées à base de polymères préformés. 52

III- 2.1.1 – Microcapsules à base de polymères préformés par évaporation de solvant. 55
III- 2.1.2 – Microcapsules à base de polymères préformés par coacervation. 56
III-2.2. Les polymères synthétiques formés in situ : les polyamides. 58
III-2.2.1. Les polyamides biosourcés. 58
III-2.2.2. Microcapsules en polyamide biosourcé. 63

I- Microencapsulation

L'encapsulation est une technique permettant l'inclusion de substances solides, liquides ou gazeuses au sein d'un matériau support [1]. Elle conduit à la formation de particules.

Ce procédé fait son apparition au début des années 1950 dans l'industrie alimentaire : Griffin brevette un procédé pour la préparation d'huiles sous forme de solides [2]. En 1955, Green et Schleicher [3] préparent des capsules sensibles à la pression pour la fabrication du papier autocopieur sans carbone par coacervation complexe entre la gélatine et la gomme arabique. Ils sont aujourd'hui considérés comme les pionniers de la microencapsulation grâce à ces travaux.

I-1. Applications, avantages et classifications.

De nos jours, cette technique est utilisée dans de nombreuses applications industrielles et dans des domaines très variés tels que l'agroalimentaire [4], la cosmétique [5], la pharmacie [6], l'industrie du textile [7, 8]….. Elle demeure une méthode de choix relative à la protection d'un principe actif du milieu extérieur ou la protection du milieu extérieur vis-à-vis du matériau encapsulé. Dans l'agrochimie par exemple, elle permet une manipulation simplifiée de produits toxiques (pesticides, fongicides…).

L'encapsulation se présente donc comme une alternative intéressante pour

- la protection et la stabilisation d'un principe actif (oxygène, lumière, humidité…),
- la manipulation de produits toxiques ou nocifs,
- la manipulation simplifiée de liquides visqueux,
- la prévention de l'interaction des différents constituants d'un mélange,
- le masquage d'odeur ou de goût désagréables,
- la diminution du taux de sublimation de produits chimiques,
- le contrôle de profil de libération de principes actifs
- la vectorisation de médicaments

La classification des particules se fait généralement en fonction de leur taille. Une microparticule est, d'après Richard et Benoît [9], une particule dont le diamètre est compris entre 1 µm et 1000 µm alors que Thies [10] donne plutôt une taille comprise entre 1 µm et 500 µm. Les particules ayant une taille inférieure à 1 µm sont appelées nanoparticules [11].

Comme défini ci-dessous, il existe deux sortes de particules selon leur morphologie : les capsules et les sphères (figures 1 et 2).

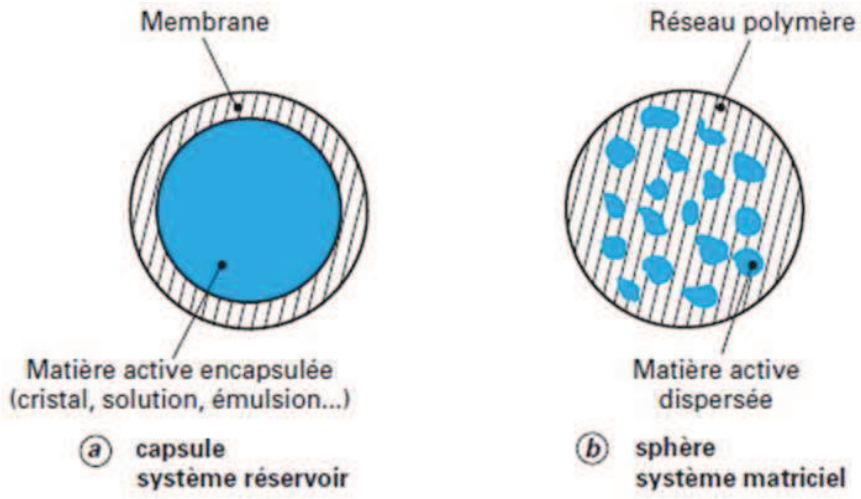


Figure 1 – Schéma représentant la morphologie des particules [12].

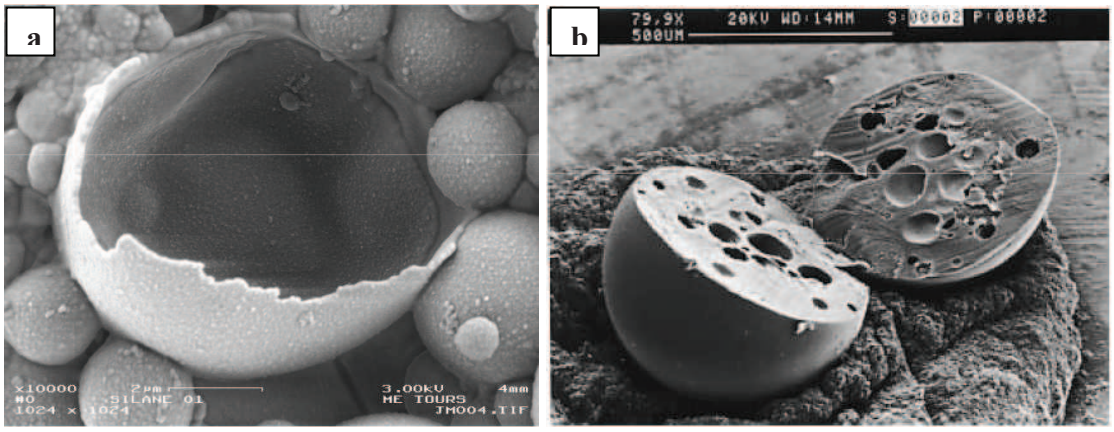


Figure 2 – Images MEB de microcapsules (a) et de microsphères (b) [12, 13]

Les capsules se distinguent par la présence d'une membrane polymère qui enrobe le principe actif. Les sphères, quant à elles, contiennent le principe actif dispersé plus ou moins finement dans une matrice.

En dehors des sphères et des capsules il existe une autre morphologie correspond aux vésicules de type liposomes (vésicules sphériques constituées de bicouches

phospholipidiques) et polymersomes (auto-organisation de copolymères à bloc amphiphiles). Nous ne nous intéresserons qu'aux particules.

Une particule se caractérise par sa taille et sa distribution de taille, sa forme, sa porosité, ses propriétés mécaniques et thermiques, sa tension de surface, sa mouillabilité, son potentiel zêta, son degré de gonflement de la surface [14, 15]….

Les propriétés dépendent du procédé d'encapsulation. Nous reviendrons sur l'influence de ces différents paramètres un peu plus loin.

Les principaux paramètres gouvernant les propriétés de ces systèmes sont :

- les paramètres du milieu extérieur : la température [16], le pH [17, 18], l'humidité,….
- les paramètres intrinsèques à la phase encapsulée : la solubilité, la température d'ébullition et de fusion
- les paramètres intrinsèques à la membrane (ou matrice) : la structure chimique du polymère, sa masse molaire [19] et sa cristallinité ainsi que l'épaisseur et la porosité de la membrane [20].

D'autre part, selon le procédé d'encapsulation et la morphologie de la particule, le taux d'encapsulation varie entre 20 et 35% pour les sphères et peut être supérieure à 85% dans le cas de capsules [21, 22].
Le taux d'encapsulation (loading) est défini comme ci-dessous :

$$L(\%) = \frac{m_{\text{principe actif encapsulé}}}{m_{\text{particule}}} \qquad (1.1)$$

En fonction de leur application, il est possible de classer les particules en deux catégories : les systèmes à libération provoquée et les systèmes à libération contrôlée et prolongée (figure 3).

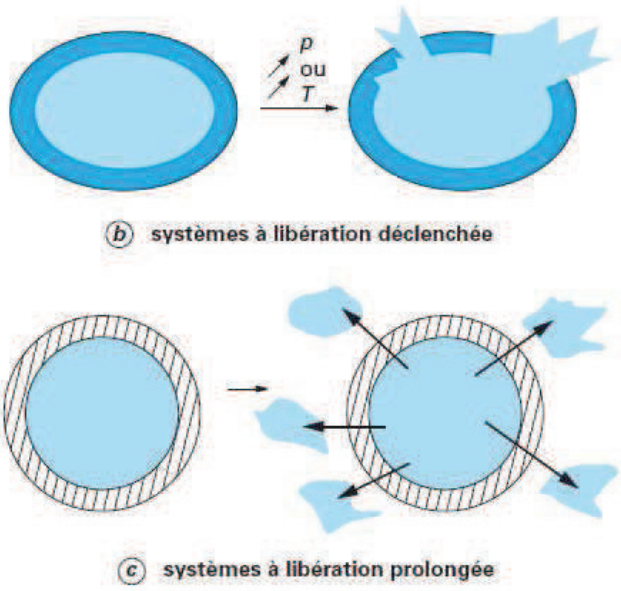


Figure 3 – Schéma des deux différents types de libération pour les microparticules [12]

→ **Les systèmes à libération provoquée** : ce sont généralement des capsules dont le contenu est libéré brutalement par rupture de la membrane ayant une faible perméabilité. La rupture est déclenchée par une variation de température, de pH, une dégradation enzymatique de la membrane ou une pression mécanique ou osmotique [23].

→ **Les systèmes à libération contrôlée et prolongée**, dans lesquels le principe actif est libéré par diffusion à travers la membrane en suivant les lois de Fick. Dans ce cas-là, la matrice ou la membrane est perméable [24] ou elle se dégrade, se dissout au cours du temps [25, 26] (érosion, gonflement).

Les profils de libération peuvent être très différents selon les caractéristiques de la particule telles que la morphologie (capsule ou sphère), la taille, la structure et l'épaisseur de la membrane ou de la matrice, la localisation du principe actif. Ils dépendent aussi du milieu environnant.

La figure 4 donne les allures générales des modes de relarguage dans l'eau pour les systèmes à libération prolongée. Ceux –ci sont avant tout gouvernés par les caractéristiques physico-chimiques du système : type de polymère utilisé et processus de fabrication.
Ainsi, les profils de libération par diffusion passive à travers la membrane ou la matrice polymère (loi de Fick) peuvent être différents.

Pour les capsules, on peut obtenir des cinétiques de libération d'ordre 0 ou d'ordre 1 (profils A et D de la figure 8) selon la solubilité du principe actif dans l'eau. La cinétique d'ordre 0 peut être modifiée au tout début de la libération :

- soit par un effet de « burst » qui, à cause de la présence de principe actif dans la membrane, augmente la vitesse de libération aux temps courts (profil B)
- soit par un temps de latence correspondant au temps nécessaire pour que le principe actif diffuse à travers la membrane avant d'atteindre le milieu extérieur (profil C).

Pour les microsphères, la cinétique de diffusion du principe actif à travers la matrice obéit à la loi d'Higuchi (profil E). Il montre, en utilisant le modèle planaire sous sa forme simplifiée, que la quantité de principe actif libéré est directement proportionnelle à la racine carrée du temps.

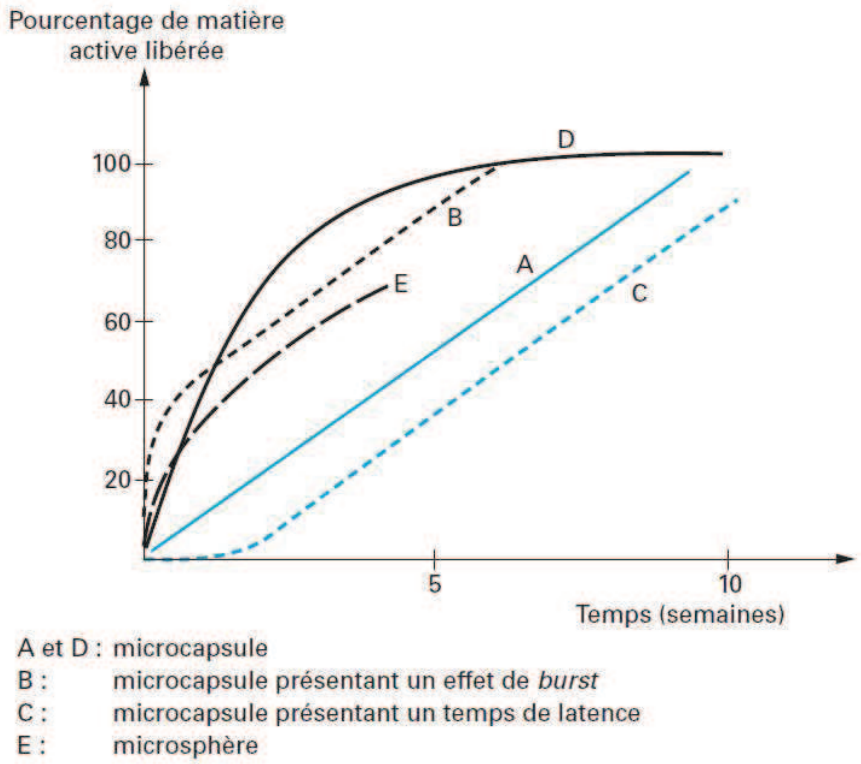


Figure 4 – Profils de libération obtenus à partir de différents types de particules.

I-2. Les techniques d'encapsulation [12]

A partir de ce paragraphe, nous ne nous intéresserons plus qu'aux microparticules.

Il existe de nombreuses techniques permettant la microencapsulation. A chaque technique correspondent un domaine de taille et un taux d'encapsulation (voir figure 5). Elle conditionne aussi la morphologie (microcapsule ou microsphère) et donc la libération du principe actif. Il est donc important de choisir avec précaution la technique d'encapsulation en fonction du cahier des charges.

Les procédés d'encapsulation sont classiquement regroupés en trois familles :
- les procédés physiques
- les procédés physico-chimiques
- les procédés chimiques

a) Procédés physiques

→ **Nébulisation-séchage (spray drying)** : Cette technique permet d'obtenir des particules sèches à partir d'une formulation liquide contenant le principe actif [27, 28]. La solution est nébulisée dans un flux d'air à co ou contre courant et à température fixe afin de sécher l'aérosol et d'obtenir des microparticules solides en bas de la chambre de nébullisation. Les tailles des microparticules obtenues sont généralement comprises entre 1 et 50µm. Ce procédé est couramment utilisé dans le domaine pharmaceutique et agroalimentaire[29]. Il implique cependant qu'une partie importante de la matière active se trouve à la surface des particules. Elle subira donc une libération immédiate et ne sera pas protégée du ou des milieux extérieurs avec lesquelles elle sera en contact. Cette technique ne convient donc pas aux applications visant un masquage de goût ou une stabilisation vis-à-vis de l'oxydation [12].

→ **Enrobage en lit fluidisé (spray coating)** : Ce procédé est le plus ancien des procédés. Il permet l'enrobage de principes actifs constitués de particules solides (granulés, cristaux) [30, 31]. La poudre de particules est initialement fluidisée, puis le matériau enrobant est pulvérisé sur ces particules et le film d'enrobage obtenu ensuite séché. Cependant, ce procédé nécessite des particules solides ayant une distribution granulométrique assez étroite pour obtenir des enrobages homogènes et d'épaisseur contrôlée. De plus, cette technique n'est pas adaptée à l'enrobage de particules dont la taille est inférieure à 100µm à cause de phénomènes d'agrégation au cours du procédé. L'épaisseur des films d'enrobage est généralement comprise entre quelques micromètres et 20µm [12].

→ **Gélification ou Congélation de gouttes (Prilling)** : La gélification de goutte est réalisée à partir d'une solution, dispersion ou émulsion de principe actif dans une solution aqueuse de polymères. Ces polymères doivent être capables de former des gels par changement d'un paramètre physique (température) ou chimique (concentration ionique, pH, présence d'un composé induisant la précipitation…).

La congélation de gouttes consiste en la solubilisation ou la dispersion du principe actif dans un matériau enrobant à l'état fondu [32].
Pour ces deux techniques, les gouttes sont formées au travers d'une buse vibrante et sont recueillies dans un milieu permettant la gélification ou la solidification du matériau enrobant. Les polymères utilisés sont généralement de l'alginate, du chitosan ou de l'agarose pour la gélification et des cires de pétrole, animales ou végétales pour la congélation [33]. Les principaux inconvénients de ces deux méthodes sont qu'elles aboutissent à des particules de faible densité, que la gamme de taille accessible est limitée à des valeurs comprises entre 200µm et 800 µm et que le taux d'encapsulation est faible (entre 10% et 30% en masse). Cependant elles permettent une distribution granulométrique très étroite.

b) Procédés physico-chimiques

→ Procédés basés sur la technologie des fluides supercritiques

Il en existe trois : le RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), le ASES (Aerosol Solvent Extraction System), et le procédé de séparation de phase.

Ces procédés s'appuient sur l'utilisation du CO_2 supercritique avantageux de par son bas point critique, sa non-toxicité et sa non-inflammabilité. Il permet donc un procédé propre et respectueux de l'environnement. Cependant, l'application reste limitée du fait de la faible solubilité de la plupart des polymères et principes actifs dans le CO_2 supercritique. Nous ne détaillerons pas les différents procédés [34, 35].

→ Séparations de phases : coacervation simple ou complexe : la coacervation correspond à un phénomène de désolvatation de macromolécules, conduisant à une séparation de phases au sein d'une solution. On obtient ainsi : le *coacervat* (phase riche en polymère et pauvre en solvant) et le *surnageant* (phase riche en solvant et pauvre en polymère).

La coacervation simple est basée sur la désolvatation d'un seul polymère due à une variation de température ou à l'addition d'un non-solvant, d'un électrolyte ou d'un second polymère incompatible. Ceci résulte ainsi en l'augmentation des interactions polymère-polymère au détriment des interactions polymère-solvant provoquant ainsi la désolvatation du polymère. Elle peut être réalisée en milieu aqueux [36] ou organique [37]. Le principe actif est introduit dans la phase dispersée. Elle permet donc d'encapsuler des produits hydrosolubles et lyposolubles.

La coacervation complexe est quant à elle basée sur la désolvatation de deux polyélectrolytes hydrosolubles portant des charges opposées. Elle est induite par une modification de pH dans le but d'équilibrer les charges des deux polymères qui viennent alors s'adsorber à la surface des gouttes contenant le principe actif. Les polyélectrolytes utilisés sont généralement la gélatine (chargée positivement) et la gomme arabique [38] ou les alginates [39] ou les carraghénanes [40] (chargés négativement)….
Cette technique permet des taux d'encapsulation élevés et l'utilisation de peu ou pas de solvant organique. Cependant, le choix des matériaux est limité et restreint aux couples de polyélectrolytes de charges opposées et seuls les principes actifs lyposolubles peuvent être encapsulés.

→ **Emulsion-évaporation de solvants** : Ce procédé implique l'évaporation du solvant organique de la phase dispersée d'une émulsion sous agitation. Le polymère est solubilisé dans un solvant organique volatil (chloroforme, dichlorométhane ou mélange des deux) et le principe actif à encapsuler est dissous ou dispersé dans cette même phase (phase dispersée). La phase dispersée est ensuite émulsionnée dans une phase externe (non solvant du polymère, généralement de l'eau) contenant un tensioactif permettant l'obtention d'une émulsion. Lorsque l'émulsion est stabilisée, le solvant organique diffuse vers la phase continue pour s'évaporer. Ceci provoque alors la précipitation du polymère et la formation de microsphères. Les inconvénients de cette technique sont qu'elle nécessite l'utilisation de solvants organiques laissant des traces non négligeables dans les microsphères obtenues [12, 41].

→ **Gélification thermique (hot melt)** : Ce procédé consiste en la formation d'une émulsion à partir du mélange matériau d'enrobage à l'état fondu et principe actif, dans un liquide de polarité contraire. La solidification des particules est obtenue par un brusque refroidissement de l'émulsion. Les substances à encapsuler qui sont souvent des protéines, ou des enzymes, sont dispersées dans un matériau d'enrobage à l'état fondu tel que de la cire de carnauba ou de l'alcool cétylique [9].

Cette technique est intéressante pour l'encapsulation de matière fragile comme les cellules vivantes car l'encapsulation se déroule à des températures assez proches de la température ambiante. Cependant, cet avantage peut devenir un inconvénient lorsque ce procédé est mis en œuvre avec des lipides. En effet, lors du refroidissement, des formes

cristallines peuvent se former et modifier les caractéristiques physiques (point de fusion, cinétique de libération…) des microsphères obtenues.

→ **Layer by layer (LbL)** : Il s'agit d'une technique d'autoassemblage de polymères de charge opposée pour former les membranes. Elle consiste à adsorber par alternance des polyélectrolytes chargés positivement et négativement sur des particules minérales ou organiques qui constituent le cœur de la particule. Le coeur peut être de la calcite, du latex, de la silice…[42-44]. Selon sa nature, la taille du coeur peut varier de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Après destruction du cœur dans un milieu adapté, on dispose alors de nano- ou de microcapsules creuses. Pour encapsuler un produit, on le mélange avec le matériau du coeur ou on le laisse s'adsorber dans le cœur avant d'engager les dépôts successifs de polyélectrolytes de charge opposée.
Le dépôt de couche de polyélectrolyte peut ne pas se limiter à une seule couche de chaque polymère chargé. On peut effectuer des dépôts successifs de plusieurs couches. Cela augmente bien entendu la taille finale de la microcapsule.

d) Procédés chimiques

Les procédés chimiques reposent sur l'utilisation d'unités monomères qui réagissent ensemble afin de synthétiser *in situ* le matériau enrobant.

→ **Polymérisation radicalaire** : Il existe 4 procédés pour ce type de polymérisation : la polymérisation en suspension, en émulsion, par précipitation et en dispersion [45-48]. Les différences entre ces procédés résident essentiellement dans la solubilité du monomère et de l'amorceur dans le milieu de polymérisation. Ces procédés se déroulent généralement en deux étapes : la nucléation et la croissance [49]. Les tailles des particules obtenues, généralement de type matriciel (sphère), sont comprises entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres. La taille et la distribution de taille dépendent de la vitesse d'agitation pour la polymérisation en suspension et en émulsion (formation d'une émulsion), de la concentration en monomère et en amorceur, de la concentration en tensioactif et de la température.
Les conditions de productions industrielles actuelles ne permettent pas une compatibilité avec les agréments pharmaceutiques.

→ **Polymérisation interfaciale** : Cette technique permet la formation in situ du polymère à la surface des gouttelettes de l'émulsion.

Il existe deux méthodes de polymérisation : la polymérisation anionique [50, 51] et la polycondensation/polyaddition.

Pour former des capsules par polymérisation anionique interfaciale en émulsion, il existe deux techniques: les monomères peuvent être introduits dans la phase organique d'une émulsion inverse (eau dans huile) dont les gouttelettes contiennent le principe actif hydrosoluble ou bien, la phase organique (solution éthanolique de monomères + huile contenant le principe actif) est émulsionnée dans une phase aqueuse contenant le tensioactif. Dans les deux cas, les monomères diffusent vers les interfaces et polymérisent par polymérisation anionique au contact de la phase aqueuse pour former la membrane de polyalkylcyanoacrylate [52, 53]. Les capsules formées trouvent leurs applications dans le domaine médical pour le traitement de cancers par exemple [54].

La synthèse de microparticules par polycondensation interfaciale se fait à partir d'une émulsion directe (huile dans eau : H/E), inverse (eau dans huile E/H) ou même d'une émulsion huile dans huile (H/H) [55], permettant l'encapsulation de substances hydrophiles ou hydrophobes. La réaction chimique se déroule à l'interface entre deux liquides non miscibles contenant chacun un monomère réactif.

La morphologie des particules obtenues dépend de la solubilité des oligomères dans la gouttelette :

- si les oligomères sont solubles dans la gouttelette, ils vont croître et donner naissance à un système matriciel gonflé par le solvant conduisant à la formation de microsphères.

- si les oligomères sont insolubles dans la gouttelette, le polymère précipite à l'interface et forme une membrane autour de la gouttelette, conduisant à la formation de microcapsules. Ce procédé permet la formation *in situ* de la membrane d'une particule à cœur organique ou aqueux [56, 57].

Les avantages de la polycondensation interfaciale résident dans sa grande variabilité. En effet, selon le procédé d'émulsification utilisé, elle permet l'obtention de microparticules dans une large gamme de taille (entre quelques dizaines de nanomètres [58] et quelques millimètres [59, 60]). Il est également possible de faire varier la structure chimique de la membrane en utilisant des monomères de structure chimique différente : monomères aromatiques [61, 62], semi-aromatiques, aliphatiques linéaires ou cycliques [63, 64]… Ainsi,

la membrane peut être formée à partir de polyamides, de polyuréthanes, de polyurées, de polyesters…[65-79].
D'autre part, il est aussi possible de jouer sur la fonctionnalité des monomères, la membrane polymère obtenue peut ainsi avoir les propriétés d'un thermoplastique (monomères bifonctionnels) [80] ou d'un thermodur (monomères trifonctionnels) [57, 81].

Les principaux inconvénients de cette technique sont liés aux possibilités de réaction secondaire entre les monomères utilisés pour la formation de la membrane et le principe actif si celui comporte des fonctions réactives, ou avec le tensioactif.

Ainsi, certain chercheurs ont utilisé à la click-chemistry pour synthétiser la membrane des micro et nanocapsules [82] [83]. Cette technique de polymérisation est énergétiquement très favorable, rapide et spécifique entre les deux monomères permettant un bon rendement.

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes techniques d'encapsulation en indiquant pour chacune, les tailles et distribution de tailles obtenues, le taux d'encapsulation ainsi que le type de libération.

Procédés	Domaine de tailles typiques (µm)	Distribution granulométrique	Morphologie	Taux d'encapsulation (%)	Type de libération
Polymérisation en milieu dispersé (émulsion, miniémulsion, microsuspension...) par voie radicalaire ou anionique	0,1 à 15	Étroite	Microsphère	< 50	Libération prolongée par diffusion à travers la membrane ou la matrice Libération déclenchée (effet de pH, déshydratation, effet mécanique, dissolution, attaque enzymatique)
Polycondensation interfaciale	0,5 à 50	+/– large (1)	Microcapsule	< 80	
Polyaddition interfaciale	0,2 à 5	+/– large (1)	Microcapsule	< 80	
Nébulisation/séchage (*spray-drying*)	1 à 50	large	Microsphère	< 40	
Coacervation complexe	5 à 200	+/– large (1)	Microcapsule	70 à 90	
Coacervation simple	20 à 200	+/– large (1)	Microsphère Microcapsule	< 60	Libération prolongée
Émulsion - extraction de solvant (avec ou sans évaporation)	0,5 à 200	+/– large (1)	Microsphère	< 25	
Gélification thermique d'émulsions (ou *hot melt*)	10 à 100	+/– large (1)	Microsphère	< 20	
Extrusion/sphéronisation	> 200	Étroite	Microsphère	< 50	
Enrobage en lit fluidisé (*spray-coating*)	> 100	Étroite	Microcapsule	60 à 90	Libération déclenchée par effet thermique ou effet de pH
Gélification ou congélation de goutte (*prilling*)	> 200	Étroite	Microsphère	< 30	

(1) La largeur de distribution dépend du procédé d'émulsification ou de dispersion mis en œuvre.

Figure 5 – Caractéristiques physico-chimiques des microcapsules obtenues par les principaux procédés industriels de microencapsulation [12].

Ainsi, selon le cahier des charges, il est intéressant de se reporter à ce tableau afin de choisir la technique la plus adaptée.

Dans la partie suivante, nous nous intéresserons plus particulièrement à la polymérisation interfaciale permettant l'encapsulation de principes actifs hydro et liposolubles via la formation d'une membrane polymère *in situ*. Grâce à cette technique, nous verrons qu'en jouant sur les paramètres de formulation, il est possible de modifier assez facilement la morphologie des capsules ainsi que leurs propriétés. Comme cette technique dépend fortement de l'étape de formation de l'émulsion, nous nous intéresserons tout d'abord à la problématique de formation d'une émulsion stable.

II- Microencapsulation par polycondensation interfaciale

La formation de capsules par polycondensation interfaciale se fait en trois étapes :

- la formation de l'émulsion : c'est une étape capitale car elle influence autant la taille finale que la distribution de taille des microcapsules formées [1, 9].

- la formation de la membrane primaire autour des gouttes par réaction des monomères à l'interface (figure 7).

- la croissance de la membrane jusqu'à obtention de la membrane finale : étape de maturation qui est permise par diffusion des monomères.

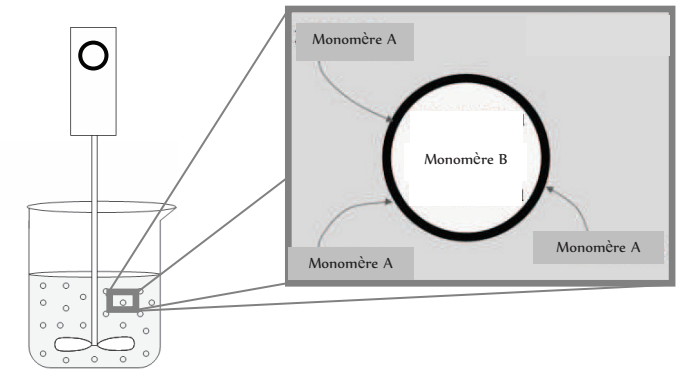


Figure 6 - Schéma de principe de la formulation de microcapsules par polycondensation interfaciale.

Généralement, dans les systèmes classiques h/E et E/H, c'est le monomère hydrophile qui diffuse vers la phase organique.

Afin d´obtenir des microcapsules monodisperses (permettant une certaine homogénéité des propriétés), il est important de créer une émulsion stable, cette dernière dépendant de plusieurs paramètres définis ci-dessous.

Dans un souci de clarté, nous appellerons polycondensation interfaciale toutes les réactions de polymérisation par étape (polycondensation et polyaddition).

II-1. Concepts généraux sur les émulsions

Une émulsion est le mélange de deux fluides non miscibles. L'une des phases est dite continue et l'autre phase est dispersée dans la première sous forme de gouttelettes. Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse. On parle d'émulsion directe lorsque la phase dispersée est la phase huileuse (H/E ou O/W pour oil in water). Dans le cas contraire on parle d'émulsion inverse (E/H ou W/O pour water in oil). On peut également trouver des émulsions multiples (H/E/H ou E/H/E, O/W/O ou W/O/W) ou des émulsions d'huile dans huile (H/H ou O/O) [55]. Selon la taille des particules qui les composent, les émulsions peuvent être classées en macroémulsion (taille goutte supérieure à 1µm), microémulsion (émulsion stable termodynamiquement, quelques dizaines de nanomètres), miniémulsion et nanoémulsion (taille inférieure à 1µm). Nous ne nous intéresserons ici qu'aux macroémulsions que nous nommerons désormais émulsions.

Les émulsions sont formées par apport d'énergie, correspondant à l'énergie nécessaire pour créer une aire interfaciale plus grande. Par conséquent ces systèmes ne sont pas thermodynamiquement stables. En effet, les émulsions sont confrontées à plus ou moins long terme, à des phénomènes de déstabilisation réversibles ou non, afin de tendre vers le minimum d'énergie libre du système : la séparation de phase. Ainsi, pour réaliser des systèmes stables, il faut comprendre les forces mises en jeu dans ces systèmes complexes.

II-1.1 Stabilité des émulsions

Les émulsions sont soumises à des forces répulsives et attractives qui tendent à stabiliser ou à déstabiliser le système. On trouve ainsi :

- les **forces attractives de Van der Waals**, qui représentent les interactions moléculaires électriques de faible intensité d'origine dipolaire. Elles ont plusieurs origines : les interactions de Keesom (ou effets d'orientation), les interactions de Debye (ou effet d'induction), les interactions de London (ou effet de dispersion) : elles s'exercent entre dipôles induits et sont présentes dans tous les systèmes.
- les **forces attractives de déplétion**. Ce phénomène de déplétion s'applique à une population de gouttes de rayon R et est induit par une population beaucoup plus importante de gouttes de rayon r ($r<R$). Les petites gouttes exercent une pression osmotique sur les plus grosses. Lorsque les gouttes s'approchent à une distance inférieure ou égale à 2r, une zone de volume exclu est créée. Les petites gouttes ne peuvent alors plus pénétrer cette zone. La pression osmotique créée par ces petites gouttes n'est donc plus isotrope et agit sur l'extérieur des gouttes de rayon R, provoquant ainsi une attraction entre les plus grosses gouttes.

Dans le cas où un tensioactif est adsorbé aux interfaces des gouttes, il peut y avoir des répulsions électrostatiques et des répulsions stériques dépendant de la charge et de la taille du tensioactif choisi.

La stabilité d'un système colloïdal dépend donc de la valeur relative des forces en présence.

II-1.2 Instabilités des émulsions

Les modes de destabilisation des émulsions peuvent être classés en deux mécanismes majeurs :
- des phénomènes migratoires par lesquels la différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée entraîne une séparation de phase gravitationnelle. C'est ce qui se passe lors du crémage où la phase dispersée, moins dense que la phase continue, migre vers le haut. Pour la sédimentation, la phase dispersée, plus dense que la phase continue migre vers le bas.
- des phénomènes d'augmentation de tailles réversibles dans le cas de la floculation et irréversibles dans le cas de la coalescence.

- La floculation est un phénomène réversible de formation d'agglomérats généré par les forces d'attraction entre les gouttes.

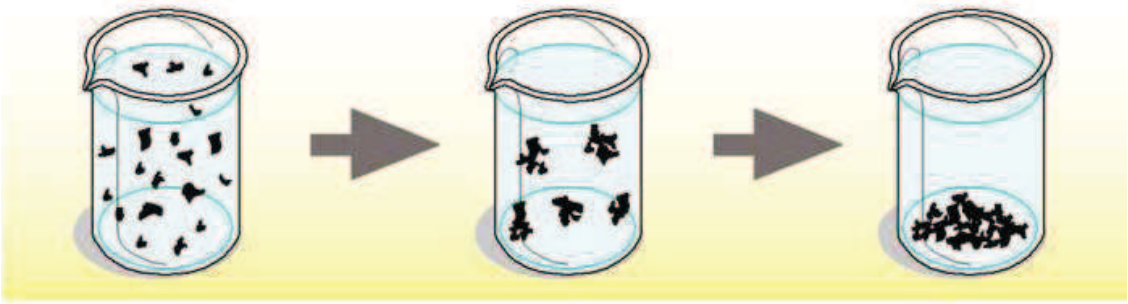


Figure 7 – Illustration du phénomène de floculation [84].

- La coalescence : lorsque deux gouttes sont proches, le film de phase continue les séparant est drainé et les interfaces s'aplatissent localement. Lorsque l'épaisseur critique h_c de ce film est atteinte, un mode d'instabilité des interfaces, pouvant être d'origine mécanique ou thermique, permet la formation d'un canal entre les gouttes mettant ainsi en communication leurs contenus. Ce trou s'agrandit jusqu'à fusion complète et formation d'un seul objet de volume plus grand (figure 9 et 10).

Le phénomène de coalescence est un phénomène irréversible.

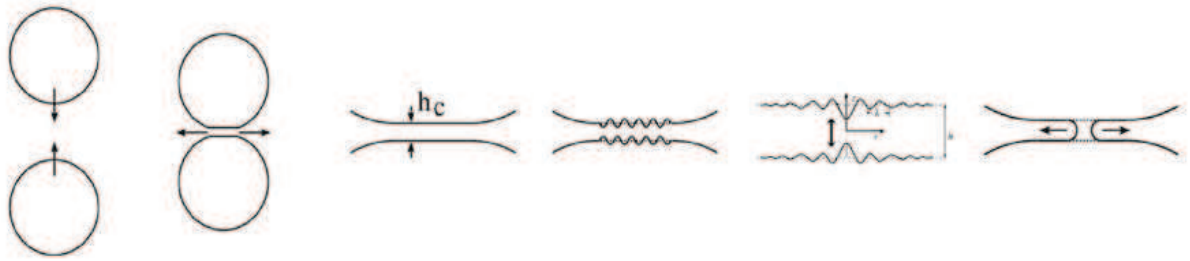


Figure 8 – Étapes de coalescence entre deux gouttes. La première étape correspond à la phase de rapprochement par drainage du film interstitiel. Quand les gouttes deviennent proches, en dessous de h_c, un mode d'instabilité du film connecte les gouttes et les fusionnent [85].

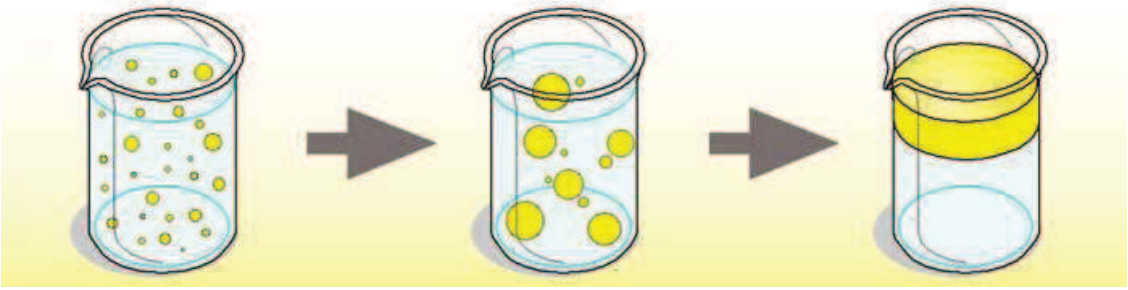


Figure 9 – Illustration du phénomène de coalescence [84].

II-1.3. Stabilisation des émulsions

Les émulsions peuvent être stabilisées par des émulsifiants qui sont le plus souvent des tensioactifs. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est schématiquement constituée de deux parties de polarité différentes : une tête polaire (ou chargée) hydrophile et une queue hydrocarbonée hydrophobe. La partie polaire est généralement solvatée par les solutions aqueuses alors que la partie hydrophobe se dissout dans les huiles ou certains solvants organiques. C'est grâce à cette propriété qu'ils s'adsorbent aisément aux interfaces entre deux milieux de polarités différentes et permettent la stabilisation de ces interfaces.

Les tensioactifs peuvent être des petites molécules (Tween 20, Span 80 …) ou des polymères [86]. Dans le cas des tensioactifs polymère, une grande variété de structure chimique et de masse molaire de tensioactif existent. Ainsi, on peut trouver selon l'utilisation visée, des copolymères statistiques ou à bloc linéaires [87, 88], greffés [89], en étoile [90-92]. Les tensioactifs polymères ont l'avantage, s'ils sont placés en bon solvant, de permettre une répulsion stérique et/ou électrostatique efficace (s'ils sont chargés) entre les gouttelettes de l'émulsion.

Le tensioactif est fondamental pour la stabilisation d'émulsion car il permet :

- d'assurer la stabilité des gouttelettes de phase dispersée, en s'adsorbant, grâce à sa nature amphiphile, préférentiellement à l'interface. Il réduit ainsi la tension interfaciale entre les deux phases et permet donc la stabilisation des interfaces [93].

- d'éviter la coalescence des gouttelettes par la création d'une barrière électrostatique ou stérique lors de son adsorption à leurs interfaces et de faciliter aussi une distribution étroite en taille [94].

Bancroft [95] fut le premier à proposer un guide empirique de formulation permettant de prévoir la nature de l'émulsion en fonction du tensioactif utilisé : « la phase continue de l'émulsion sera celle qui solubilise préférentiellement le tensioactif ». C'est le type d'émulsion (directe ou inverse) qui va imposer le choix du tensioactif. Pour obtenir une émulsion directe, un tensioactif hydrophile sera choisi. Dans le cas d'une émulsion inverse, le tensioactif sera lipophile.

La HLB « hydrophilic lipophilic balance » a été introduite par Griffin en 1949 [96] afin d'établir une relation quantitative entre la partie hydrophile du tensioactif et sa solubilité. C'est un critère empirique permettant de quantifier le caractère plus ou moins hydrophobe ou hydrophile d'un tensioactif dans le cas d'émulsions. La HLB est une propriété intrinsèque au tensioactif ne prenant pas en compte les caractéristiques du système. Il faut donc utiliser ce critère avec précaution. Il relie la structure moléculaire à ses propriétés de surface et permet de choisir le tensioactif adapté aux différentes émulsions. Ainsi, pour obtenir une émulsion stable, il faut choisir un tensioactif de même HLB que la phase dispersée. L'échelle des HLB va de 0 à 20. Ainsi pour une HLB comprise entre 2 et 8, on obtiendra préférentiellement des émulsions inverses alors que pour une HLB supérieure à 12, ce sera préférentiellement des émulsions directes.

Plusieurs méthodes de calculs ont été proposées, nous n'expliciterons que la méthode de Griffin. Il propose plusieurs formules de calcul du HLB :

- tensioactifs de type polyoxyéthylène : $HLB = \frac{\%\text{masse groupe hydrophile}}{5}$ (1.2)

- tensioactifs de type esters d'acide gras : $HLB = 20(1 - \frac{S}{A})$ (1.3)

S : l'indice de saponification de l'ester et A : l'indice d'acide de l'acide.

- tensioactifs pouvant être saponifiés : $HLB = \frac{(E+P)}{5}$ (1.4)

E : le pourcentage en masse de chaînes polyoxyéthylène et P : le pourcentage en masse de polyols (glycérol, sorbitol,…).

Dans certains cas, il est difficile de trouver commercialement le tensioactif adapté à la phase à émulsionner. Il est alors possible de mélanger deux tensioactifs pour arriver à la HLB désirée. La valeur HLB du mélange peut être définie en première approximation par la relation :

$$HLB_{mélange} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} HLB_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} HLB_2 \quad (1.5)$$

Avec m_1, m_2 et HLB_1, HLB_2, la masse et la HLB des deux tensioactifs du mélange.

Une propriété intéressante des tensioactifs est leur capacité à s'organiser sous forme d'agrégats ordonnés appelés micelles de manière à minimiser les interactions molécule-solvant. La CMC (concentration micellaire critique) peut alors être définie comme la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'auto-associent pour former des micelles.

La valeur de la CMC dépend de la structure du tensioactif, de la force ionique (présence d'électrolytes), du pH, des contres ions et des additifs organiques. Elle varie aussi en fonction de la pression et surtout de la température.

Tensioactif		CMC (mol/l)
Nombre de carbone	Tête polaire	
C_8	$SO_4^-Na^+$	$1,3\ 10^{-1}$
C_{10}	$SO_4^-Na^+$	$3,3\ 10^{-2}$
C_{12}	$SO_4^-Na^+$	$8,3\ 10^{-3}$
C_{14}	$SO_4^-Na^+$	$2,1\ 10^{-3}$
C_{12}	$(CH_3)_3N^+Br^-$	$1,6\ 10^{-2}$
C_{16}	$(CH_3)_3N^+Br^-$	$3,4\ 10^{-4}$
C_{16}	$(OCH_2CH_2)_6OH$	1,6 10-^{6}

Figure 10 – Valeur de la CMC dans l'eau en fonction de la nature du tensioactif [58, 97].

Dans le cas de l'encapsulation par polycondensation interfaciale, on travaille généralement $C_{apparente} < CMC$ [93].

II-2. Formation de l'émulsion

Cette première étape permet l'obtention d'une émulsion stable dont les gouttelettes contiennent le monomère A.

La phase d'émulsification est prépondérante car elle définie la taille et la distribution de taille futures des microcapsules [1, 9]. Elles correspondent à peu de différences près à la taille et distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion. Pendant cette étape d'émulsification, les paramètres de procédés et de formulation ont une influence sur la distribution de taille et la taille des microcapsules [61].

Les paramètres influençant la taille et la distribution de taille des gouttelettes sont :

- la vitesse et la durée d'agitation
- la nature du tensioactif et sa concentration
- la nature, la viscosité et le rapport volumique des deux phases non miscibles
- la géométrie du réacteur et des pales d'agitation
- la température …. [94]

La taille et la distribution de taille des gouttelettes peuvent aussi être diminuées en abaissant la fraction volumique de la phase dispersée [61].
L'augmentation de la température permettant une diminution de la viscosité, elle peut conduire à une diminution de taille mais peut aussi avoir un effet négatif sur les composants du système (hydrolyse du monomère, destruction des tensioactifs…).

L'augmentation de la vitesse et de la durée d'agitation entraîne une diminution de la taille des microcapsules. Ceci est aussi possible en augmentant la concentration en tensioactif, ce qui abaisse la tension interfaciale entre gouttelettes [61, 98-102]. Il existe cependant une concentration et une vitesse seuils à partir desquelles, la taille ne diminue plus. De plus, selon la vitesse et la durée d'agitation utilisée, un échauffement peut avoir lieu et provoquer ou accélérer, comme indiqué précédemment, la destruction du tensioactif ou l'hydrolyse du monomère (chlorure d'acyle ou isocyanate) présent lors de cette étape.
Ainsi, dans le cas de monomères sensibles à l'eau, il est important de trouver un bon équilibre entre vitesse/durée d'émulsification et hydrolyse du monomère. Nous aborderons le problème de l'hydrolyse du monomère plus en détail dans le paragraphe II-3.2.2.

Ainsi, Zhang et al [61] ont étudié l'influence de l'encombrement stérique des monomères sur le diamètre des microcapsules. En utilisant des chlorures d'ortho-, méta et para-phthaloyle, ils montrent que les plus petites microcapsules sont obtenues avec le monomère le moins encombré stériquement c'est-à-dire le chlorure de para-phthaloyle. En effet, étant moins encombré, il aura plus de facilité à diffuser à l'intérieur de la gouttelette d'huile et à atteindre l'interface pour réagir avec la diamine.

II-3. Polycondensation interfaciale

La polycondensation interfaciale implique plusieurs étapes :

- préparation d'une solution contenant le principe actif et un des monomères (phase 1)
- la formation d'une émulsion par dispersion de la phase 1 dans un liquide non miscible contenant un tensioactif (phase 2)
- addition du second monomère en solution (soluble dans la phase 2)
- formation de la membrane par réaction des monomères à l'interface.

Ce procédé permet l'obtention de nano et de microcapsules [66, 103]. Les caractéristiques de la membrane dépendent quant à elles, du solvant, de la nature et de la quantité des monomères ainsi que du polymère formé.

La phase d'émulsification ayant permis la dispersion du monomère A (solubilisé dans la phase dispersée), la membrane des microcapsules est obtenue lors de l'ajout du monomère B soluble dans la phase continue. Cette réaction entre deux monomères – un soluble dans la phase aqueuse et l'autre dans la phase organique – se fait à l'interface entre les deux phases et permet la création d'une membrane *in situ.*

La membrane crée par polycondensation interfaciale peut être en polyamide [60, 62, 63, 68, 70, 104], polyuréthane [66, 67, 72, 73, 75, 78], polyurée [70-74], polycyanoacrylate [76]…
Ainsi les monomères utilisés sont généralement des monomères au moins bifonctionnels ayant comme fonction réactive une fonction alcool, isocyanate, amine, chlorure d'acyle….

La première réaction de polycondensation interfaciale a été mise au point par Schotten-Baumann : c'est la réaction de substitution nucléophile bimoléculaire (SN_2) entre une diamine et un dichlorure d'acide.

$$n\ H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + n\ Cl\text{-}CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-}Cl \rightleftharpoons (\text{-}HN\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-})_n + 2n\ HCl \qquad (1.6)$$

Figure 11 – Réaction de Schotten Baumann entre une diamine et un dichlorure d'acyle permettant la formation d'un polyamide.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des capsules, il est d'usage de rajouter à la formulation des monomères de fonctionnalité supérieure à deux [94].

II-3.1. Formation de la membrane polymère.

La formation de la membrane des microcapsules s'effectue en deux étapes : la formation d'une membrane primaire puis la croissance de la membrane [105-107]. La majorité des études réalisées sur la formation de la membrane polymère par polycondensation interfaciale ont été faites sur des membranes polyamides.

Une description des premiers instants de la réaction a été réalisée par Arshady dans le cas de la réaction de l'hexaméthylène diamine (HMDA) avec le chlorure de sébacoyle (SBC) [105-107]. En premier lieu, les molécules de diamine diffusent vers l'interface et y rencontrent une forte concentration de dichlorure d'acide. La polycondensation a lieu et continue entre les oligomères formés et les monomères disponibles à l'interface. La concentration et la taille des oligomères augmentent jusqu'à ce que ceux-ci deviennent insolubles et précipitent à l'interface. La membrane formée, appelée « membrane primaire » est assez fine et dense, et généralement formée de polymère de haute masse molaire. Une fois cette membrane formée, les réactions de polycondensation continuent mais sont désormais limitées par la diffusion du monomère B, dissous dans la phase, continue à travers la membrane primaire.

La membrane se forme par précipitation du polymère en cours de formation, soit par décomposition spinodale, soit par un mécanisme de nucléation-croissance. Le mécanisme de précipitation mis en jeu détermine la cristallinité de la membrane, paramètre influant sur la perméabilité de celle-ci et donc sur la libération de l'agent encapsulé : plus le taux de cristallinité est élevé, moins la membrane est perméable. L'étape de polycondensation interfaciale est donc déterminante sur les propriétés finales des microcapsules [94].

Quelques équipes se sont intéressées au mécanisme de formation de la membrane ainsi qu'à l'influence de la diffusion de la diamine à travers la membrane primaire sur la morphologie de celle ci [60, 108].

Ainsi Janseen et te Nijenhuis [108-110] ont étudié la formation d'une membrane polyamide obtenue par la réaction entre la diéthylènetriamine (DETA) et le dichlorure de téréphthaloyle (DCT). Ils ont ainsi montré que dès que la membrane primaire est formée, la diffusion de la triamine à travers celle-ci est le facteur limitant la vitesse de formation du polyamide en phase organique. La vitesse de transfert de la triamine étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane, la vitesse de croissance de la membrane diminue au fur et à mesure que l'épaisseur de la membrane augmente. Ils ont aussi montré que la membrane formée a une morphologie asymétrique.

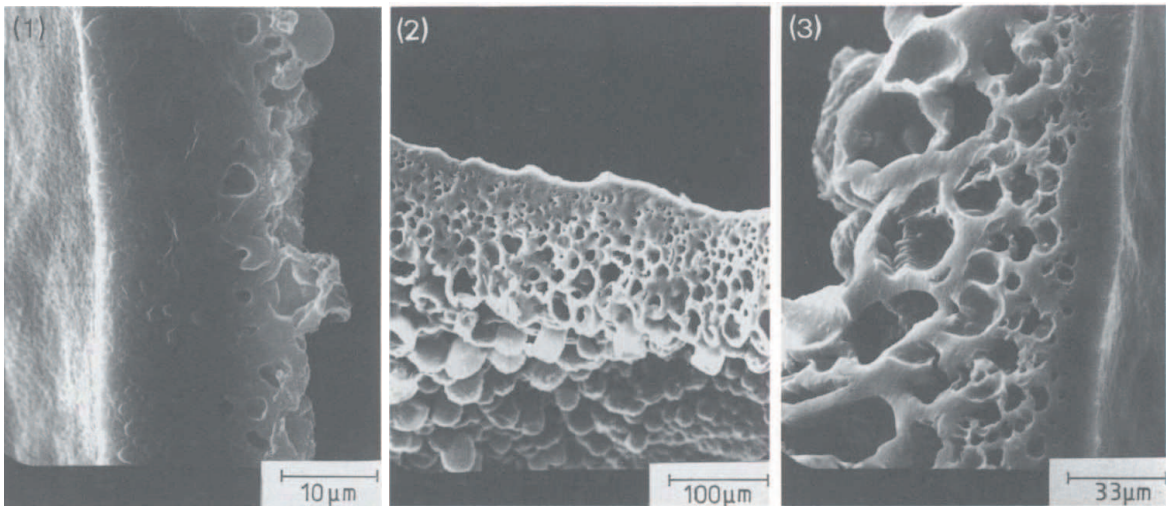


Figure 12 – Images MEB de la section des capsules polyamide respectivement à (1) t = 6 mins ; (2) t = 25 mins et (3) t = 60 minutes [109].

Comme le montre la figure 12, la membrane constituant la couche au contact de la phase aqueuse formée au début (membrane primaire) est dense alors que la sous-couche formée plus lentement à cause de la diffusion de la triamine à travers la membrane primaire est très poreuse.

Cette structure peut être expliquée, comme le montre la figure 13, par la pénétration de la phase continue à travers la membrane dense et la formation sur la surface interne de cette membrane de gouttes de phase continue.

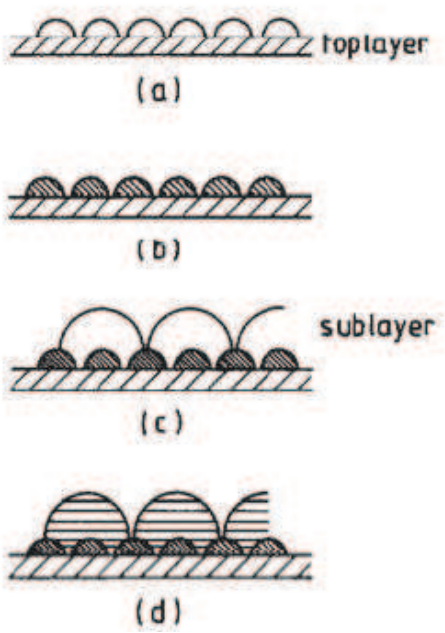


Figure 13 – Représentation schématique de la formation de la membrane polyamide [109].

Une paroi se forme à la nouvelle interface créant un réseau de petits pores de la dimension des gouttelettes (figure 13 b). Ensuite, il se forme de nouvelles gouttelettes dans la phase continue plus grosses que les précédentes (figure 13 c). Cette couche de polymère est ensuite gonflée par l'eau, le solvant et la base [103]. L'amine traverse et permet la formation des couches suivantes lors de sa rencontre avec le chlorure d'acide.

La cinétique de polycondensation interfaciale est différente selon les polymères formés et la fonctionnalité des monomères. Ainsi, la formation d'un polyamide se fera en quelques secondes voire quelques minutes alors que celle des polyuréthanes et des polyurées peut prendre plusieurs heures.
La cinétique de réaction étant très rapide, le suivi de la formation de la membrane et des nombreux mécanismes mis en jeu est assez complexe.
Malgré la complexité de ce système, plusieurs équipes se sont intéressées à la modélisation de la cinétique et ont proposé des modèles différents [105, 111-116].

Ainsi, Bouchemal et al [113] ont développé un modèle plan ainsi qu'un modèle sphérique pour des nanocapsules en polyamide synthétisées à partir de diéthylène triamine et de chlorure de sébacoyle. Le modèle plan a été réalisé pour évaluer certains paramètres manquant dans le modèle sphérique. Ces modèles ont la particularité de prendre en compte non seulement la réaction mais aussi le gonflement de la membrane. En effet, le phénomène

de gonflement joue un rôle important dans l'épaisseur de la membrane et la diffusion des monomères.

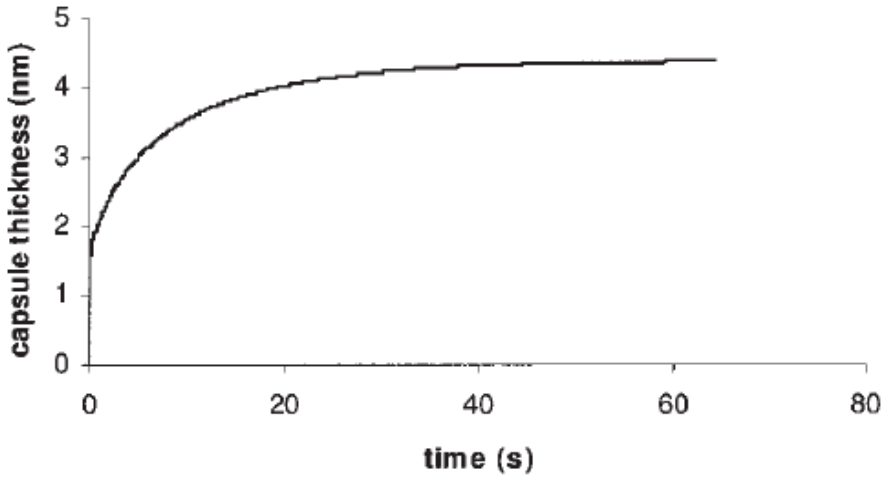


Figure 14 – Épaisseur de la membrane de la capsule en fonction du temps pour des nanocapsules en polyamide [113].

Ils ont ainsi montré (figure 14) que la réaction de polycondensation s'effectue très rapidement et s'arrête lorsque tout le chlorure de sébacoyle est consommé. Après ce temps, l'augmentation de l'épaisseur de la membrane provient de son gonflement.

La figure 15 montre la représentation sphérique des différentes phases ainsi que les variables jouant un rôle dans la croissance de la membrane. En bas de cette figure, un profile typique de concentration est représenté le long du rayon. La croissance de la membrane se fait par un mécanisme de déplacement des limites appelé en anglais « moving boundary mechanism ».

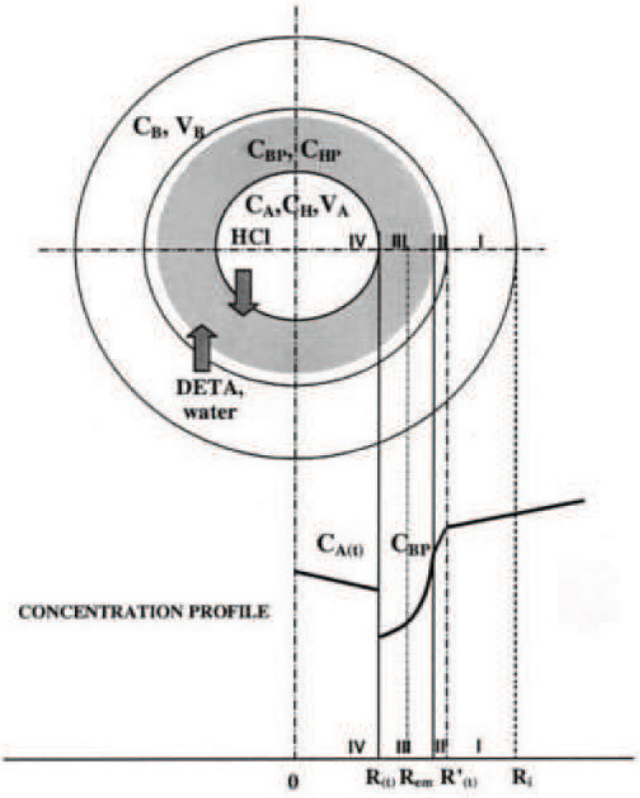


Figure 15 – Représentation du modèle sphérique au temps t C_A : concentration en monomère A, V_A : volume de phase organique, C_H : concentration en H à l'interface de la réaction, C_{BP} : Concentration en monomère B dans le polymère, C_{HP} : concentration en H dans le film polymère, C_B : concentration en monomère B dans la phase aqueuse, V_B : volume de phase aqueuse [113].

Ils montrent aussi qu'en augmentant la concentration du monomère A de 25 mol.m^{-3} (ratio molaire 1/10) à 50 mol.m^{-3} (ratio molaire 2/10) l'épaisseur de la membrane passe de 4,4 nm à 8,8 nm. L'augmentation de la concentration initiale en monomère B n'a que très peu d'influence sur l'épaisseur de la membrane.

L'équipe de Li [115] a quant à elle étudié les mécanismes de croissance de la membrane de microcapsules en polyurée synthétisées à partir de mélanges d'isocyanates. Ils utilisent la microscopie électronique à rayon X par transmission afin de déterminer les distributions des polyurées aromatiques et aliphatiques à travers la membrane. Ils montrent que selon le monomère utilisé, les mécanismes de croissance de la membrane sont différents. Ainsi, les membranes très réticulées et denses à base de PMPPI et de IPDI/DETA croissent par un mécanisme de déplacement des limites « moving boundary mechanism » alors que les membranes moins réticulées et denses à base de MDI et de HMDI/HMDA croissent par un mécanisme aux limites stationnaires « stationary boundary mechanism ».

Dans le cas de la polycondensation de diamines aliphatiques avec des dichlorures d'acide, la réaction est quasi instantanée. Les constantes de vitesses sont de l'ordre de $k_{vitesse\ de\ réaction} = 10^2$ à 10^6 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ [94, 114].

Comme la vitesse de réaction est assez importante, l'étape limitante de la formation du polymère constituant la membrane est la diffusion du second monomère vers la phase organique. Celle-ci est rendue plus difficile et donc ralentie après la formation du film de polymère à l'interface. Morgan et Kwolek [114] ont montré par des expériences de formation de films en polyamide, qu'une membrane gonflée d'eau permettait la diffusion de la diamine par la formation de ponts hydrogène entre les molécules de diamine et les groupes amide du film.

II-3.2. Influence des paramètres de formulation dans le cas de microcapsules polyamide.

II-3.2.1. Coefficient de partage

La réaction démarre du côté où le produit des concentrations des deux monomères est le plus élevé. La majorité des auteurs précisent que, pour une émulsion avec de l'huile et de l'eau, la réaction a lieu du côté organique de l'interface [104, 107, 114, 117]. En polycondensation classique (polyamide, polyuréthane, polyester), c'est donc le monomère hydrophile qui diffuse dans la phase organique. L'affinité du monomère pour la phase organique contrôle la vitesse de réaction. Cette affinité est évaluée par le coefficient de partage.

Le coefficient de partage, K, est défini comme le rapport des concentrations du monomère A dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

$$K = \frac{[A]_{\Theta aqueuse}}{[A]_{\Theta organique}} \qquad (1.7)$$

Ainsi, dans le cas d'une membrane en polyamide, le chlorure d'acide n'étant pas soluble dans l'eau, c'est la diamine qui va être partagée entre la phase aqueuse et la phase organique.

Ce coefficient de partage dépend fortement de la nature chimique et de la concentration du monomère, de la nature du solvant, du pH de la phase aqueuse (plus il est acide, plus la diamine reste dans la phase aqueuse), du tensioactif, de la température [94].

K est compris entre 400 et des valeurs qui peuvent être inférieures à 1 [114]. Une valeur de K faible assure la formation de la membrane polymère.

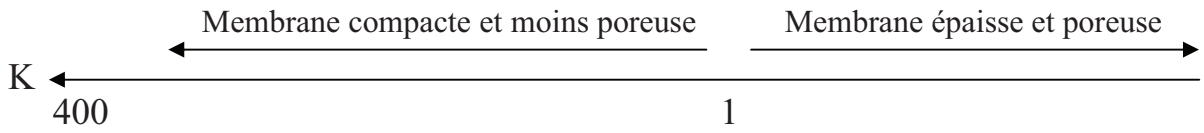


Figure 16 – Propriétés de la membrane en fonction de la valeur de K.

Comme indiqué sur la figure 16, plus K est petit, plus l'amine diffuse vers la phase organique, provoquant ainsi la formation d'une membrane épaisse mais poreuse. Plus K est grand, moins la diamine diffuse vers la phase organique, plus la membrane est compacte et moins elle est poreuse. Les temps de réaction sont beaucoup plus longs dans le second cas. Il faut donc réussir à trouver un compromis au niveau de la valeur de K permettant l'obtention d'une membrane ayant les caractéristiques attendues.

II-3.2.2. Réaction d'hydrolyse du chlorure d'acide

C'est la principale réaction secondaire dans le procédé de synthèse de polyamide par polycondensation. L'hydrolyse du chlorure d'acide correspond à la réaction des fonctions chlorure d'acide, fonctions très réactives, avec l'eau ou les ions hydroxydes. La croissance des chaînes de polyamide est donc limitée par cette réaction secondaire qui est d'autant plus importante que le système est dilué et que la réaction de polymérisation est lente [118]. La faible solubilité des monomères dans l'eau protège les fonctions chlorures d'acide de l'hydrolyse. La solubilité des dichlorures d'acide aliphatiques augmente lorsque le nombre de carbone de la chaîne alkyle diminue, favorisant ainsi leur hydrolyse [119, 120]. Les chlorures d'acide cycliques sont moins sensibles à l'hydrolyse du fait de leur plus faible solubilité [121].

Cette réaction entraîne la formation de chlorure d'hydrogène dans la phase organique et nécessite donc l'apport d'une base dans la phase aqueuse. Cette base B peut être une base inorganique (soude, ammoniaque) ou de la diamine ajoutée en excès.

$$n\ H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + n\ Cl\text{-}CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-}Cl \rightleftharpoons (\text{-}HN\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-})_n + 2n\ HCl \qquad (1.8)$$

$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + H^+Cl^- \rightleftharpoons H_2N\text{-}R\text{-}NH_3^+ + Cl^- \quad (1.9)$$

$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_3^+ + B \rightleftharpoons H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + BH^+ \quad (1.10)$$

HCl est éliminé par le biais de la diamine qui se protone en phase organique. Devenant très peu soluble dans cette phase elle repart dans la phase aqueuse dans laquelle elle peut ensuite être déprotonée par une base inorganique (ou un excès de diamine).

Lorsque la température augmente, la réaction d'hydrolyse est favorisée. Un système de refroidissement est donc proposé afin de limiter l'hydrolyse des fonctions chlorure d'acide [118, 122]. Le pH influence aussi cette réaction parasite, les pH basiques la rendant plus favorable [121]. Dans les systèmes hétérogènes, cette réaction d'hydrolyse dépend beaucoup de l'agitation, du rapport des phases, de la concentration en chlorure d'acide et du type de solvant [119]. Ainsi, la réaction d'hydrolyse se révèle plus importante dans les systèmes dilués et dans les systèmes où l'agitation est plus vigoureuse, favorisant ainsi le contact entre le chlorure d'acide et la phase aqueuse.
Soto-Portas [57] a remarqué que lorsque la concentration en chlorure d'acyle augmente, le pourcentage de fonctions COCl hydrolysées diminue.

II-3.2.3. Concentration des monomères

La concentration des monomères dans leur solvant respectif est un paramètre fondamental et influant sur la masse molaire finale du polymère obtenu par polycondensation interfaciale et sur la structure de la membrane (porosité, épaisseur). La réaction de polycondensation a lieu en théorie dans les conditions stoechiométriques pour favoriser la formation de polymère de masses molaires conséquentes. Cependant, la vitesse de diffusion de la diamine vers l'interface augmentant avec sa concentration, l'utilisation de la diamine en excès permet de conserver un taux de diffusion vers la phase organique suffisant tout au long de la réaction. D'autre part, la diamine intervenant aussi dans la réaction avec le sous-produit HCl (cf équation (1.9)) et pouvant réagir avec l'acide carboxylique issu de la réaction d'hydrolyse du chlorure d'acide, il est nécessaire que celui-ci soit introduit en large excès [114].

Ainsi, les concentrations de dichlorure d'acyle généralement utilisées vont de 3 mmol/l à environ 250 mmol/l avec des ratios NH_2/COCl allant de 1 :7 dans le cas où une base inorganique est introduite en plus de l'amine [60] à 15 voire 30 [81] mais ces dernières valeurs sont élevées par rapport aux valeurs habituellement rencontrées.

Ainsi, Soto-Portas et al [63] utilisent, pour la synthèse de microcapsules en polyamide, un ratio NH_2/COCl de 5 et n'utilisent pas d'autre base que la diamine pour la neutralisation du HCl libéré. Pour ce qui est de la concentration des monomères utilisés, elle varie de 6 à 100 mmol de fonctions COCl par litre.

II-3.2.4. Nature des solvants

Très généralement l'eau est choisie comme un des deux solvants du système. Le choix du solvant organique est important car il a une grande influence sur de nombreux paramètres tels que la tension de surface à l'interface, la cinétique de polycondensation, le coefficient de partage des monomères, la vitesse de diffusion des monomères, les réactions secondaires, la capacité de gonflement et la perméabilité du polymère, et les propriétés finales du matériau [94]. D'autre part le solvant doit aussi être choisi de manière à ce qu'il empêche à la fois la précipitation d'un polymère de faible masse molaire et la solubilisation des masses les plus hautes. Les solvants organiques les plus utilisés sont les hydrocarbures chlorés et aromatiques [58, 114, 118, 123, 124]. Cependant, ces solvants étant toxiques, certaines équipes s'intéressant à des applications biomédicales ont préféré l'utilisation de paraffine ou de miglyol par exemple [57, 125].

II-3.2.5. Température

Les réactions de polycondensation interfaciale sont réalisées à des températures proches de l'ambiante [62, 63] ou plus basses (autour de 15°C) pour les polyamides [68] alors qu'elles sont réalisées à température ambiante [67, 78] ou plus élevées pour les polyuréthanes et polyurées [67, 75]. Cependant afin de limiter les réactions secondaires (hydrolyse) et l'échauffement dû au système d'émulsification (cisaillement) menant à un polymère de plus basse masse molaire, il est préférable de contrôler la température à l'aide d'un réacteur double enveloppe [68, 94].

II-4. Les caractéristiques des microcapsules : la morphologie

La morphologie des membranes est déterminée par la vitesse de polycondensation et de précipitation du polymère. Comme vu précédemment, la membrane est formée en deux étapes : tout d'abord la formation d'une membrane primaire plutôt dense puis la croissance de cette membrane par diffusion de la diamine à travers la membrane primaire. Ainsi, la membrane obtenue est asymétrique et présente de nombreuses alvéoles formées lors de la deuxième étape de croissance de la membrane (figure 13). Le diamètre de ces alvéoles dépend du temps de réaction et de la vitesse de diffusion de la diamine [108-110].
La nature des monomères utilisés a une grande influence sur les propriétés mécaniques de la membrane.

Danicher et al [60] se sont intéressés à l'influence de l'agent réticulant sur l'épaisseur de la membrane et les propriétés mécaniques de millicapsules obtenues à partir d'amines: hexaméthylène diamine et diéthylène triamine et de chlorures d'acyle : chlorure de téréphtaloyle et chlorure de trimésoyle. Ils montrent que plus la concentration en réticulant (amine et chlorure d'acyle trifonctionnels) est importante, plus la membrane est épaisse. La résistance mécanique des millicapsules, mesurée par résistance à la rupture, est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la membrane et la concentration en réticulant sont élevées.

L'équipe d'Essawy [126] a étudié la formation de microcapsules de poly(téréphtalamide) à partir de chlorure de téréphthaloyle (TPC) et d'un mélange d'amines (hexaméthylène diamine (HMDA)/diéthylène triamine (DETA)). Ils ont montré que la morphologie de la capsule est considérablement dépendante de la quantité de monomères pour un ratio huile/eau constant. Ainsi, sur la figure 19, on peut observer les changements drastiques dus à l'augmentation de la concentration en monomères. Les capsules réalisées à partir d'une concentration moindre en monomères (a et b) collapsent pendant le séchage alors que les autres (c et d) réalisées avec une concentration plus importante en monomères gardent leur forme lorsqu'elles sont soumises au vide du MEB.

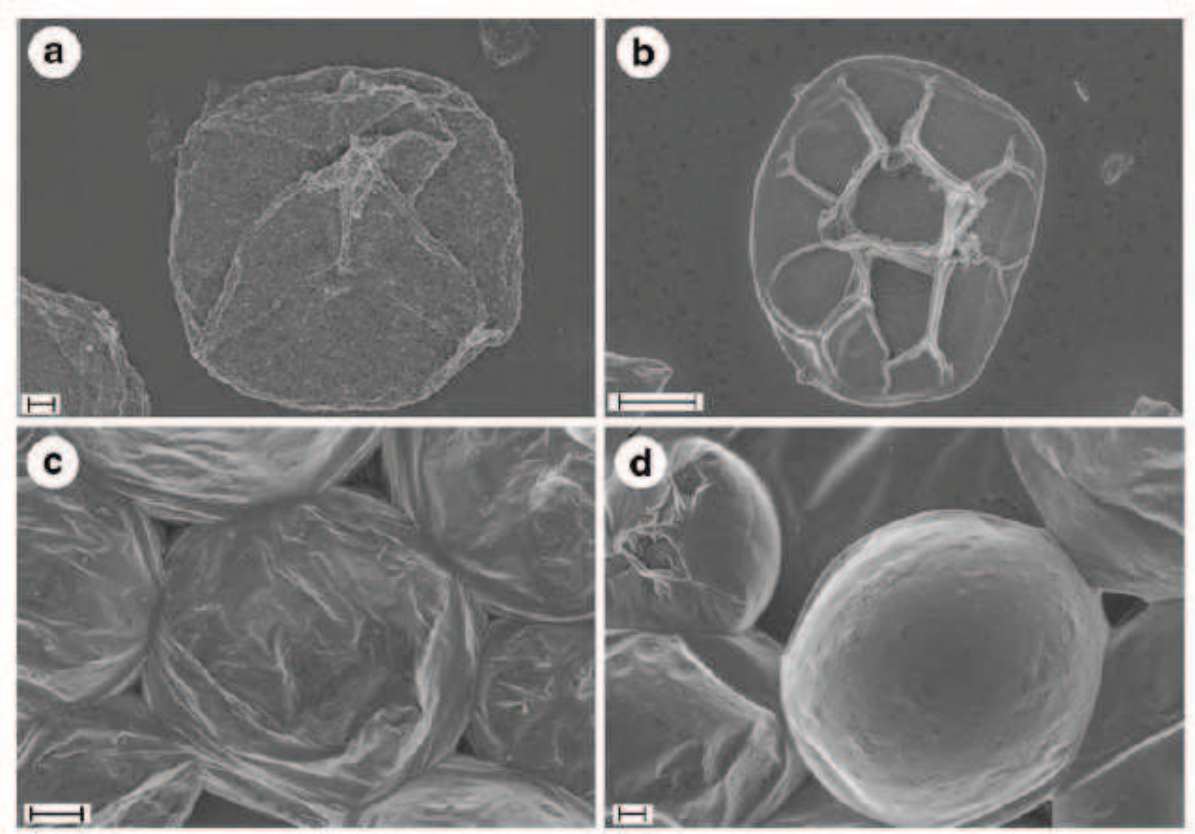


Figure 17 – Images MEB des capsules obtenues en faisant varier la quantité de monomères tout en gardant le rapport molaire entre le TPC et les amines (HMDA + DETA) constant et égal à 1 :2. La quantité de monomères TPC/amine est égal à a) 0.5/1 ; b) 1/2 ; c) 2/4 ; d) 3/6 ; la barre d'échelle représente 2µm (a, d) et 10µm (b, c).

La morphologie à l'échelle nanométrique change également. La membrane des capsules réalisées avec une concentration moindre en monomères est poreuse avec des pores (figure 18 a) allant jusqu'à 200 nm, alors que celle des capsules réalisées avec des concentrations en monomères plus importantes parait presque lisse (figure 17 et 18 d).

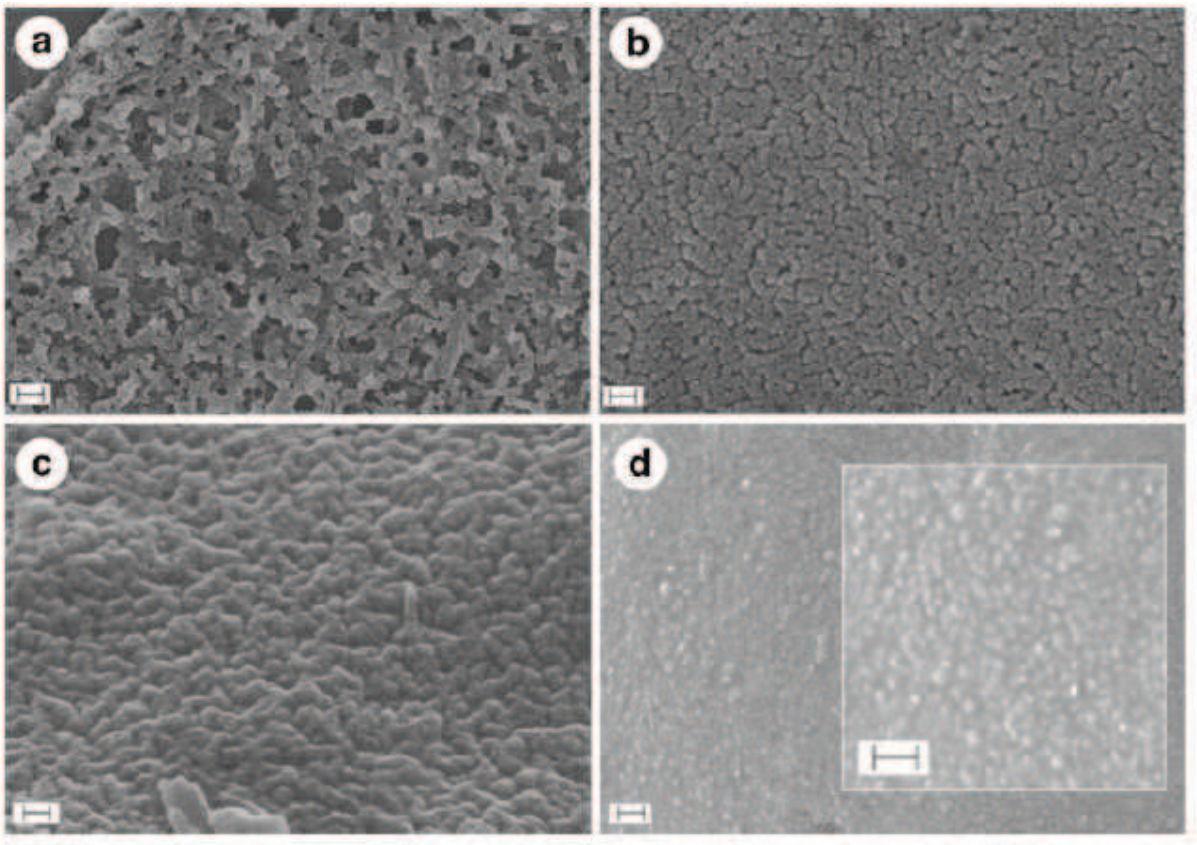


Figure 18 –Morphologie de la membrane des capsules en fonction de la quantité de monomères tout en gardant le rapport molaire entre le TPC et les amines (HMDA + DETA) constant et égal à 1 :2. La quantité de monomères TPC/amine est égal à a) 0.5/1 ; b) 1/2 ; c) 2/4 ; d) 3/6 ; la barre d'échelle représente 200nm (a, b, d) et 100nm (c).

Mathiowitz et al et Soto-Portas et al [57, 81] montrent que l'utilisation de monomères trifonctionnels permet de réduire la porosité de la membrane et de la rendre plus résistante mécaniquement.

Ainsi, selon les conditions opératoires, il est possible d'obtenir des membranes ayant des caractéristiques complètement différentes (épaisseur, porosité, résistance mécanique…).

III- Les microcapsules biosourcées

Dans une approche de développement durable, dans le cadre des réglementations de plus en plus drastiques de REACH et pour faire face à la hausse des prix du pétrole et à la diminution progressive des stocks, l'industrie chimique montre un regain d'intérêt pour l'utilisation de matières premières renouvelables. Ces dernières peuvent être :

- des polymères naturels : les biopolymères qui sont biodégradables et biocompatibles,
- des molécules naturelles qui servent de synthons pour la formation de polymères synthétiques en tant qu'alternative aux monomères issus du pétrole. Les polymères obtenus à partir de synthons biosourcés ne sont pas forcément biodégradables et biocompatibles, ou
- des monomères issus de molécules biosourcées

Grâce à leur abondance, leur diversité, leur possible biodégradabilité et biocompatibilité, ces matières premières végétales (synthons ou polymères naturels) offrent des perspectives intéressantes pour le secteur des matières plastiques (Figure 19).

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (Polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Élastomère	Vulcanisation

Figure 19 - Propriétés spécifiques de certains biopolymères et polymères biosourcés et applications attendues [127].

Nous pouvons distinguer trois catégories de polymères:

- Les biopolymères issus de la faune et de la flore : amidon, cellulose, protéines, polysaccharides…

- Les polymères biosourcés produits par polymérisation chimique de synthons naturels ou biosourcés [128-132] comme la catéchine (issue du tannin) ou les huiles végétales (huile de graine de lin ou de pépins de raisins) pour la synthèse de résine époxy [128, 131, 132] ou encore l'huile de tournesol ou l'huile de ricin pour la synthèse de polyuréthanes [129, 130].

- les polymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés : PHA (polyhydroxyalkanoate), PHV (poly (3-hydroxyvalérate)), PHBV (poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)).

La Figure 20 montre les différents biopolymères végétaux et polymères biosourcés utilisables et les différentes voies permettant de les obtenir.

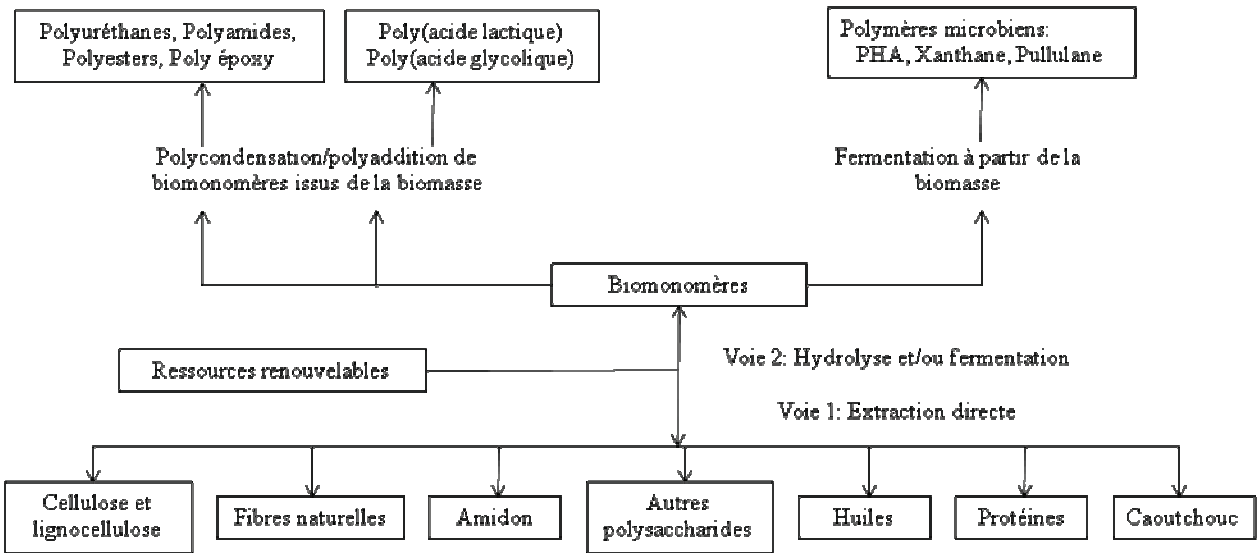


Figure 20 - Différentes voies d'obtention des biopolymères végétaux et des polymères biosourcés [127].

L'usage de biopolymères en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'énergie fossile permet l'obtention de matériaux aux propriétés mécaniques et physiques modulables. Ils sont utilisés dans de multiples domaines comme le secteur de l'emballage, du bâtiment, du textile, de la médecine et de la pharmacie ou de l'agroalimentaire [127].

Les biopolymères sont généralement des polymères hydrophiles et/ou polyélectrolytes. Dans le cas de protéines ou de certains hétéropolysaccharides, ils peuvent être amphiphiles. Leurs différentes conformations, leurs structures chimiques, leurs masses molaires finales

plus ou moins élevées sont autant de paramètres importants et étroitement liés aux propriétés des matériaux telles que la cristallinité, la viscosité ou la porosité…..

Leur principal inconvénient est le surcoût engendré par rapport aux matériaux issus de de la pétrochimie. Pour cela, les applications visées sont plutôt des produits à forte valeur ajoutée. Cependant, ce surcoût tend à s'estomper ces dernières années à cause d'une forte augmentation du prix du baril de pétrole.

L'avantage principal des polymères naturels est leur biocompatibilité et leur biodégradabilité les rendant plus facilement utilisables pour des applications pharmaceutiques ou médicales. Le tableau 1 présente les diverses sources de biopolymères utilisées en microencapsulation.

Origine	Polysaccharide et oligosaccharides	Protéine ou polypeptides	Lipide
Végétale	Amidon, Cyclodextrine, Cellulose, Pectine, Gomme arabique, caroube ou guar	Gluten (blé), Isolats (pois, soja, féverole, lupin)	Huile de palme ou de ricin hydrogénée, Lécithine (soja), Cires
Marine	Carraghénane, Alginate, Agarose		
Microbienne ou Animale	Xanthane, Dextrane, Chitosane, Gellane		Lécithine (œuf)
Génétique		Protéines recombinantes	

Tableau 1 - Sources de biopolymères utilisées en microencapsulation [94].

Nous allons maintenant nous intéresser aux microcapsules à base de biopolymères et de polymères biosourcés. Ces derniers peuvent être utilisés préformés ou synthétisés *in situ*.

III- 1. Microcapsules à base de polymères naturels

Nous nous intéresserons tout d'abord aux techniques d'encapsulations utilisées dans le cas de microcapsules biosourcées à base de polysaccharides puis à celles utilisées dans le cas des microcapsules biosourcées à base de protéines.

III- 1.1 – Microcapsules à base de polysaccharides.

La littérature fait état d'un grand nombre de publications portant sur les microcapsules à base de polysaccharides. Le chitosane est le polysaccharide le plus utilisé comme membrane des microcapsules du fait de ses propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité ainsi que de son activité antimicrobienne. C'est un polysaccharide disponible commercialement, produit à partir de déchets de crustacés. Le principal domaine d'application des microcapsules à base de polymère naturel est le biomédical, ce qui explique les nombreuses études sur les propriétés de relarguage des principes actifs en fonction des caractéristiques de la capsule ou du milieu extérieur. Le procéde d'élaboration le plus utilisé est le dépôt couche par couche (LbL) sur un cœur pouvant être éliminé ultérieurement. Devant le nombre important de publications sur ce sujet, nous avons choisi de ne mettre en exergue que les systèmes ayant une certaine particularité.

III- 1.1.1 – Microcapsules à base de polysaccharides par dépôt couche par couche (Layer by layer (LbL)).

Cette technique est la technique la plus utilisée pour synthétiser des microcapsules à base de polysaccharides [133-143]. La plupart du temps, elle requiert l'utilisation d'un cœur servant de moule. Les polyélectrolytes chargés positivement et négativement y sont déposés successivement, formant ainsi des couches polymères liées entre elles par interactions électrostatiques. Une fois ces dépôts de couches réalisés, le cœur peut être éliminé par traitement spécifique permettant sa dégradation.

L'équipe de Itoh [42] a mis au point la fabrication de microcapsules à partir de microparticules de silice poreuse chargées avec de l'albumine et recouvertes par des couches

successives de chitosane et de sulfate de dextrane (figure 21). Le cœur de silice est ensuite détruit par une solution de HF et des microcapsules de taille 2-3µm sont obtenues.

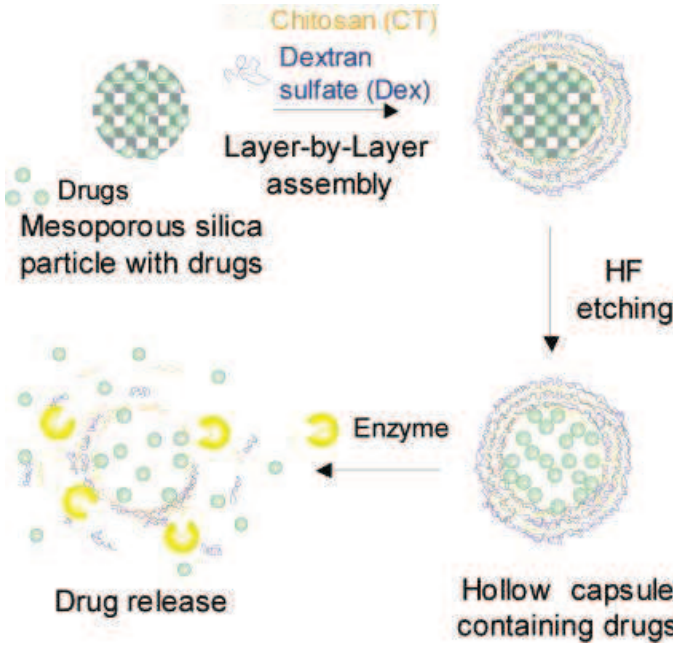


Figure 21 – Schéma représentatif de la synthèse de microcapsules chitosane/sulfate de dextrane [42].

Le cœur peut ne pas être éliminé. C'est le cas de microcapsules (environ 5µm) de chitosane/acide alginique dont le cœur est en carboxyméthylcellulose (CMC) [133]. Il est préalablement mis au contact du principe actif, la daunorubicine (DNR : un anticancéreux) avec lequel il forme un complexe, puis il est recouvert par les couches de polyélectrolytes. En milieu acide, la CMC se protone, le complexe CMC/DNR se dissocie et le principe actif peut donc être libéré.

Le principe actif lui-même peut servir de cœur. Qiu et al [134], par exemple, rapportent la formation de microcapsules dont le cœur est composé de cristaux d'ibuprofène sur lesquels ils déposent successivement du chitosane/sulfate de dextrane ou du chitosane/carboxyméthyle cellulose ou du chitosane/alginate de sodium. Les capsules obtenues ont des tailles d'environ 15µm.

Très souvent cette voie de synthèse est utilisée pour obtenir des systèmes où la libération du principe actif est déclenchée par un stimulus extérieur (pH, température, concentration en glucose, présence d'une enzyme….).

Ainsi, l'équipe de Lee [136] a encapsulé un colorant, le « brilliant blue » par une membrane de chitosan/β-lactoglobuline à pH 5.5. Dans les conditions correspondant à celles de l'estomac (pH autour de 2-3), la couche de β-lactoglobuline résiste aux conditions acides et à l'hydrolyse par la pepsine. Dans les conditions semblables à celles de l'intestin grêle (pH autour de 7-8), la β-lactoglobuline est dégradée par la pancréatine, ce qui provoque la libération de la capsule de chitosane contenant le colorant dans le fluide intestinal. L'association des deux couches permet ainsi au contenu des microcapsules de résister aux conditions acide de l'estomac et aux dégradations possibles par la pepsine et la pancréatine afin d'être libéré dans le fluide intestinal.

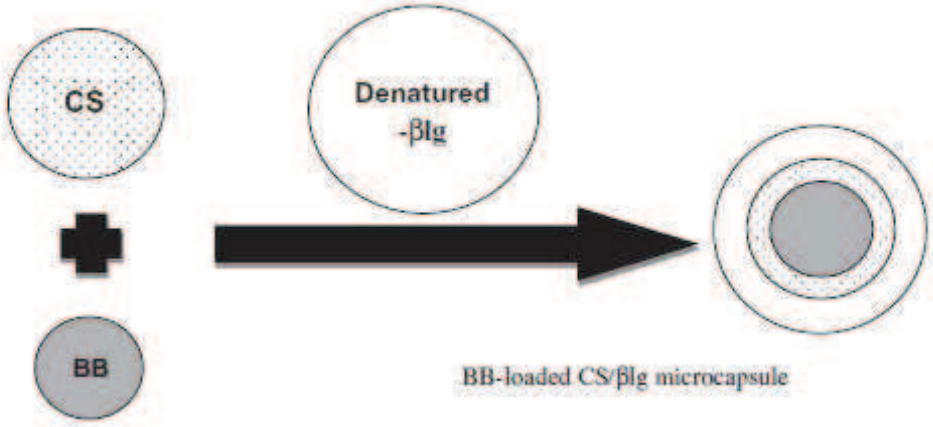


Figure 22 – Représentation schématique des microcapsules de chitosane (CS)/β-lactoglobuline (βlg) contenant de « brilliant blue » (BB) à pH 5.5.

Bartkowiak et Hunkeler [137] ont quant à eux, mis au point des microcapsules à base de carraghénane/oligochitosane permettant une libération du dextrane plus ou moins rapide selon la température. D'autres équipes ont mis au point des microcapsules à base de polysaccharides permettant la libération du principe actif par la présence de certaines enzymes [42, 138, 139, 144] ou celle de glucose dans le milieu extérieur [140].

Un des avantages de cette technique est qu'elle permet de contrôler l'épaisseur de la membrane par le nombre de couches de polyélectrolytes appliquées. Il est ainsi possible de contrôler la vitesse de libération du principe actif contenu dans la microcapsule [141, 142].

La figure 23 montre les profils de libération de l'ibuprofène contenu dans un cœur en poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/ibuprofène recouvert par une ou plusieurs couches de chitosane (CHI)/alginate de sodium (ALG) en fonction de la présence et du

nombre de couches de polyélectrolytes [141]. L'encapsulation des microparticules de PHBV chargées en ibuprofène permet le ralentissement de la libération de l'ibuprofène, et ce proportionnellement au nombre de couches de CHI/ALG.

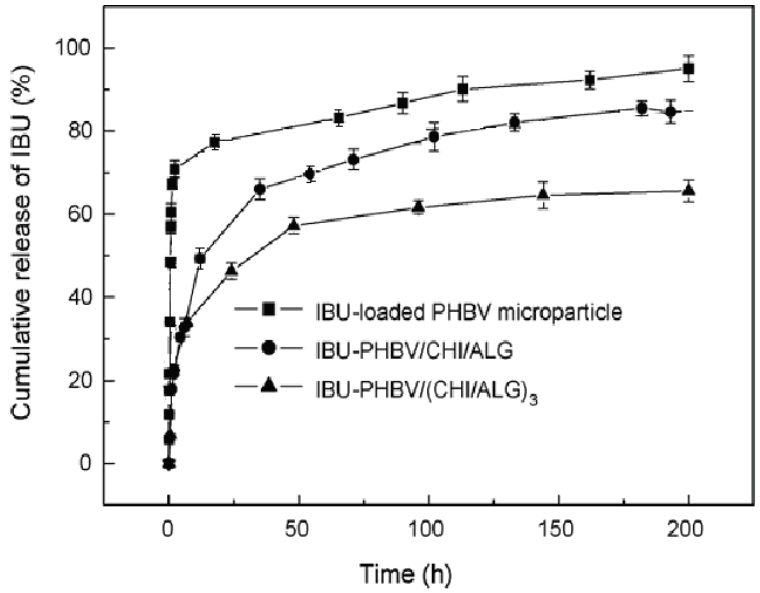


Figure 23 – Profils de libération des microparticules de PHBV chargée en ibuprofène recouvertes de plusieurs couches de CHI/ALG dans un tampon de solution saline de phosphate à pH 7.4 et à 37°C [141].

III- 1.1.2 – Microcapsules à base de polysaccharides par coacervation simple ou complexe.

Cette technique est aussi très utilisée pour la formation de microcapsules à partir de polysaccharides. Contrairement à la méthode précédente, elle ne nécessite par de cœur et repose sur un phénomène de désolvatation de macromolécules conduisant à une séparation de phases au sein d'une émulsion.

Ainsi, la coacervation simple est utilisée par Yuen et al [145] pour la synthèse de microcapsules de chitosane chargées en agent antifongique : nitrate de miconazole (NM) ou en clotrimazole (C) pour des applications textiles biomédicales (bandages, chaussettes). L'émulsion (huile de jojoba/agent antifongique)/solution aqueuse de chitosan est créée par ultrasons. Par ajout d'une solution d'hydroxyde de soude, le chitosane précipite à l'interface et des microcapsules de taille comprise entre 2,6µm et 4,1µm sont obtenues.

Elle est aussi utilisée par Chemtob et al [37] pour l'encapsulation du metronidazole (antibiotique, antiparasitaire) par de l'éthylcellulose.

En coacervation complexe, le couple de polyélectrolyte le plus souvent utilisé est la gomme arabique/gélatine en émulsion H/E [146, 147]. L'huile encapsulée est souvent naturelle comme l'huile microalgal [146] ou l'huile essentielle de jasmin [147]. Afin d'améliorer leur résistance, les microcapsules peuvent ensuite être réticulées par de la transglutaminase, par exemple [146].

III- 1.1.3 – Microcapsules à base de polysaccharides par procédés physiques : *spray coating* et *spray drying*.

La synthèse de microcapsules par spray coating a été utilisée par l'équipe de Rabanel [148] dans le but d'y injecter par la suite des cellules. Le cœur en PLGA ou PLA est enrobé par une couche de gel d'amylopectine (AP) réticulée par de l'épichlorohydrine (l'épichlorohydrine n'étant pas biocompatible, elle peut être remplacée par du trimétaphosphate). Le cœur est ensuite détruit pour créer une microcapsule vide de taille environ 500µm qui pourra être remplie de cellules ou de principe actif par injection.

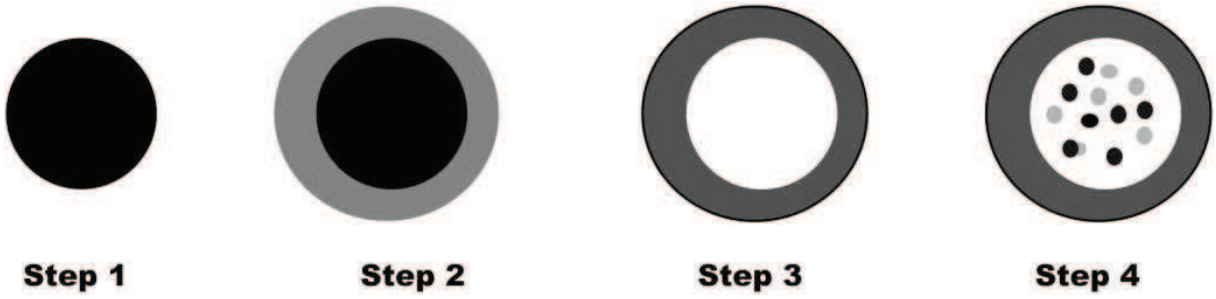


Figure 24 – Schéma de préparation des microcapsules d'hydrogel par la méthode de l'enrobage. (1) Synthèse du cœur (le moule) ; (2) Enrobage du cœur par une couche de gel AP réticulé ; (3) Dégradation sélective du cœur de la particule (formation d'une capsule vide) ; (4) Chargement par injection de principes actifs ou de cellules [148].

La gomme arabique, la maltodextrine (issue de l'hydrolyse d'amidon) et de l'amidon modifié ont été utilisés par Krishnan et al [149] pour encapsuler de l'oléorésine de cardamone par spray drying. Les microcapsules obtenues ont des tailles comprises entre 10 et 20µm. Celles réalisées à base de maltodextrine et d'amidon modifié sont cassées. La gomme arabique semble donc être le polysaccharide le plus adapté pour l'encapsulation de

l'oléorésine de cardamone. De plus, elle permet une meilleure protection des constituants de la cardamone.

Des microcapsules d'alginate de sodium contenant de l'α-tocophérol (α-TP, antioxydant soluble dans l'huile) ont été préparées par spray drying par l'équipe de Yoo [29] qui s'est intéressé à l'influence du pH sur le relarguage du principe actif. Les microcapsules d'alginate de sodium obtenues sont assez stables sous conditions acides, mais facilement gonflées et désintégrées dans des conditions neutres ou légèrement alcalines.

III- 2.1.2 – Microcapsules à base de polymères synthétisés par polymérisation radicalaire.

Une des rares équipes à utiliser la polymérisation radicalaire avec des polymères biosourcés, ici en l'occurrence le maléoylchitosane, est l'équipe de Zhu [150]. Les microcapsules obtenues par cette technique sont des microcapsules core/shell, le cœur étant constitué de PLA et la membrane de poly (maléoylchitosane) (polymérisation radicalaire du N-maleoylchitosane à l'aide de $K_2S_2O_8/NaHSO_3$). Le principe actif contenu dans ces microcapsules est la félodipine, un antagoniste sélectif du Ca^{2+} utilisé pour le traitement de l'hypertension.

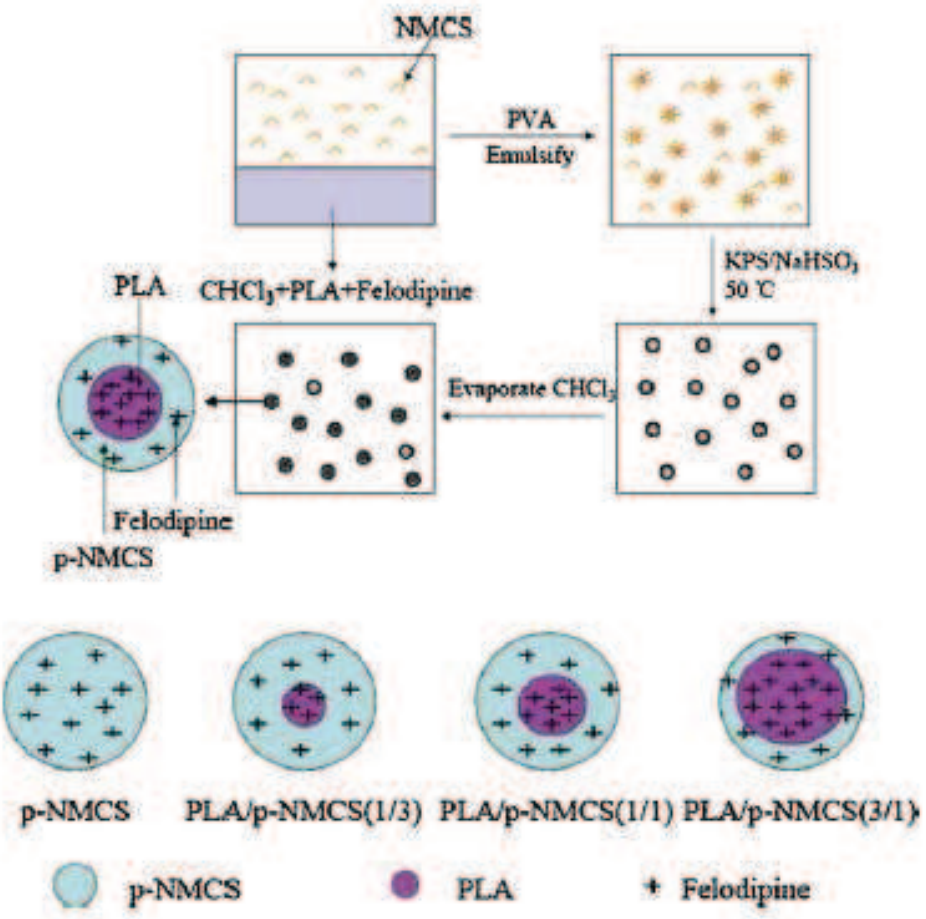


Figure 25 – (a) Diagramme schématique de synthèse des microcapsules PLA/p-NMCS (poly(maléoylchitosane)) ; (b) Distribution de la félodipine dans les microcapsules PLA/poly(maléoylchitosane).

Les microcapsules de rayon hydrodynamique environ égal à 550 nm, sont sphériques, régulières et monodisperses. Tout comme l'équipe de Han, ils ont fait varier le ratio PLA/maléoylchitosane et ont observé des différences dans l'efficacité d'encapsulation, la cinétique et le mécanisme de libération. Ainsi, pour des microcapsules réalisées uniquement avec du maléoylchitosane, la libération du principe actif est plus rapide et gouvernée par la diffusion. Pour des capsules ayant un ratio élevé de PLA/maléoylchitosane (1/1 ou 3/1), le mécanisme de libération est plus lent et semble être gouverné par une combinaison entre de la diffusion et un processus d'érosion.

III-1.2 – Microcapsules à base de polypeptides (ou protéines).

Les protéines sont aussi très largement utilisées pour l'encapsulation [36, 38, 151]-[44]. La technique d'encapsulation la plus utilisée est le dépôt couche par couche. Les protéines peuvent être utilisées seules (coacervation simple) ou par paire (coacervation complexe ou dépôt couche par couche).

Au niveau du processus de gélification, il faut différencier deux types de protéines : la gélatine (ou collagène) et les protéines globulaires. La gélatine et le collagène ont un comportement identique à celui de certains polysaccharides qui forment des enchevêtrements lorsque la température est abaissée : il y a ainsi création d'un gel réversible. Pour les protéines globulaires, c'est un changement de solvant ou une augmentation de température qui conduit à une agrégation de type colloïdale et à la création d'un gel irréversible de part la création de ponts disulfures [94].

III- 1.2.1 – Microcapsules à base de polypeptides par dépôt couche par couche (Layer by layer (LbL)).

Ainsi, l'équipe de Chen [151] a encapsulé de l'hémoglobine à partir de billes d'alginate recouvertes par un complexe de poly(L-histidine)-chitosane. La taille des microcapsules obtenues varie en fonction du diamètre des billes d'alginate utilisées et varie entre 275 µm et 750 µm. Ils montrent que, comparées aux microcapsules préparées en n'utilisant que du chitosane pour recouvrir les billes d'alginate, les microcapsules poly (L-histidine)-chitosane prolongent la libération de l'hémoglobine grâce à une membrane plus dense due au complexe.

Des enzymes ont été encapsulées par l'équipe de Yu [43] par assemblage couche par couche de poly (L-lysine)-poly (L-acide glutamique) autour de sphères poreuses de silice. Les billes de silice sont préalablement chargées avec les enzymes (qui doivent résister au HF) puis, une fois recouvertes par le complexe polypeptidique, éliminées par un traitement au HF. Les microcapsules obtenues ont des tailles comprises entre 2 et 4µm.

Dans la majorité des cas, le contenu de la microcapsule est libéré par dégradation de la membrane due à une variation de température, de pH, pression osmotique ou mécanique ou à la présence d'une enzyme….

Dans le système original mis au point par Borodina et al [152], les microcapsules sont auto-dégradantes. Elles sont réalisées à partir d'un cœur en carbonate de calcium capturant les protéases et un principe actif. Ce cœur est ensuite recouvert par des couches successives de poly (L-arginine)-poly (L-acide aspartique). Lors de l'élimination du cœur de $CaCO_3$ par un traitement à l'EDTA, le principe actif et les protéases sont libérées. Les protéases commencent alors à digérer la membrane provoquant ainsi la libération du principe actif dans le milieu extérieur. La figure 26 illustre les différentes étapes de fabrication des microcapsules et la libération du contenu. Comme l'indique l'étape D, la libération du principe actif peut s'effectuer plus ou moins rapidement selon la concentration en protéases contenues dans le cœur.

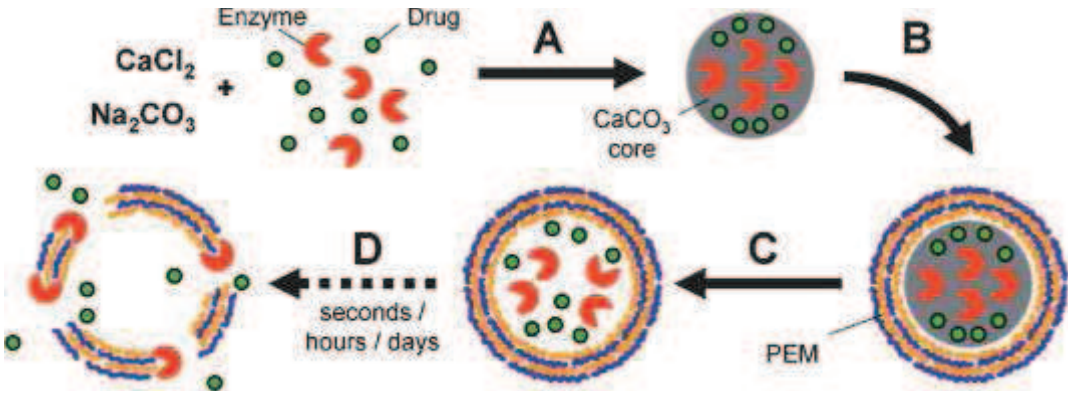


Figure 26 – Principe du relarguage retardé du principe actif contenu dans des caspules polyélectrolyte enzyme-dégradable. (A) Co-immobilisation d'une enzyme dégradant les polyélectrolytes et des molécules de principe actif dans des microparticules de $CaCO_3$ (coprécipitation). (B) Enrobage couche par couche par des polyélectrolytes dégradables par l'enzyme choisie. (C) Dissolution du cœur par l'EDTA conduisant à la libération de l'enzyme et du principe actif dans l'intérieur de la capsule. (D) Digestion enzymatique de la capsule et relarguage du principe actif [152].

La majorité de ces microcapsules ayant des applications médicales, il est intéressant d'étudier leur dégradation *in vivo*. C'est ce qui a été fait par l'équipe de De Koker [44]. Ils ont préparé des microcapsules à partir de couches de sulfate de dextrane-poly-L-arginine déposées sur un

cœur $CaCO_3$. Ils remarquent que 16 jours après injection sous cutanée chez la souris, la majorité des microcapsules est assimilée par les cellules et commence à se dégrader. De plus, plus le nombre de couches de polyélectrolytes est important, plus la dégradation des capsules par la cellule est lente.

D'autres techniques telles que la coacervation simple et complexe peuvent être utilisées pour la fabrication de microcapsules à base de polypeptides.

III- 1.2.2 – Microcapsules à base de polypeptides par coacervation simple ou complexe.

La coacervation simple a été utilisée par l'équipe de Lazko [36] pour fabriquer des microcapsules à partir de glycinine de soja. La glycinine est une protéine que l'on trouve dans les graines de soja et qui représente la fraction majeure en globuline de celles-ci. La coacervation est induite par l'ajout de NaOH jusqu'à pH 5. Du glutaraldéhyde est ajouté dans le milieu pour réticuler la glycinine. Selon la concentration en glycinine de soja utilisée : de 5g/l à 0.5 g/l, la taille des microcapsules varie respectivement de 90µm à 150µm.

Weinbreck et al [38] ont quant à eux utilisé la coacervation complexe de protéines de lactosérum et de gomme arabique pour encapsuler des huiles (tournesol, citron ou orange). L'émulsion est réalisée à pH 7. Après ajout de la solution de gomme arabique à l'émulsion, le pH est ajusté autour de 4, pH pour lequel les protéines de lactosérum et la gomme arabique forment un coacervat. Les microcapsules obtenues ont des tailles de 5 à 50µm ou de 50 à 1000µm selon le procédé utilisé, respectivement mixeur ou agitation au barreau aimanté.

III- 1.2.3 – Microcapsules à base de polypeptides par évaporation de solvant.

Cette technique est assez peu utilisée pour la formation de microcapsules à base de polypeptides. Nous pouvons citer les travaux de Kidchob et al [153] qui ont formé des microcapsules contenant du dextrane-isothiocyanate de fluorescéine (dextrane-FITC) à partir d'une double émulsion W/O/W. Les polypeptides utilisés sont la lysine, la glutamine et l'alanine, modifiés par le greffage d'un segment polysarcosine améliorant leur solubilité dans

les solvants organiques. La taille des microcapsules varie entre moins de 50µm et 200µm selon le type d'agitation, respectivement ultrasons et agitation magnétique. Les auteurs montrent que la morphologie et la porosité sont respectivement dépendantes du type d'agitation et de la nature du polypeptide, et qu'elles influencent la cinétique de libération du principe actif. La morphologie particulière (petites capsules incluses dans les microcapsules de plus grande taille) entraîne une cinétique de libération en deux temps : une libération initiale rapide du dextrane-FITC contenu dans les microcapsules de plus grande taille puis une libération beaucoup plus lente du dextrane contenu dans les petites capsules incluses dans les plus grandes.

III- 2. Microcapsules biosourcées.

III-2.1. Microcapsules biosourcées à base de polymères préformés.

La majorité des travaux réalisés sur l'encapsulation par des polyesters biosourcés concernent des microparticules de polyester. Quelques travaux sont cependant présents sur la formation de microcapsules et l'utilisation de polyester.

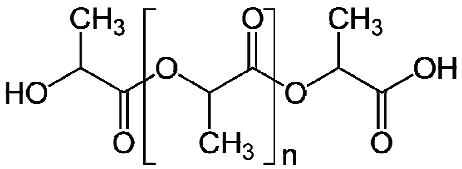


Figure 27 – Structure du PLA

Le poly (acide lactique) est un polyester aliphatique thermoplastique produit à partir de l'acide lactique. C'est aujourd'hui le polymère biosourcé le plus important sur le marché.

Il existe deux voies de synthèse (cf figure 28) :

- la voie directe par polycondensation de l'acide lactique donnant le PLA (cette voie n'est plus utilisée car elle conduit à des masses molaires faibles).

- la voie indirecte par polymérisation par ouverture de cycle du lactide.
L'acide lactique peut être produit à partir de dextrose provenant de maïs, de canne à sucre, de blé, de betterave à sucre….et le lactide par cyclisation de deux acides lactiques.

Afin de synthétiser du poly (acide lactique) par la voie indirecte, l'acide lactique est dans un premier temps prépolymérisé afin de former des prépolymères de faible masse molaire par polycondensation, qui seront ensuite dépolymérisés en lactides (figure 29).

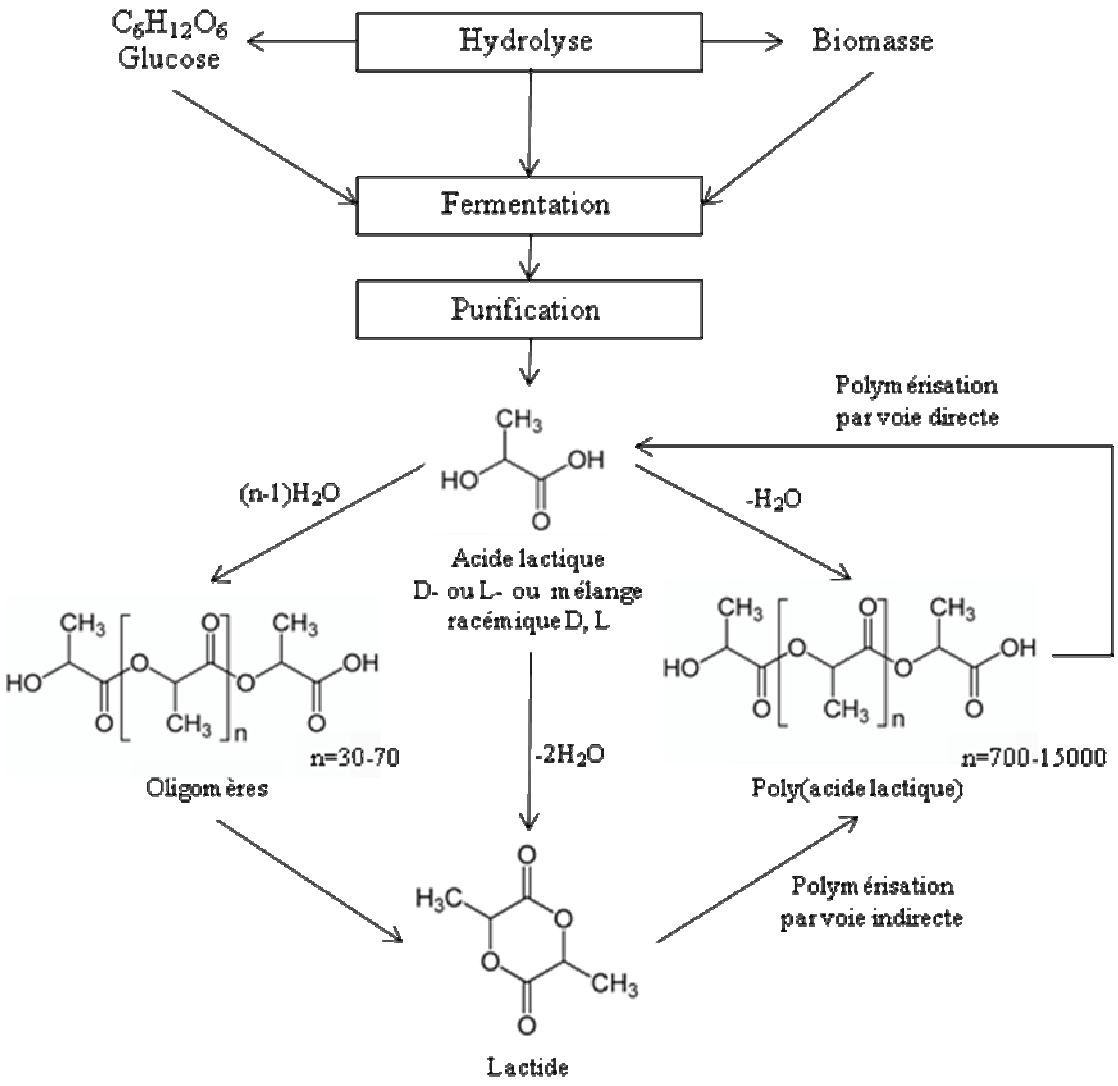


Figure 28 - Production de poly(acide lactique) à partir de la biomasse [154].

Ces lactides sont ensuite polymérisés par ouverture de cycle, produisant ainsi des macromolécules linéaires : le PLA

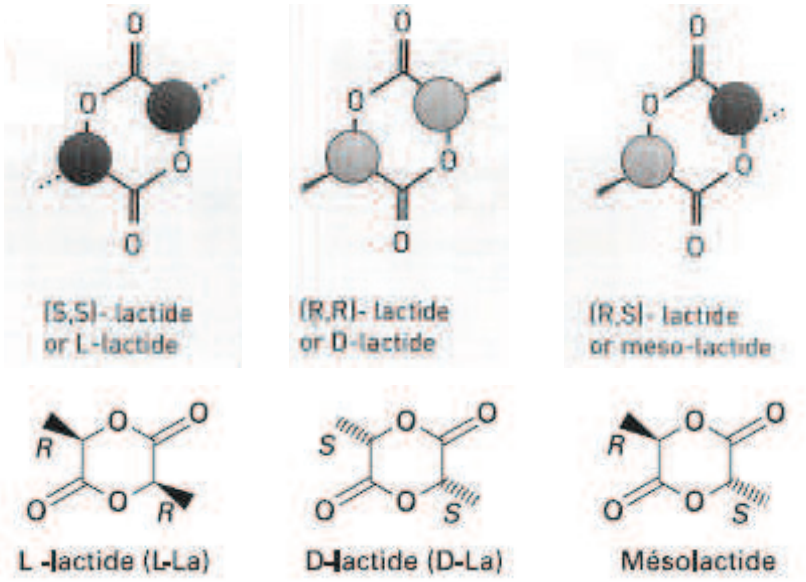


Figure 29 – Différents isomères de lactides possibles [155, 156]**.**

L'utilisation du PLA remonte au milieu des années 1970 où il était utilisé comme matériel de sutures chirurgicales. Son utilisation en tant qu'implants, microcapsules et nanoparticules colloïdales dans le milieu des années 1970 et les années 1980 a été largement étudié avec plusieurs principes actifs. Cependant, la majorité des études porte sur les microcapsules de par leur propriétés uniques [157-160].

Le PLGA (poly (acide lactique-co-glycolique)) est obtenu par copolymérisation par ouverture de cycle de deux dimères cycliques : le glycolide (figure 30) et le lactide. L'acide glycolique ou acide hydroxyacétique (figure 30) peut être obtenu par voie enzymatique à partir d'extraits de canne à sucre, de betteraves ou de raisins [161].

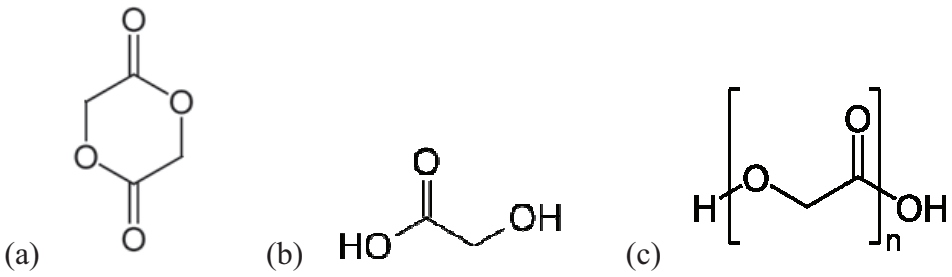


Figure 30 – Structures du glycolide (a), de l'acide glycolique (b) et du poly(acide glycolique) (c).

III- 2.1.1 – Microcapsules à base de polymères préformés par évaporation de solvant.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour la synthèse de microcapsules en PLA mais la plus commune est la technique d'évaporation de solvant mis au point par Beck et al en 1979 [162]. Celle-ci nécessite la dissolution du PLA dans du dichlorométhane (ou du chloroforme) puis la dispersion de celui-ci dans une solution aqueuse de gélatine. L'évaporation du solvant provoque la formation des microcapsules. Cette technique a été utilisée pour encapsuler du chloropromazine [163], des anesthésiants locaux [164], du sulfate de bléomycine [165], des principes actifs utilisés pour la chimiothérapie : la doxorubicine [166] et la lomustine [167] ou encore des hormones : la noréthisterone [168] ou la progestérone [167]. Cependant le problème principal de cette technique est que, si elle permet une bonne encapsulation de principe actif lyposoluble [169, 170], seule une faible encapsulation des principes actifs hydrosolubles est obtenue.

L'équipe de Jalil [171] s'est intéressée à l'encapsulation du phénobarbitone par du L-PLA et ont étudié l'influence de l'émulsion utilisée (émulsions directes et des émulsions inverses) sur les capsules obtenues.

Les microcapsules de L-PLA produites par le système O/W ont de très bonnes caractéristiques de surface (sphériques, lisses, faible porosité) mais ne permettent l'encapsulation que de faible quantité de principe actif, alors que le système W/O permet l'encapsulation d'une quantité importante de principe actif au détriment des propriétés de surface des microcapsules.

Le poly (acide-DL-lactique) et le PLGA ont aussi été utilisés pour réaliser des microcapsules par évaporation de solvant.
L'équipe de Yu [172] réalise pour cela une émulsion de (chloroforme, polymère, tensioactif AOT : dioctyl sulfosuccinate de sodium) dans (eau, rouge Congo, PVA). L'AOT est un tensioactif anionique permettant la formation de micelles inverses quand il est dissout dans le chloroforme. Grâce à sa présence, des gouttelettes d'eau pénètrent à l'intérieur des gouttelettes de chloroforme. Au fur et à mesure que le chloroforme s'évapore, le polymère se concentre et les gouttelettes d'eau coalescent et ne forment qu'une seule goutte dans la goutte de chloroforme. Lorsque tout le chloroforme s'est évaporé, des microcapsules monocompartimentales de taille variant de 3,8 à 10 µm, sont obtenues (figure 31).

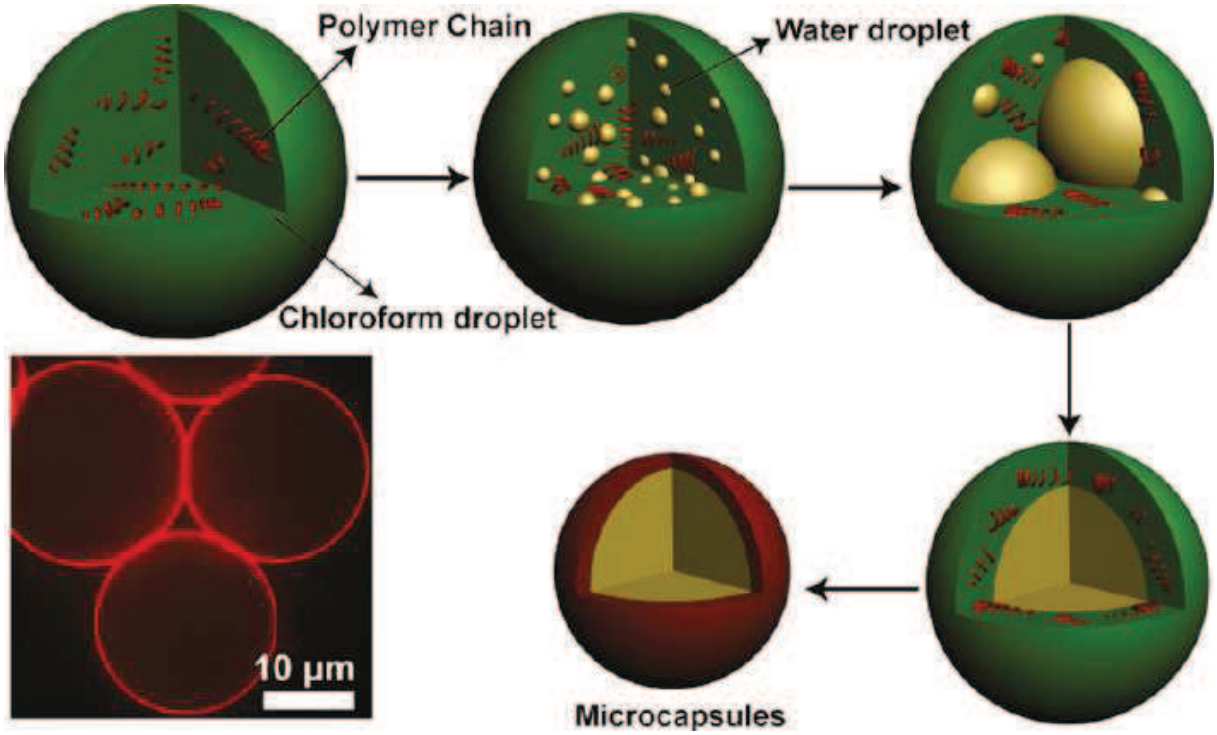


Figure 31 – Processus de fabrication de microcapsules en polyester biocompatible (PLA, PLGA) [172].

III- 2.1.2 – Microcapsules à base de polymères préformés par coacervation.

La coacervation peut aussi être utilisée pour former des microcapsules à partir de PLA. C'est la technique choisie par Martins et al [173, 174] pour encapsuler de l'huile de thym. Les microcapsules obtenues ont une taille moyenne de 40µm et l'épaisseur de la membrane est estimée à 5µm (figure 32). Le taux d'encapsulation obtenu en utilisant cette méthode est de 30.5% et ils montrent d'autre part que les composés apolaires de l'huile de thym sont préférentiellement encapsulés au détriment de ses composés polaires.

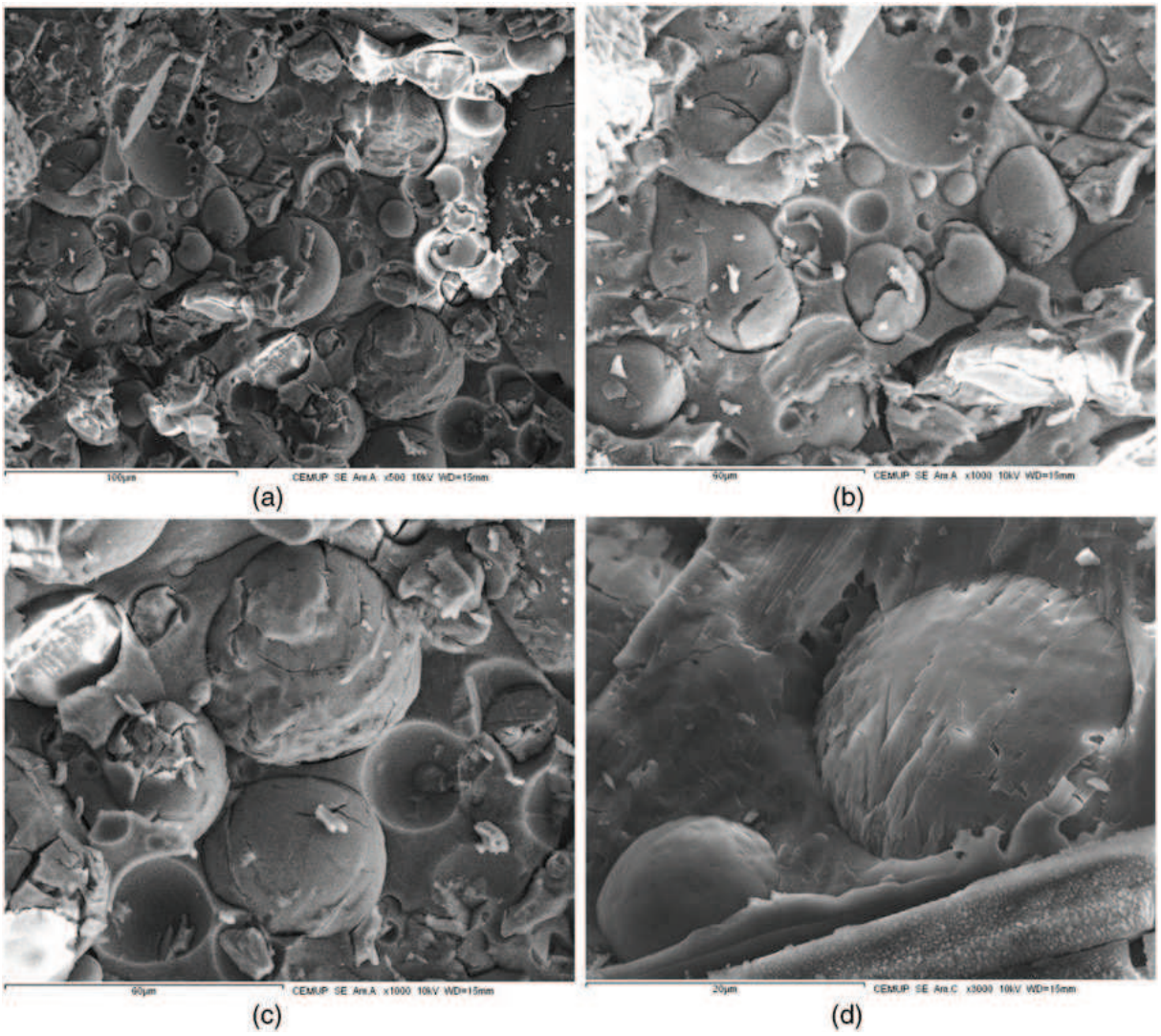


Figure 32 – Images CryoMEB des microcapsules de PLA avec différents grossissements : (a) 500, (b) et (c) 1000, et (d) 3000 [173].

Le PLA peut aussi être utilisé en association avec un autre biopolymère. C'est ce qu'a réalisé l'équipe de Han [175] en utilisant le PLA en association avec l'éthylcellulose pour la fabrication de microcapsules contenant de l'hydroxyde de calcium.

L'intérêt d'utiliser deux polymères est qu'il est ensuite possible de faire varier leur ratio et donc d'obtenir des microcapsules aux propriétés variables. Ainsi, ils montrent que plus la proportion d'éthylcellulose est importante plus la libération *in vitro* (eau déionisée à 37°C) de l'hydroxyde de calcium est lente.

III-2.2. Les polymères synthétiques formés in situ : les polyamides.

III-2.2.1. Les polyamides biosourcés.

Bien que la littérature fasse état d'un nombre important d'études portant sur les microcapsules à base de polymères synthétiques, on y trouve très peu de publications rapportant l'utilisation de polymères biosourcés. Nous pouvons ainsi citer les travaux de Cramail et al concernant les micro et nanoparticules à base de polyuréthane biosourcés [176, 177].

Les recherches dans le domaine des polyamides synthétisés à partir de monomères biosourcés se développent peu à peu mais restent limitées à cause de la faible disponibilité de diamines biosourcées [178].
Les monomères utilisés pour la synthèse de polyamide biosourcé sont :
- des acides aminés (ou amino acides) biosourcés
- des acides biosourcés

Les polyamides biosourcés peuvent donc être 100% biosourcés (c'est le cas des polyamides biosourcés réalisés à partir d'acides aminés) ou partiellement biosourcés.

Polyamide	Monomères	Matière Première	Status commercial	Nom commercial (entreprise)
6	ε-caprolactame	Glucose	R&D	
11	Acide 11-aminoundécanoïque	Huile de ricin	Produit commercial	Rilsan® PA 11 (Arkema)
6, 6	Hexaméthylènediamine	Butadiène, propène	R&D	
	Acide adipique	Glucose		
6, 9	Hexaméthylènediamine	Butadiène, propène	R&D	
	Acide azélaïque	Acide oléique		
6, 10	Hexaméthylènediamine	Butadiène, propène	Produit commercial	Ultramid® (BASF) Amilan® (Toray)
	Acide sébacique	Huile de ricin		
3, 6	Dimères acides	Acides oléiques et linoléiques	Non connu	
4, 6	Tétraméthylènediamine	Acrylonitrile et HCN	Non connu	
	Acide adipique	Glucose		

Figure 33 – Polyamides biosourcés commerciaux et potentiels [154].

Il existe deux polyamides biosourcés ou partiellement biosourcés commerciaux synthétisés à partir d'huile de ricin : le PA 11 (Rilsan®) et le PA 6,10 (Ultramid®, Amilan®) (Figure 33).

Leurs monomères biosourcés, l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide sébacique, peuvent être obtenus par transformation chimique de l'huile de ricin comme présenté sur les figures 34 et 35 [179].

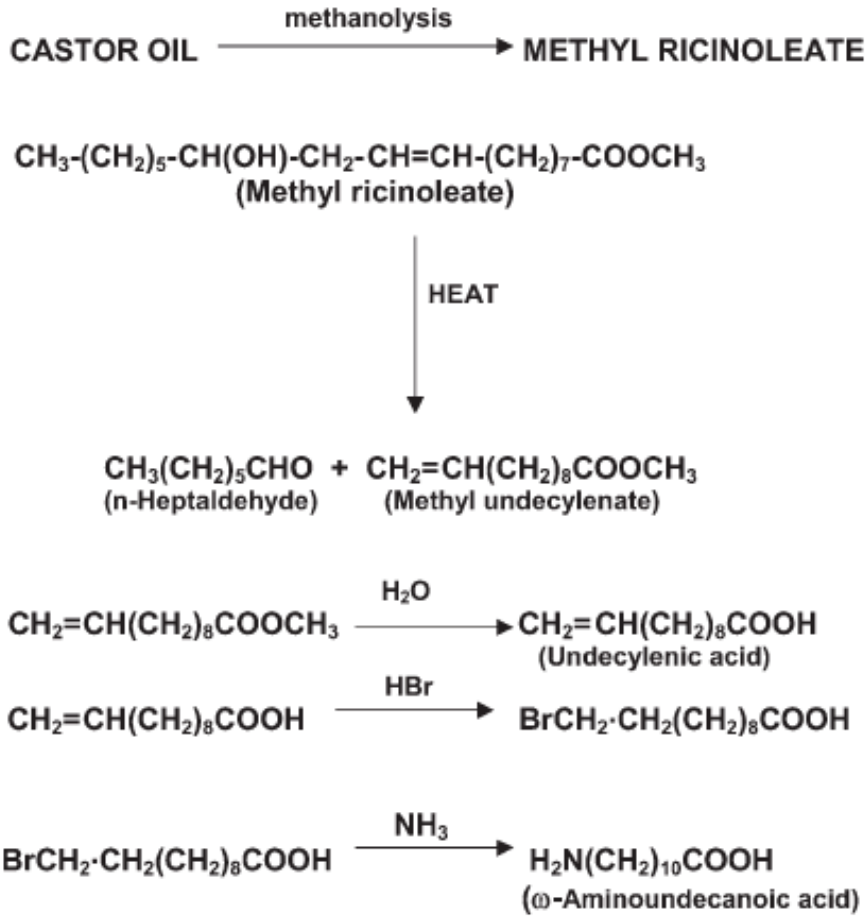


Figure 34 – Production d'acide 11-aminoundecanoique acide à partir d'huile de ricin [179].

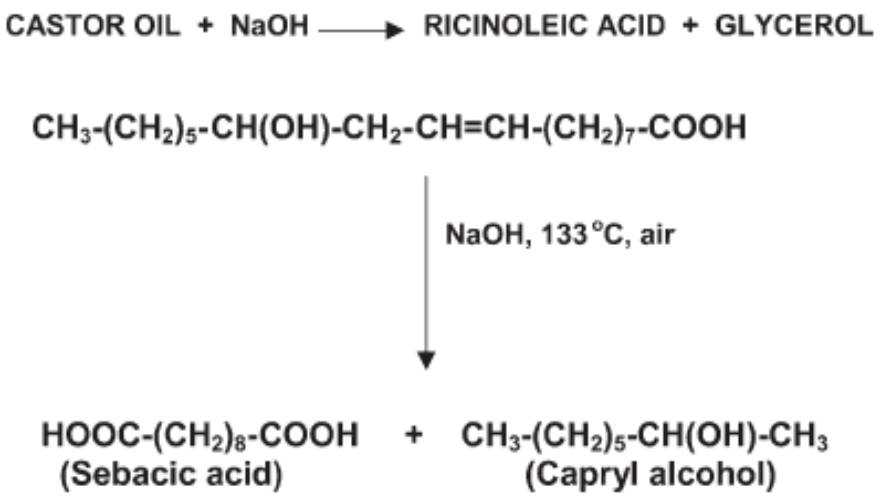


Figure 35 – Production d'acide sébacique à partir d'huile de ricin [179].

Les conditions opératoires pour l'obtenir sont cependant très sévères (500°C pour passer du ricinoléate de méthyle au undecylénate de méthyle par exemple (figure 34) ou 180 à 270°C en présence de NaOH pour la production d'acide sébacique à partir d'huile de ricin (figure 35) [179])

La préparation de monomères biosourcés pour obtenir du PA 6, du PA 66 ou du PA 69 est encore au stade de développement [154]. Par exemple, pour le PA 6, 9, l'acide 1,9-nonanedioïque peut être obtenu à partir d'acide oléique, produit abondant dans les huiles végétales comme l'huile d'olive. L'acide 1,9-nonanedioïque (ou acide azélaïque) est obtenu par ozonolyse ou par clivage oxydatif de l'acide oléique avec de l'acide chromique (Figure 36).

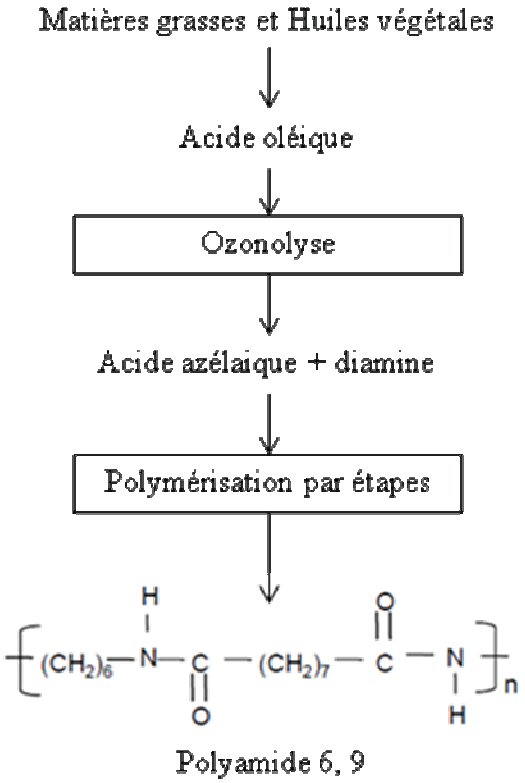


Figure 36 – Production d'acide 1,9-nonanedioïque [154]**.**

De même l'acide adipique nécessaire à la synthèse du PA 66 peut être obtenu à partir de saccharose grâce à la bactérie *E. coli* comme indiqué dans la figure 37.

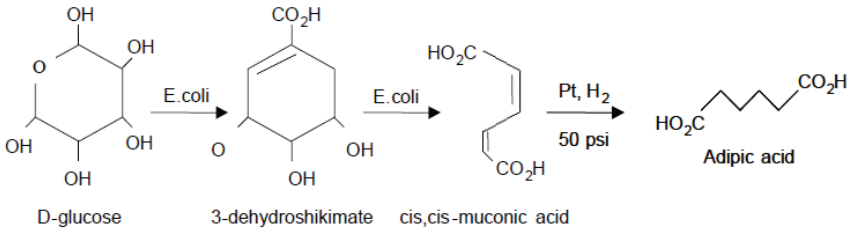


Figure 37 – Production biotechnologique d'acide adipique [154].

Des polyamides insaturés, intéressants pour l'obtention de polymères réticulés, mécaniquement plus résistants, ont été synthétisés à partir d'un monomère diacide insaturé biosourcé : l'acide Z-octadéc-9-ènedioique (figure 38) et de diamines aliphatiques, cycloaliphatiques ou benzyliques [178].

Cet acide est biosynthétisé à partir du monoacide insaturé, l'acide oléique, par un processus oxydant catalysé par des enzymes Cytochrome monooxygénase. Il peut aussi être produit par la fermentation d'acide oléique ou d'huile de tournesol par des mutants de *Candida tropicalis* ou *Yarrowia lipolytica* [178].

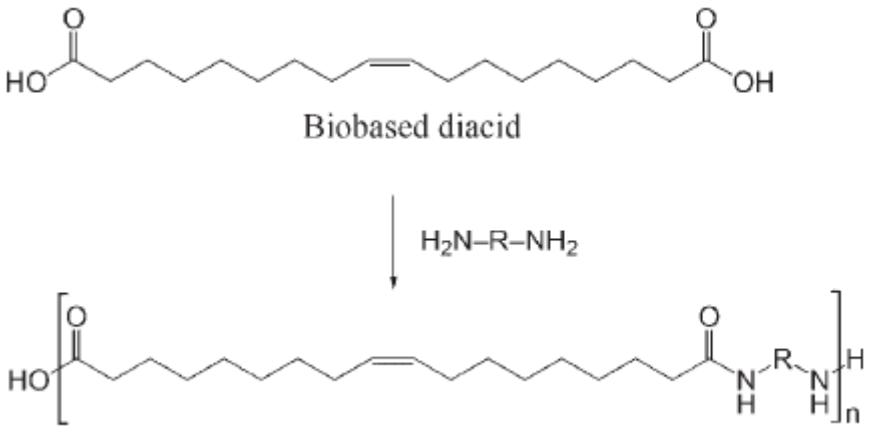


Figure 38 – Synthèse d'un polyamide insaturé à partir de l'acide Z-octadec-9-ènedioique et d'une diamine [178].

D'autres polyamides partiellement biosourcés ont été synthétisés à partir d'acides aminés comme la glycine ou la sarcosine [180, 181].

La sarcosine (figure 39) est un acide aminé naturel présent dans les muscles et d'autres tissus du corps : c'est un intermédiaire naturel dans le métabolisme de la choline en glycine.

Elle peut être utilisée comme monomère biosourcé de départ dans la synthèse du polyamide : poly (succinylsarcosine-éthylènediamine).

Ainsi, des polyamides biodégradables de haute masse molaire ont été décrits à partir de succinylsarcosine et d'éthylène diamine par polycondensation dans l'eau en utilisant du 1-éthyl-3-(3-diméthyl-aminopropyl)-carbodiimide (EDC.HCl) et du 1-hydroxybenzotriazole (HOBt) [180].

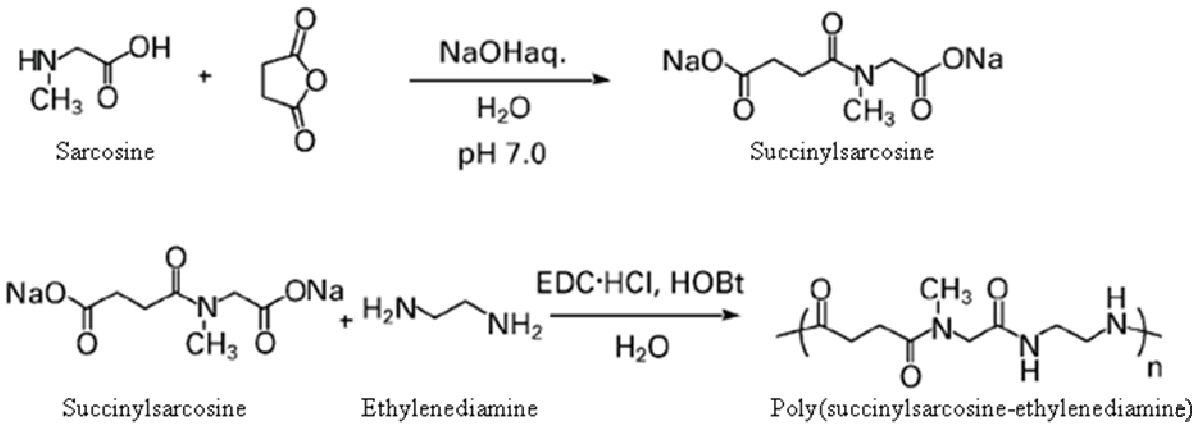


Figure 39 – Synthèse du poly (succinylsarcosine-éthylènediamine) [180].

La température optimale de polycondensation est comprise entre 10 et 20°C. 24 heures après l'addition de EDC.HCl, le mélange est passé à travers une colonne PD-10 et une fraction de haute masse molaire (autour de 200 000 g/mol maximum) est récupérée.

III-2.2.2. Microcapsules en polyamide biosourcé.

Nos travaux s'inscrivent dans ce domaine encore peu exploré.

La norme REACH sur l'utilisation de produits toxiques étant de plus en plus drastique, il existe une forte probabilité que le formaldéhyde, classé cancérogène de catégorie 3, soit interdit dans les années à venir. Or, la grande majorité des microcapsules utilisées dans le domaine textile sont des microcapsules qui ont une membrane à base de formaldéhyde (principalement en mélamine-formaldéhyde) [8, 182-187]. En effet, ces résines ont de bonnes propriétés thermiques et mécaniques (contrainte à la rupture en traction comprise entre 25 et 30 MPa, température de fusion comprise entre 120°C et 345°C selon le type de résine) [188, 189]. Cependant, à cause de la présence de formaldéhyde résiduel dans les microcapsules, ces systèmes ne seront plus viables d'ici quelques années.

Pour remplacer les capsules à base de formaldéhyde, notre choix s'est porté sur les polyamides dont les propriétés sont potentiellement intéressantes puisque les polyamides connus ont une bonne résistance mécanique (contrainte de rupture en traction comprise entre 55 et 100 MPa), une élasticité intéressante (allongement à la rupture en traction compris entre 30 et 300%) et surtout une haute température de fusion (entre 170 et 320°C) [190]. En effet, les microcapsules obtenues doivent pouvoir être appliquées et fixées sur textile et donc résister à des contraintes mécaniques et à d'assez hautes températures (jusqu'à 150°C). Il était donc important de choisir un polymère pouvant supporter de telles températures d'où la sélection des polyamides.

Les microcapsules en polyamide sont formées par polycondensation interfaciale (cf § I de la partie bibliographie) à partir de diamines et de dichlorures d'acide. Nous avons choisi de nous intéresser à des monomères biosourcés dans l'optique de remplacer le formaldéhyde et de prévenir les futures mesures de REACH, tout en orientant le projet dans une optique de développement durable et de chimie verte.

Étant donné la rareté des diamines biosourcées, notre choix s'est porté sur le 1,4 diaminobutane. Le 1,4 diaminobutane peut être obtenu à partir de l'acide succinique (figure 41), de l'acide glutamique ou de la glutamine suivant les modifications chimiques décrites dans la figure 40 [191-193]. Le chlorure d'acide biosourcé que nous avons retenu est le chlorure de succinyle celui-ci pouvant être facilement obtenu à partir de l'acide succinique comme indiqué sur les figures 41 et 42 [191, 194].

Le réalisme de notre proposition s'appuit sur le fait que l'acide succinique est une plateforme chimique très importante et permet l'obtention de nombreux composés par modifications chimiques. Il a ainsi été sélectionné par le « US Department of Energy Efficiency and Renewable Energy » comme « Top Value Added Chemicals from Biomass » [195]. De part son utilisation grandissante, la production à l'échelle industrielle s'adapte aux besoins et de nouvelles usines sont construites ou agrandies (DSM, Roquette, Myriant, BioAmber, BASF/Purac). Ainsi, d'ici 2015, les nouvelles usines mises en place pourront produire plus de 200 000 tonnes d'acide succinique biosourcé par an [196]. Ceci nous laisse donc penser qu'il sera bientôt facile d'obtenir nos deux monomères biosourcés dans des quantités permettant une application industrielle du procédé.

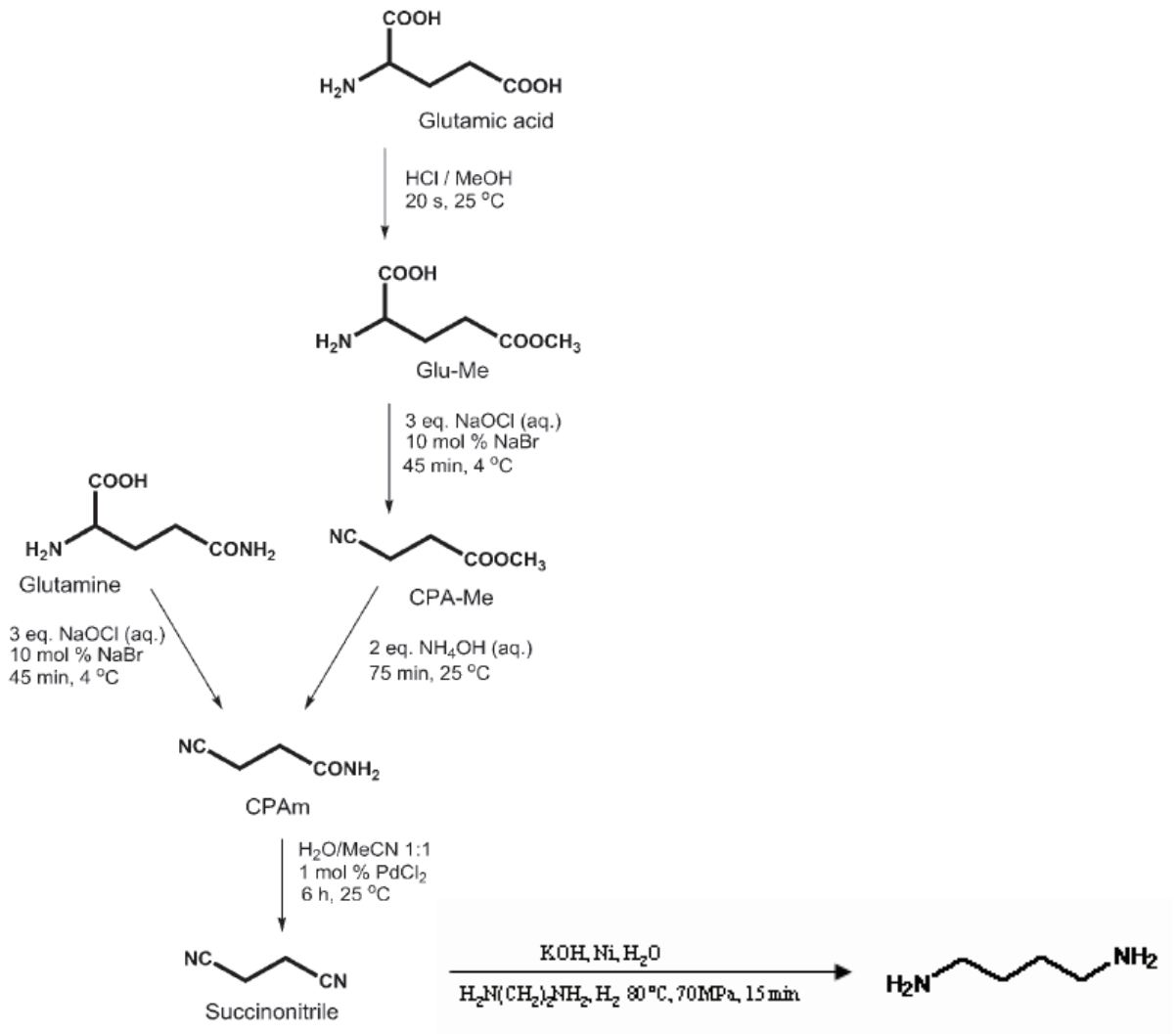


Figure 40 – Voie de synthèse du 1,4 diaminobutane à partir de l'acide glutamique et de la glutamine [192, 193].

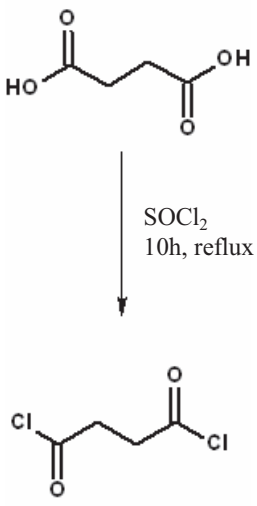


Figure 41 – Voie de synthèse du chlorure de succinyle à partir de l'acide succinique [191, 194].

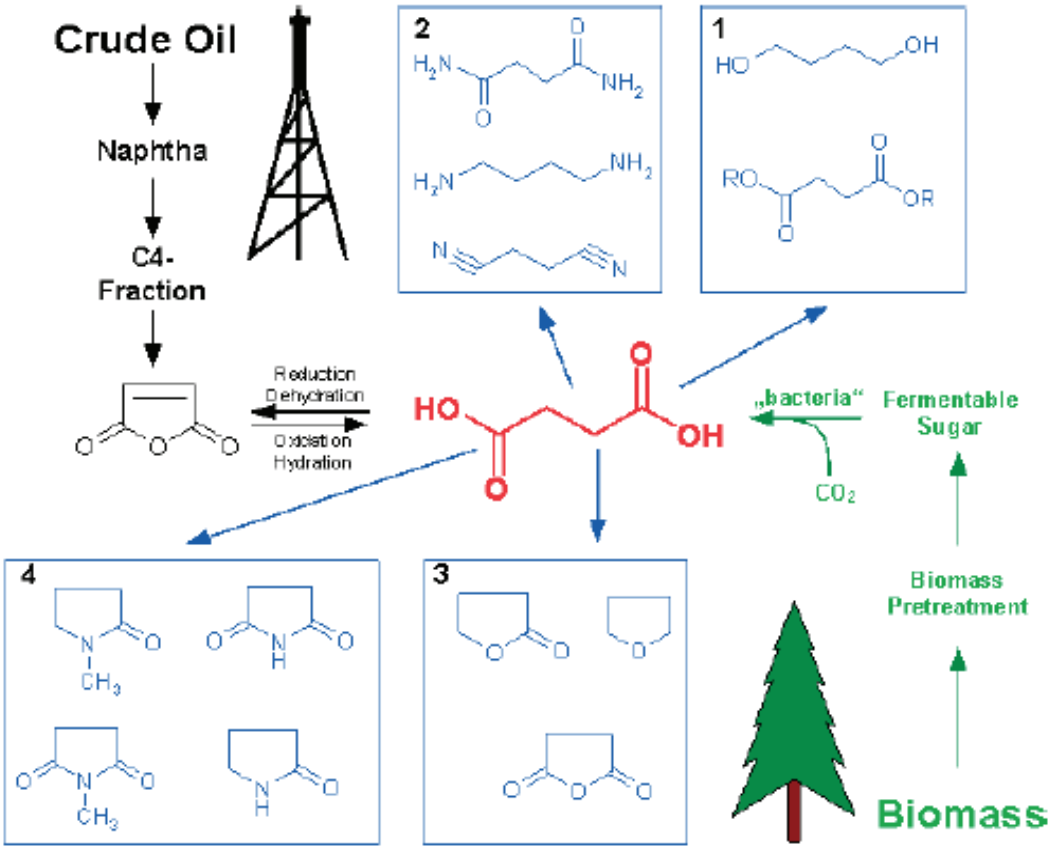


Figure 42 – Voies possibles pour la production d'acide succinique et ses produits dérivés par conversion chimique : 1) Acyclique contenant O (*esters succiniques, 1,4 butanediol*) 2) Acyclique contenant O et N (*succinamide, 1,4-butanediamine, succinonitrile*) 3) Cyclique contenant O, 4) Cyclique contenant O et N [191].

En faisant réagir le diaminobutane 1,4 et le chlorure de succinyle par polycondensation d'après la réaction de Schotten-Baumann, nous obtenons le polyamide 4,4 (PA 4,4).

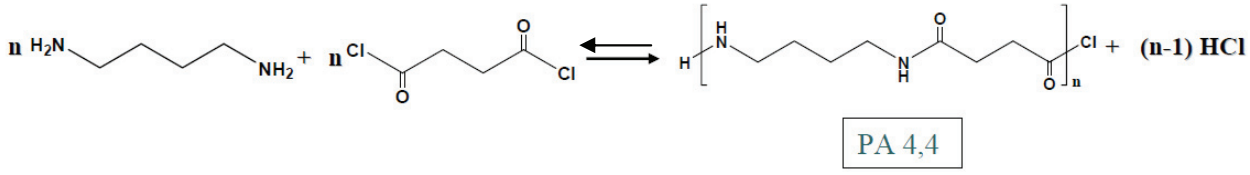


Figure 43 – Synthèse du polyamide 4,4 par polycondensation d'après la réaction de Schotten-Baumann.

La littérature ne fait pas mention du PA 4,4 mise à part une publication de Jones parue en 1996 [197]. Dans cette publication, les auteurs comparent la structure et la morphologie des cristaux de nylons 4, 4 ; 6, 4 ; 8, 4 ; 10, 4 et 12, 4 synthétisés en solution et indiquent que dans le cas de leur polyamide 4,4, la dégradation apparaît avant la fusion extrapolée. N'ayant donc que très peu d'informations sur les caractéristiques thermiques et mécaniques de ce

polymère et afin de nous aider dans l'étude de la structure chimique de la membrane polymère des microcapsules, nous avons synthétisé et caractérisé des modèles oligomères polyamide de différentes longueurs (DP_3 et DP_5) et ayant des fins de chaînes différents (fins de chaîne $-CH_3$, -COOH et $-NH_2$) ainsi que le modèle de PA 4,4 synthétisé en solution et la membrane PA 4,4 en interfaciale plan.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la formation de microcapsules en polyamide biosourcé par polycondensation interfaciale et à leur caractérisation ainsi qu'à la caractérisation de la membrane polyamide 4,4.

Enfin, nous avons testé l'application textile de ces microcapsules sur du coton et du polyamide avec et sans liant.

1. Thies, C., *Microencapsulation.* Encyclopiedia of Polymer Science Engineering, 1987. **9**: p. 724-745.
2. Griffin, W.C., *Encapsulation of flavors*. 1951: US.
3. Green, B.K., Scheleicher, L., *Manifold record material*. 1956: US.
4. Tsuji, K., *Microencapsulation of pesticides and their improved handling safety.* Journal of Microencapsulation, 2001. **18**(2): p. 137-147.
5. Park, S.J., Shin, Y.S., and Lee, J.R., *Preparation and characterization of microcapsules containing lemon oil.* Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **241**(2): p. 502-508.
6. Obidike, I.C. and Emeje, M.O., *Microencapsulation enhances the anti-ulcerogenic properties of Entada africana leaf extract.* Journal of Ethnopharmacology, 2011. **137**(1): p. 553-561.
7. Sanchez, P., Sanchez-Fernandez, M.V., Romero, A., Rodriguez, J.F., and Sanchez-Silva, L., *Development of thereto-regulating textiles using paraffin wax microcapsules.* Thermochimica Acta, 2010. **498**(1-2): p. 16-21.
8. Monllor, P., Bonet, M.A., and Cases, F., *Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics.* European Polymer Journal, 2007. **43**(6): p. 2481-2490.
9. Richard, J., Benoit, J.P., *Microencapsulation.* Techniques de l'Ingénieur Traité Génie des procédés, 2000: p. 1-20.
10. Thies, C., *Microspheres, microcapsules and liposomes*. Citus Books ed. Preparation and chemical applications. Vol. 47. 1999.
11. Arshady, R., *Microspheres and Microcapsules, a Survey of Manufacturing Techniques .3. Solvent Evaporation.* Polymer Engineering and Science, 1990. **30**(15): p. 915-924.
12. Benoît, J.P. and Richard, J., *Microencapsulation*. 2000, Techniques de l'ingénieur.
13. Creates, *Les techniques de microencapsulation et leurs applications*.
14. Guo, H.L., Zhao, X.P., and Wang, J.P., *Synthesis of functional microcapsules containing suspensions responsive to electric fields.* Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **284**(2): p. 646-651.
15. Strubbe, F., Beunis, F., and Neyts, K., *Determination of the effective charge of individual colloidal particles.* Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **301**(1): p. 302-309.
16. Gao, C.Y., Mohwald, H., and Shen, J.C., *Thermosensitive poly (allylamine)-g-poly (N-isopropylacrylamide): synthesis, phase separation and particle formation.* Polymer, 2005. **46**(12): p. 4088-4097.
17. Lamprecht, A., Yamamoto, H., Takeuchi, H., and Kawashima, Y., *pH-sensitive microsphere delivery increases oral bioavailability of calcitonin.* Journal of Controlled Release, 2004. **98**(1): p. 1-9.
18. Felber, A.E., Dufresne, M.-H.l.n., and Leroux, J.-C., *pH-sensitive vesicles, polymeric micelles, and nanospheres prepared with polycarboxylates.* Advanced Drug Delivery Reviews, (0).
19. Braunecker, J., Baba, M., Milroy, G.E., and Cameron, R.E., *The effects of molecular weight and porosity on the degradation and drug release from polyglycolide.* International Journal of Pharmaceutics, 2004. **282**(1â€“2): p. 19-34.
20. Klose, D., Siepmann, F., Elkharraz, K., Krenzlin, S., and Siepmann, J., *How porosity and size affect the drug release mechanisms from PLGA-based microparticles.* International Journal of Pharmaceutics, 2006. **314**(2): p. 198-206.
21. Pinto Reis, C., Neufeld, R.J., Ribeiro, A.J., and Veiga, F., *Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles.* Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine, 2006. **2**(1): p. 8-21.

22. Guery, J., *Emulsions doubles cristallisables: stabilité, encapsulation et relargage*, in *Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux, Université Paris VI*. 2006, Université Paris VI: Paris.
23. Bartkowiak, A. and Hunkeler, D., *Alginate-oligochitosan microcapsules: A mechanistic study relating membrane and capsule properties to reaction conditions.* Chemistry of Materials, 1999. **11**(9): p. 2486-2492.
24. Yang, Y.Y., Chung, T.S., and Ng, N.P., *Morphology, drug distribution, and in vitro release profiles of biodegradable polymeric microspheres containing protein fabricated by double-emulsion solvent extraction/evaporation method.* Biomaterials, 2001. **22**(3): p. 231-241.
25. Wang, J., Wang, B.A., and Schwendeman, S.P., *Characterization of the initial burst release of a model peptide from poly(D,L-lactide-co-glycolide) microspheres.* Journal of Controlled Release, 2002. **82**(2-3): p. 289-307.
26. Shah, S.S., Cha, Y., and Pitt, C.G., *Poly(Glycolic Acid-Co-Dl-Lactic Acid) - Diffusion or Degradation Controlled Drug Delivery.* Journal of Controlled Release, 1992. **18**(3): p. 261-270.
27. Soottitantawat, A., Takayama, K., Okamura, K., Muranaka, D., Yoshii, H., Furuta, T., Ohkawara, M., and Linko, P., *Microencapsulation of l-menthol by spray drying and its release characteristics.* Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005. **6**(2): p. 163-170.
28. Wesseling, M. and Bodmeier, R., *Drug release from beads coated with an aqueous colloidal ethylcellulose dispersion, Aquacoat (R), or an organic ethylcellulose solution.* European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 1999. **47**(1): p. 33-38.
29. Yoo, S.H., Song, Y.B., Chang, P.S., and Lee, H.G., *Microencapsulation of alpha-tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties.* International Journal of Biological Macromolecules, 2006. **38**(1): p. 25-30.
30. Gouin, S., *Fluidized bed microencapsulation: Thermodynamics of aqueous and ethanolic coating processes.* Journal of Microencapsulation, 2005. **22**(8): p. 829-839.
31. Shi, X.Y. and Tan, T.W., *Preparation of chitosan/ethylcellulose complex microcapsule and its application in controlled release of vitamin D-2.* Biomaterials, 2002. **23**(23): p. 4469-4473.
32. Highsmith, T.H., Johnston, H.E., *Prilled energetic particles, and process for making the same*. 2001: US.
33. Green, M.D., D'Souza, M.J., Holbrook, J.M., and Wirtz, R.A., *In vitro and in vivo evaluation of albumin-encapsulated primaquine diphosphate prepared by nebulization into heated oil.* Journal of Microencapsulation, 2004. **21**(4): p. 433-444.
34. Jung, J. and Perrut, M., *Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey.* Journal of Supercritical Fluids, 2001. **20**(3): p. 179-219.
35. Zacchi, P., Pietsch, A., Voges, S., Ambrogi, A., Eggers, R., and Jaeger, P., *Concepts of phase separation in supercritical processing.* Chemical Engineering and Processing, 2006. **45**(9): p. 728-733.
36. Lazko, J., Popineau, Y., and Legrand, J., *Soy glycinin microcapsules by simple coacervation method.* Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2004. **37**(1-2): p. 1-8.
37. Chemtob, C., Chaumeil, J.C., and Ndongo, M., *Microencapsulation by Ethylcellulose Phase-Separation - Microcapsule Characteristics.* International Journal of Pharmaceutics, 1986. **29**(1): p. 1-7.
38. Weinbreck, F., Minor, M., and De Kruif, C.G., *Microencapsulation of oils using whey protein/gum arabic coacervates.* Journal of Microencapsulation, 2004. **21**(6): p. 667-679.

39. Lucinda-Silva, R.M. and Evangelista, R.C., *Microspheres of alginate-chitosan containing isoniazid.* Journal of Microencapsulation, 2003. **20**(2): p. 145-152.
40. Haug, I., Williams, M.A.K., Lundin, L., Smidsrod, O., and Draget, K.I., *Molecular interactions in, and rheological properties of, a mixed biopolymer system undergoing order/disorder transitions.* Food Hydrocolloids, 2003. **17**(4): p. 439-444.
41. Fernandez-Carballido, A., Herrero-Vanrell, R., Molina-Martinez, I.T., and Pastoriza, P., *Biodegradable ibuprofen-loaded PLGA microspheres for intraarticular administration - Effect of Labrafil addition on release in vitro.* International Journal of Pharmaceutics, 2004. **279**(1-2): p. 33-41.
42. Itoh, Y., Matsusaki, M., Kida, T., and Akashi, M., *Enzyme-Responsive Release of Encapsulated Proteins from Biodegradable Hollow Capsules.* Biomacromolecules, 2006. **7**(10): p. 2715-2718.
43. Yu, A., Gentle, I.R., and Lu, G.Q., *Biocompatible polypeptide microcapsules via templating mesoporous silica spheres.* Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**(1): p. 341-345.
44. De Koker, S., De Geest, B.G., Cuvelier, C., Ferdinande, L., Deckers, W., Hennink, W.E., De Smedt, S., and Mertens, N., *In vivo cellular uptake, degradation, and biocompatibility of polyelectrolyte microcapsules.* Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3754-3763.
45. Zhang, W.J., D'Agosto, F., Boyron, O., Rieger, J., and Charleux, B., *Toward Better Understanding of the Parameters that Lead to the Formation of Nonspherical Polystyrene Particles via RAFT-Mediated One-Pot Aqueous Emulsion Polymerization.* Macromolecules, 2012. **45**(10): p. 4075-4084.
46. Delaittre, G., Save, M., and Charleux, B., *Nitroxide-mediated aqueous dispersion polymerization: From water-soluble macroalkoxyamine to thermosensitive nanogels.* Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(15): p. 1528-1533.
47. Wan, W.-M., Sun, X.-L., and Pan, C.-Y., *Morphology Transition in RAFT Polymerization for Formation of Vesicular Morphologies in One Pot.* Macromolecules, 2009. **42**(14): p. 4950-4952.
48. Blanazs, A., Madsen, J., Battaglia, G., Ryan, A.J., and Armes, S.P., *Mechanistic Insights for Block Copolymer Morphologies: How Do Worms Form Vesicles?* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(41): p. 16581-16587.
49. Cao, Z.H., Shan, G.R., Sheibat-Othman, N., Putaux, J.L., and Bourgeat-Lami, E., *Synthesis of Oily Core-Hybrid Shell Nanocapsules Through Interfacial Free Radical Copolymerization in Miniemulsion: Droplet Formation and Nucleation.* Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2010. **48**(3): p. 593-603.
50. Nishioka, Y. and Yoshino, H., *Lymphatic targeting with nanoparticulate system.* Advanced Drug Delivery Reviews, 2001. **47**(1): p. 55-64.
51. Olbrich, C., Hauff, P., Scholle, F., Schmidt, W., Bakowsky, U., Briel, A., and Schirner, M., *The in vitro stability of air-filled polybutylcyanoacrylate microparticles.* Biomaterials, 2006. **27**(19): p. 3549-3559.
52. Muller, R.H., Lherm, C., Herbort, J., Blunk, T., and Couvreur, P., *Alkylcyanoacrylate Drug Carriers .1. Physicochemical Characterization of Nanoparticles with Different Alkyl Chain-Length.* International Journal of Pharmaceutics, 1992. **84**(1): p. 1-11.
53. Andrieux, K. and Couvreur, P., *Polyalkylcyanoacrylate nanoparticles for delivery of drugs across the blood-brain barrier.* Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2009. **1**(5): p. 463-474.
54. Vauthier, C., Dubernet, C., Chauvierre, C., Brigger, I., and Couvreur, P., *Drug delivery to resistant tumors: the potential of poly(alkyl cyanoacrylate) nanoparticles.* Journal of Controlled Release, 2003. **93**(2): p. 151-160.

55. Bouchemal, K., Briancon, S., Chaumont, P., Fessi, H., and Zydowicz, N., *Microencapsulation of dehydroepiandrosterone (DHEA) with poly(ortho ester) polymers by interfacial polycondensation.* Journal of Microencapsulation, 2003. **20**(5): p. 637-651.
56. Vandegaer, J.E., *Encapsulation by interfacial polycondensation*. 1971.
57. Soto-Portas, M.L., *Elaboration et caractérisation des microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale*. 2003, UCBL: Lyon.
58. Gaudin, F., *Synthèse de nanocapsules de polyurethane par polyaddition interfaciale en minimemulsion*, in *Ecole doctorale Matériaux*. 2009, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon.
59. Genta, I., Perugini, P., Modena, T., Pavanetto, F., Castelli, F., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., and Conti, B., *Miconazole-loaded 6-oxychitinâ€"chitosan microcapsules.* Carbohydrate Polymers, 2003. **52**(1): p. 11-18.
60. Danicher, L., Gramain, P., Frere, Y., and Le Calve, A., *Model capsules I. Synthesis, characteristics and properties of millimetric polyamide capsules.* Reactive & Functional Polymers, 1999. **42**(1): p. 111-125.
61. Zhang, M.Z., Ni, P.H., and Yan, N.X., *Effect of Operation Variables and Monomers on the Properties of Polyamide Microcapsules.* Journal of Microencapsulation, 1995. **12**(4): p. 425-435.
62. Tylkowski, B., Pregowska, M., Jamowska, E., Garcia-Valls, R., and Giamberini, M., *Preparation of a new lightly cross-linked liquid crystalline polyamide by interfacial polymerization. Application to the obtainment of microcapsules with photo-triggered release.* European Polymer Journal, 2009. **45**(5): p. 1420-1432.
63. Soto-Portas, M.L., Argillier, J.F., Mechin, F., and Zydowicz, N., *Preparation of oily core polyamide microcapsules via interfacial polycondensation.* Polymer International, 2003. **52**(4): p. 522-527.
64. Vaida, C., Mela, P., Kunna, K., Sternberg, K., Keul, H., and Moller, M., *Microparticles for Drug Delivery Based on Functional Polycaprolactones with Enhanced Degradability: Loading of Hydrophilic and Hydrophobic Active Compounds.* Macromolecular Bioscience, 2010. **10**(8): p. 925-933.
65. Odian, G., *Principles of polymerization*. 3rd ed, ed. Polytechnica. 1994, Chichester, New-York, Paris: John Wiley & Sons.
66. Bouchemal, K., Briancon, S., Perrier, E., Fessi, H., Bonnet, I., and Zydowicz, N., *Synthesis and characterization of polyurethane and poly(ether urethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification.* International Journal of Pharmaceutics, 2004. **269**(1): p. 89-100.
67. Frere, W., Danicher, L., and Gramain, P., *Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation.* European Polymer Journal, 1998. **34**(2): p. 193-199.
68. Persico, P., Carfagna, C., Danicher, L., and Frere, Y., *Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by inter-facial polymerization.* Journal of Microencapsulation, 2005. **22**(5): p. 471-486.
69. Theron, F., Anxionnaz-Minvielle, Z., Le Sauze, N., and Cabassud, M., *Transposition from a batch to a continuous process for microencapsulation by interfacial polycondensation.* Chemical Engineering and Processing, 2012. **54**: p. 42-54.
70. Chen, W., Liu, X., and Lee, D.W., *Fabrication and characterization of microcapsules with polyamide-polyurea as hybrid shell.* Journal of Materials Science, 2012. **47**(4): p. 2040-2044.

71. Mazo, P., Rios, L.A., and Restrepo, G., *Synthesis of Polyurea Microcapsules from Renewable Amines by Double Emulsification.* Polimeros-Ciencia E Tecnologia, 2011. **21**(2): p. 123-130.
72. Lu, S.F., Xing, J.W., Zhang, Z.H., and Jia, G.P., *Preparation and Characterization of Polyurea/Polyurethane Double-Shell Microcapsules Containing Butyl Stearate Through Interfacial Polymerization.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **121**(6): p. 3377-3383.
73. Salaun, F., Bedek, G., Devaux, E., Dupont, D., and Gengembre, L., *Microencapsulation of a cooling agent by interfacial polymerization: Influence of the parameters of encapsulation on poly(urethane-urea) microparticles characteristics.* Journal of Membrane Science, 2011. **370**(1-2): p. 23-33.
74. Dhumal, S.S. and Suresh, A.K., *Understanding interfacial polycondensation: Experiments on polyurea system and comparison with theory.* Polymer, 2010. **51**(5): p. 1176-1190.
75. Torini, L., Argillier, J.F., and Zydowicz, N., *Interfacial polycondensation encapsulation in miniemulsion.* Macromolecules, 2005. **38**(8): p. 3225-3236.
76. Musyanovych, A. and Landfester, K., *Synthesis of Poly(butylcyanoacrylate) Nanocapsules by Interfacial Polymerization in Miniemulsions for the Delivery of DNA Molecules*, in *Surface and Interfacial Forces - from Fundamentals to Applications*. 2008, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 120-127.
77. Herrmann, C., Crespy, D., and Landfester, K., *Synthesis of hydrophilic polyurethane particles in non-aqueous inverse miniemulsions.* Colloid and Polymer Science, 2011. **289**(10): p. 1111-1117.
78. Rosenbauer, E.M., Wagner, M., Musyanovych, A., and Landfester, K., *Controlled Release from Polyurethane Nanocapsules via pH-, UV-Light- or Temperature-Induced Stimuli.* Macromolecules, 2010. **43**(11): p. 5083-5093.
79. Landfester, K., Musyanovych, A., and Mailander, V., *From Polymeric Particles to Multifunctional Nanocapsules for Biomedical Applications Using the Miniemulsion Process.* Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2010. **48**(3): p. 493-515.
80. Giraud, S., Bourbigot, S., Rochery, M., Vroman, I., Tighzert, L., and Delobel, R., *Microencapsulation of phosphate: application to flame retarded coated cotton.* Polymer Degradation and Stability, 2002. **77**(2): p. 285-297.
81. Mathiowitz, E. and Cohen, M.D., *Polyamide Microcapsules for Controlled Release .1. Characterization of the Membranes.* Journal of Membrane Science, 1989. **40**(1): p. 1-26.
82. Siebert, J.M., Baier, G., Musyanovych, A., and Landfester, K., *Towards copper-free nanocapsules obtained by orthogonal interfacial "click" polymerization in miniemulsion.* Chemical Communications, 2012. **48**(44): p. 5470-5472.
83. Zhang, J., Li, C., Xue, Z.-Y., Cheng, H.-W., Huang, F.-W., Zhuo, R.-X., and Zhang, X.-Z., *Fabrication of lactobionic-loaded chitosan microcapsules as potential drug carriers targeting the liver.* Acta Biomaterialia, 2010. **7**(4): p. 1665-1673.
84. IUPAC, *Colloïdes*.
85. Thiam, A.R., *Émulsions adhésives et non adhésives: stabilité et propriétés des interfaces étudiées par la microfluidique.*, in *École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre*. 2010, Université Paris IV: Paris.
86. Durand, A. and Marie, E., *Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization.* Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **150**(2): p. 90-105.
87. Riess, G. and Labbe, C., *Block copolymers in emulsion and dispersion polymerization.* Macromolecular Rapid Communications, 2004. **25**(2): p. 401-435.

88. Burguiere, C., Chassenieux, C., and Charleux, B., *Characterization of aqueous micellar solutions of amphiphilic block copolymers of poly(acrylic acid) and polystyrene prepared via ATRP. Toward the control of the number of particles in emulsion polymerization.* Polymer, 2003. **44**(3): p. 509-518.
89. Gibanel, S., Forcada, J., Heroguez, V., Schappacher, M., and Gnanou, Y., *Novel gemini-type reactive dispersants based on PS/PEO block copolymers: Synthesis and application.* Macromolecules, 2001. **34**(13): p. 4451-4458.
90. Kukula, H., Schlaad, H., and Tauer, K., *Linear and star-shaped polystyrene-block-poly(sodium glutamate)s as emulsifiers in the heterophase polymerization of styrene.* Macromolecules, 2002. **35**(7): p. 2538-2544.
91. Taton, D., Gnanou, Y., Matmour, R., Angot, S., Hou, S., Francis, R., Lepoittevin, B., Moinard, D., and Babin, J., *Controlled polymerizations as tools for the design of star-like and dendrimer-like polymers.* Polymer International, 2006. **55**(10): p. 1138-1145.
92. Logan, J.L., Masse, P., Gnanou, Y., Taton, D., and Duran, R.S., *Polystyrene-block-poly(ethylene oxide) stars as surface films at the air/water interface.* Langmuir, 2005. **21**(16): p. 7380-7389.
93. Larpent, C., *Tensioactifs*. 1995, Techniques de l'ingénieur.
94. Vandamme, T., Poncelet, D, Subra-Paternault, P, *Microencapsulation*. Tec&Doc. 2007: lavoisier.
95. Bancroft, W.D., *The theory of emulsification.* Journal of Physical Chemistry, 1913. **17**: p. 501-519.
96. Griffin, W.C., *Calculation of HLB values of non ionic surfactants.* Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1954. **5**: p. 249-256.
97. Sanchez, C., *Introduction à la physico-chimie de la matière divisée*. 2001, Palaiseau: École Polytechnique, Département de chimie.
98. Chang, T.M.S., Macintos, F., and Mason, S.G., *Semipermeable Aqueous Microcapsules .I. Preparation and Properties.* Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, 1966. **44**(1): p. 115-28.
99. Koishi, M., Fukuhara, N., and Kondo, T., *Studies on Microcapsules .2. Preparation of Polyphthalamide Microcapsules.* Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1969. **17**(4): p. 804-&.
100. Muramatsu, N., Shiga, K., and Kondo, T., *Preparation of Polyamide Microcapsules Having Narrow Size Distributions.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(2): p. 171-178.
101. Alexandridou, S. and Kiparissides, C., *Production of Oil-Containing Polyterephthalamide Microcapsules by Interfacial Polymerization - an Experimental Investigation of the Effect of Process Variables on the Microcapsule Size Distribution.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(6): p. 603-614.
102. Yan, N., Zhang, M., and Ni, P., *Study on Polyamide Microcapsules Containing Oily Liquids.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(4): p. 365-372.
103. Zydowicz, N., Chaumont, P., and Soto-Portas, M.L., *Formation of aqueous core polyamide microcapsules obtained via interfacial polycondensation - Optimization of the membrane formation through pH control.* Journal of Membrane Science, 2001. **189**(1): p. 41-58.
104. Chai, G.Y. and Krantz, W.B., *Formation and Characterization of Polyamide Membranes Via Interfacial Polymerization.* Journal of Membrane Science, 1994. **93**(2): p. 175-192.
105. Arshady, R., *Preparation of Microspheres and Microcapsules by Interfacial Polycondensation Techniques.* Journal of Microencapsulation, 1989. **6**(1): p. 13-28.

106. Arshady, R., *Preparation of Nanospheres and Microspheres by Polycondensation Techniques.* Journal of Microencapsulation, 1989. **6**(1): p. 1-12.
107. Arshady, R., *Microcapsules for Food.* Journal of Microencapsulation, 1993. **10**(4): p. 413-435.
108. Janssen, L.J.J.M. and te Nijenhuis, K., *Encapsulation by interfacial polycondensation. II. The membrane wall structure and the rate of the wall growth.* Journal of Membrane Science, 1992. **65**(1): p. 69-75.
109. Janssen, L.J.J.M. and te Nijenhuis, K., *Encapsulation by interfacial polycondensation. I. The capsule production and a model for wall growth.* Journal of Membrane Science, 1992. **65**(1): p. 59-68.
110. Janssen, L.J.J.M., Boersma, A., and te Nijenhuis, K., *Encapsulation by interfacial polycondensation. III. Microencapsulation; the influence of process conditions on wall permeability.* Journal of Membrane Science, 1993. **79**(1): p. 11-26.
111. Dhumal, S.S., Wagh, S.J., and Suresh, A.K., *Interfacial polycondensationâ€"Modeling of kinetics and film properties.* Journal of Membrane Science, 2008. **325**(2): p. 758-771.
112. Freger, V. and Srebnik, S., *Mathematical model of charge and density distributions in interfacial polymerization of thin films.* Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(5): p. 1162-1169.
113. Bouchemal, K., Couenne, F., Briancon, S., Fessi, H., and Tayakout, M., *Polyamides nanocapsules: Modeling and wall thickness estimation.* Aiche Journal, 2006. **52**(6): p. 2161-2170.
114. Morgan, P.W., Kwolek, S.L., *Interfacial Polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquide interfaces.* Journal of polymer science, 1959. **XL**: p. 299-327.
115. Li, J., Hitchcock, A.P., Stover, H.D.H., and Shirley, I., *A New Approach to Studying Microcapsule Wall Growth Mechanisms.* Macromolecules, 2009. **42**(7): p. 2428-2432.
116. Freger, V., *Kinetics of film formation by interfacial polycondensation.* Langmuir, 2005. **21**(5): p. 1884-1894.
117. Wagh, S.J., Dhumal, S.S., and Suresh, A.K., *An experimental study of polyurea membrane formation by interfacial polycondensation.* Journal of Membrane Science, 2009. **328**(1-2): p. 246-256.
118. Wittbecker, E.L., Morgan, P.W., *Interfacial Polycondensation.* Journal of polymer science 1959. **XL**: p. 289-297.
119. Crawford, P.J., Braddbury, J.H., *Kinetics of an interfacial polycondensation reaction. part I. Hydrolysis of terephthaloyl chloride.* transactions of the faraday society, 1968. **64**: p. 185-191.
120. Wasley, W.L., Whitfield, R.E., Miller, L.A., Kodani, R.Y., *Wool stabilization by interfacial polymerization Part VI: relative rates of hydrolysis of acid chlorides.* textile research journal, 1963: p. 1029-1032.
121. Morgan, P.W., *Interfacial polycondensation in unstirred systems.* Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods, 1965(N.Y. Interscience publications): p. 65.
122. Beaman, R.G., Morgan, P.W., Koller, C.R., Wittbecker, E.L., Magat, E. E., *Interfacial polycondensation. III. Polyamides.* journal of polymer science, 1959. **XL**: p. 329-336.
123. Chu, D.H., *Synthèse de copolymères amphiphiles à blocs POE-PS. Application à la stabilisation d'émulsions inverses en vue de la formation de microcapsules polyamide à coeur aqueux par polycondensation interfaciale*, in *Ecole doctorale Materiaux*. 2008, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon.

124. Valot, P., *Développement de nouveaux supports textiles contenant des microcapsules de principe actif médicamenteux pour orthèses*, in *Ecole Doctorale Matériaux*. 2007, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon.
125. Ibrahim, E., *Synthèse de microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale: etude modèle, application à l'encapsulation d'un anti-inflammatoire*, in *Ecole doctorale Matériaux*. 2010, Université Claude Bernard: Lyon.
126. Essawy, H. and Tauer, K., *Polyamide capsules via soft templating with oil drops-1. Morphological studies of the capsule wall.* Colloid and Polymer Science, 2010. **288**(3): p. 317-331.
127. Rabetafika, H.N., Paquot, M., and Dubois, P., *Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique.* Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 2006. **10**(3): p. 185-196.
128. Nouailhas, H., Aouf, C., Le Guerneve, C., Caillol, S., Boutevin, B., and Fulcrand, H., *Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins. Part 1. Glycidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin (vol 49, pg 2261, 2011).* Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2011. **49**(14): p. 3239-3239.
129. Palaskar, D.V., Boyer, A., Cloutet, E., Alfos, C., and Cramail, H., *Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach.* Biomacromolecules, 2010. **11**(5): p. 1202-1211.
130. Palaskar, D.V., Boyer, A., Cloutet, E., Le Meins, J.F., Gadenne, B., Alfos, C., Farcet, C., and Cramail, H., *Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks.* Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2012. **50**(9): p. 1766-1782.
131. Desroches, M., Escouvois, M., Auvergne, R., Caillol, S., and Boutevin, B., *From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products.* Polymer Reviews, 2012. **52**(1): p. 38-79.
132. Stemmelen, M., Pessel, F., Lapinte, V., Caillol, S., Habas, J.P., and Robin, J.J., *A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material.* Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2011. **49**(11): p. 2434-2444.
133. Han, B., Shen, B., Wang, Z., Shi, M., Li, H., Peng, C., Zhao, Q., and Gao, C., *Layered microcapsules for daunorubicin loading and release as well as in vitro and in vivo studies.* Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**(1): p. 36-46.
134. Qiu, X., Leporatti, S., Donath, E., and MÃ¶hwald, H., *Studies on the Drug Release Properties of Polysaccharide Multilayers Encapsulated Ibuprofen Microparticles.* Langmuir, 2001. **17**(17): p. 5375-5380.
135. Shutava, T.G. and Lvov, Y.M., *Nano-engineered Microcapsules of Tannic Acid and Chitosan for Protein Encapsulation.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(6): p. 1655-1661.
136. Lee, P.S., Yim, S.G., Choi, Y., Van Anh Ha, T., and Ko, S., *Physiochemical properties and prolonged release behaviours of chitosan-denatured β-lactoglobulin microcapsules for potential food applications.* Food Chemistry, 2012. **134**(2): p. 992-998.
137. Bartkowiak, A. and Hunkeler, D., *Carrageenan-oligochitosan microcapsules: optimization of the formation process.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2001. **21**(4): p. 285-298.
138. Lee, H., Jeong, Y., and Park, T.G., *Shell Cross-Linked Hyaluronic Acid/Polylysine Layer-by-Layer Polyelectrolyte Microcapsules Prepared by Removal of Reducible Hyaluronic Acid Microgel Cores.* Biomacromolecules, 2007. **8**(12): p. 3705-3711.

139. Wang, C., Ye, S., Dai, L., Liu, X., and Tong, Z., *Enhanced Resistance of Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules to Pepsin Erosion and Release Properties of Encapsulated Indomethacin.* Biomacromolecules, 2007. **8**(5): p. 1739-1744.
140. Qi, W., Yan, X., Duan, L., Cui, Y., Yang, Y., and Li, J., *Glucose-Sensitive Microcapsules from Glutaraldehyde Cross-Linked Hemoglobin and Glucose Oxidase.* Biomacromolecules, 2009. **10**(5): p. 1212-1216.
141. Wang, C., Ye, W., Zheng, Y., Liu, X., and Tong, Z., *Fabrication of drug-loaded biodegradable microcapsules for controlled release by combination of solvent evaporation and layer-by-layer self-assembly.* International Journal of Pharmaceutics, 2007. **338**(1â€“2): p. 165-173.
142. Dai, Z., Heilig, A., Zastrow, H., Donath, E., and Möhwald, H., *Novel Formulations of Vitamins and Insulin by Nanoengineering of Polyelectrolyte Multilayers around Microcrystals.* Chemistry – A European Journal, 2004. **10**(24): p. 6369-6374.
143. Decher, G., *Layer-by-layer assembly: Coatings "a la carte".* Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2003. **226**: p. U460-U460.
144. Kaewprapan, K., Inprakhon, P., Marie, E., and Durand, A., *Enzymatically degradable nanoparticles of dextran esters as potential drug delivery systems.* Carbohydrate Polymers, 2012. **88**(3): p. 875-881.
145. Yuen, C.-W.M., Yip, J., Liu, L.-w., Cheuk, K., Kan, C.-W., Cheung, H.-C., and Cheng, S.-Y., *Chitosan microcapsules loaded with either miconazole nitrate or clotrimazole, prepared via emulsion technique.* Carbohydrate Polymers, 2012(0).
146. Zhang, K., Zhang, H., Hu, X., Bao, S., and Huang, H., *Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **89**(0): p. 61-66.
147. Lv, Y., Zhang, X., Abbas, S., and Karangwa, E., *Simplified optimization for microcapsule preparation by complex coacervation based on the correlation between coacervates and the corresponding microcapsule.* Journal of Food Engineering, 2012. **111**(2): p. 225-233.
148. Rabanel, J.M. and Hildgen, P., *Preparation of hydrogel hollow particles for cell encapsulation by a method of polyester core degradation.* Journal of Microencapsulation, 2004. **21**(4): p. 413-431.
149. Krishnan, S., Kshirsagar, A.C., and Singhal, R.S., *The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent.* Carbohydrate Polymers, 2005. **62**(4): p. 309-315.
150. Zhu, A.P., Li, F.J., and Ji, L.J., *Poly(lactic acid)/N-maleoylchitosan core shell capsules: Preparation and drug release properties.* Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2012. **91**: p. 162-167.
151. Chen, A.Z., Chen, M.Y., Wang, S.B., Huang, X.N., Liu, Y.G., and Chen, Z.X., *Poly(L-histidine)-chitosan/alginate complex microcapsule as a novel drug delivery agent.* Journal of Applied Polymer Science, 2011. **124**(5): p. 3728-3736.
152. Borodina, T., Markvicheva, E., Kunizhev, S., Möhwald, H., Sukhorukov, G.B., and Kreft, O., *Controlled Release of DNA from Self-Degrading Microcapsules.* Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(18-19): p. 1894-1899.
153. Kidchob, T., Kimura, S., and Imanishi, Y., *Preparation, structure and release profile of polypeptide microcapsules.* Journal of Controlled Release, 1996. **40**(3): p. 285-291.
154. Shen, L., Haufe, J., and Patel, M.K., *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009.* 2009, Utrecht University.
155. Thielen, M., *Basics of PLA*, in *Bioplastics Magazine*. 2012. p. 54-56.
156. Castelan, G., *Polymères biodégradables*, T.d. l'ingénieur, Editor. 2007.

157. Nakano, M., Itoh, M., Juni, K., Sekikawa, H., and Arita, T., *Sustained Urinary-Excretion of Sulfamethizole Following Oral-Administration of Enteric Coated Microcapsules in Humans.* International Journal of Pharmaceutics, 1980. **4**(4): p. 291-298.
158. Itoh, M., Nakano, M., Juni, K., and Sekikawa, H., *Sustained-Release of Sulfamethizole, 5-Fluorouracil, and Doxorubicin from Ethylcellulose Polylactic Acid Microcapsules.* Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1980. **28**(4): p. 1051-1055.
159. Visscher, G.E., Robison, R.L., Maulding, H.V., Fong, J.W., Pearson, J.E., and Argentieri, G.J., *Biodegradation of and Tissue Reaction to 50-50 Poly(Dl-Lactide-Co-Glycolide) Microcapsules.* Journal of Biomedical Materials Research, 1985. **19**(3): p. 349-365.
160. Visscher, G.E., Pearson, J.E., Fong, J.W., Argentieri, G.J., Robison, R.L., and Maulding, H.V., *Effect of Particle-Size on the Invitro and Invivo Degradation Rates of Poly(Dl-Lactide-Co-Glycolide) Microcapsules.* Journal of Biomedical Materials Research, 1988. **22**(8): p. 733-746.
161. *PLGA*, Wikipedia.
162. Beck, L.R., Cowsar, D.R., Lewis, D.H., Cosgrove, R.J., Riddle, C.T., Lowry, S.L., and Epperly, T., *New Long-Acting Injectable Microcapsule System for the Administration of Progesterone.* Fertility and Sterility, 1979. **31**(5): p. 545-551.
163. Suzuki, K. and Price, J.C., *Microencapsulation and Dissolution Properties of a Neuroleptic in a Biodegradable Polymer, Poly(D,L-Lactide).* Journal of Pharmaceutical Sciences, 1985. **74**(1): p. 21-24.
164. Wakiyama, N., Juni, K., and Nakano, M., *Influence of Physicochemical Properties of Polylactic Acid on the Characteristics and Invitro Release Patterns of Polylactic Acid Microspheres Containing Local-Anesthetics.* Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1982. **30**(7): p. 2621-2628.
165. Juni, K., Ogata, J., Matsui, N., Kubota, M., and Nakano, M., *Control of Release Rate of Bleomycin from Polylactic Acid Microspheres by Additives.* Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1985. **33**(4): p. 1609-1614.
166. Juni, K., Ogata, J., Nakano, M., Ichihara, T., Mori, K., and Akagi, M., *Preparation and Evaluation Invitro and Invivo of Polylactic Acid Microspheres Containing Doxorubicin.* Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1985. **33**(1): p. 313-318.
167. Benita, S., Benoit, J.P., Puisieux, F., and Thies, C., *Characterization of Drug-Loaded Poly(D,L-Lactide) Microspheres.* Journal of Pharmaceutical Sciences, 1984. **73**(12): p. 1721-1724.
168. Beck, L., Pope, V.Z., Flowers, C.E., Tice, T.R., Lewis, D.H., Moore, A.B., and Gilley, R.M., *Clinical-Trials of Poly(Lactide-Co-Glycolide)Norethisterone (Net) Microcapsules Injectable Biodegradable Contraceptive.* Contraceptive Delivery Systems, 1982. **3**(3-4): p. 59-59.
169. Bodmeier, R. and McGinity, J.W., *Polylactic Acid Microspheres Containing Quinidine Base and Quinidine Sulfate Prepared by the Solvent Evaporation Technique .1. Methods and Morphology.* Journal of Microencapsulation, 1987. **4**(4): p. 279-288.
170. Bodmeier, R. and McGinity, J.W., *Polylactic Acid Microspheres Containing Quinidine Base and Quinidine Sulfate Prepared by the Solvent Evaporation Technique .2. Some Process Parameters Influencing the Preparation and Properties of Microspheres.* Journal of Microencapsulation, 1987. **4**(4): p. 289-297.
171. Jalil, R. and Nixon, J.R., *Microencapsulation Using Poly(L-Lactic Acid) .1. Microcapsule Properties Affected by the Preparative Technique.* Journal of Microencapsulation, 1989. **6**(4): p. 473-484.

172. Yu, X., Zhao, Z.L., Nie, W., Deng, R.H., Liu, S.Q., Liang, R.J., Zhu, J.T., and Ji, X.L., *Biodegradable Polymer Microcapsules Fabrication through a Template-Free Approach.* Langmuir, 2011. **27**(16): p. 10265-10273.
173. Martins, I.M., Rodrigues, S.N., Barreiro, F., and Rodrigues, A.E., *Microencapsulation of thyme oil by coacervation.* Journal of Microencapsulation, 2009. **26**(8): p. 667-675.
174. Martins, I.M., Rodrigues, S.N., Barreiro, M.F., and Rodrigues, A.E., *Release of Thyme Oil from Polylactide Microcapsules.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(24): p. 13752-13761.
175. Han, B., Wang, X.Y., Gao, X.J., Liu, J.G., Liang, F.X., Qu, X.Z., and Yang, Z.Z., *Synthesis and characterization of biodegradable microcapsules for the controlled delivery of calcium hydroxide.* Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2011. **99B**(1): p. 120-126.
176. Caon, T., Zanetti-Ramos, B.G., Lemos-Senna, E., Cloutet, E., Cramail, H., Borsali, R., Soldi, V., and Simoes, C.M.O., *Evaluation of DNA damage and cytotoxicity of polyurethane-based nano- and microparticles as promising biomaterials for drug delivery systems.* Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(5): p. 1655-1665.
177. Zanetti-Ramos, B.G., Lemos-Senna, E., Soldi, V., Borsali, R., Cloutet, E., and Cramail, H., *Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique.* Polymer, 2006. **47**(24): p. 8080-8087.
178. Pardal, F., Salhi, S., Rousseau, B., Tessier, M., Claude, S., and Fradet, A., *Unsaturated polyamides from bio-based Z-octadec-9-enedioic acid.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2008. **209**(1): p. 64-74.
179. Ogunniyi, D.S., *Castor oil: vital industrial raw material.* Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1086-1091.
180. Okamura, A., Hirai, T., Tanihara, M., and Yamaoka, T., *Synthesis and properties of novel biodegradable polyamides containing alpha-amino acids.* Polymer, 2002. **43**(12): p. 3549-3554.
181. Wang, L.Y., Wang, Y.J., and Cao, D.R., *Synthesis and Characterization of Novel Biodegradable Polyamides Containing -amino Acid.* Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry, 2009. **46**(3): p. 312-320.
182. Hong, K. and Park, S., *Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization.* Materials Chemistry and Physics, 1999. **58**(2): p. 128-131.
183. Nelson, G., *Application of microencapsulation in textiles.* International Journal of Pharmaceutics, 2002. **242**(1â€“2): p. 55-62.
184. Salaun, F. and Vroman, I., *Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules.* European Polymer Journal, 2008. **44**(3): p. 849-860.
185. Ocepek, B., Boh, B., Sumiga, B., and Tavcer, P.F., *Printing of antimicrobial microcapsules on textiles.* Coloration Technology, 2012. **128**(2): p. 95-102.
186. Teixeira, C., Martins, I.M.D., Mata, V.L.G., Barreiro, M.F.F., and Rodrigues, A.E., *Characterization and evaluation of commercial fragrance microcapsules for textile application.* Journal of the Textile Institute, 2012. **103**(3): p. 269-282.
187. Shin, Y., Yoo, D.I., and Son, K., *Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **96**(6): p. 2005-2010.
188. Duval, C., *Aminoplastes*. 2012, Techniques de l'Ingénieur.
189. Gazon, F.C., *Fiche de données de sécurité*. 2001.
190. Guérin, B., *Polyamides PA*. 2012, Techniques de l'Ingénieur.

191. Bechthold, I., Bretz, K., Kabasci, S., Kopitzky, R., and Springer, A., *Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources.* Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(5): p. 647-654.
192. Lammens, T.M., Le Notre, J., Franssen, M.C.R., Scott, E.L., and Sanders, J.P.M., *Synthesis of Biobased Succinonitrile from Glutamic Acid and Glutamine.* Chemsuschem. **4**(6): p. 785-791.
193. Vandenbooren, F.H.A.M., *A process of preparation of amines via catalytic hydrogenation of nitriles*, P.I. Application, Editor. 2004.
194. Wang, G., Fu, X.K., Huang, J., Wu, L., and Du, Q.L., *Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films.* Electrochimica Acta. **55**(23): p. 6933-6940.
195. The Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), The National Renewable Energy Laboratory (NREL), Werpy, T., Petersen, G., Aden, A., Bozell, J., Holladay, J., White, J., Manheim, A., Elliot, D., Lasure, L., Jones, S., Gerber, M., Ibsen, K., Lumberg, L., and Kelley, S., *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. 2004.
196. De Guzman, D. (2012) *Chemical industry awaits for bio-succinic acid potential*. ICIS
197. Jones, N.A., Atkins, E.D.T., Hill, M.J., Cooper, S.J., and Franco, L., *Chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Comparisons between nylons 4 4, 6 4, 8 4, 10 4, and 12 4.* Macromolecules, 1996. **29**(18): p. 6011-6018.

– Chapitre II –

Synthèses et Caractérisations de Modèles Polyamide

Introduction 81
I- Synthèses et caractérisations chimiques de modèles oligomères 82
I-1. Synthèses des modèles oligomères PA 4, 4. 83
I-1.1. Synthèse du DP_3 extrémités CH_3 (DP_3-CH_3). 83
I-1.2. Synthèse du DP_3 extrémités COOH (DP_3-COOH). 84
I-1.3. Synthèse du DP_3 extrémités NH_2 (DP_3-NH_2) 85
I-1.4. Synthèse du DP_5 extrémités COOH (DP_5 – COOH). 85
I-1.5. Synthèse du DP_5 extrémités NH_2 (DP_5 -NH_2). 86
I-2. Caractérisations RMN des modèles oligomères PA 4, 4. 87
I-3. Caractérisations spectroscopie ESI des modèles oligomères PA 4, 4. 91
II- Caractérisations thermiques de modèles oligomères 95
II-1. Analyses thermogravimétriques des modèles oligomères. 95
II-2. Caractérisations thermiques DSC des modèles oligomères. 98
III- Synthèse et caractérisations chimiques d'un polyamide modèle en solution. 103
III-1. Caractérisation RMN du PA sol. 103
III-2. Caractérisations MALDI-TOF. 109
IV- Obtention et caractérisations de membranes modèles planes 116
IV-1. Structures chimiques des membranes polyamide modèle plan non lavées (PAintNL). 117
IV-1.1. Caractérisations de PAintNL par RMN ^{13}C. 117
IV-1.2. Caractérisations des membranes planes non lavées par MALDI-TOF. 122
IV-2. Structure chimique des membranes polyamide modèle plan lavées (PAintL). 130
IV-2.1. Caractérisations du PAintL par RMN ^{13}C. 130
IV-2.2. Caractérisations MALDI-TOF 134
V- Propriétés thermiques des modèles polyamide PAsol et PAint. 143
V-1. Analyses thermogravimétriques des modèles PAsol et PAintL. 143
V-2. Caractérisations thermiques DSC des modèles PAsol et PAintL. 144
Conclusion 147
Bibliographie 148

Introduction

La membrane des microcapsules étant synthétisée par polycondensation interfaciale entre le chlorure de succinyle et le 1,4 diaminobutane, cette réaction donne lieu à la formation d'oligomères de polyamide 4, 4 difficiles à caractériser car ce polymère n'a encore jamais été étudié en détails.

Dans cette partie, l'objectif est donc de synthétiser des modèles de polyamide 4,4 et de les étudier afin que ce travail puisse nous aider dans la caractérisation de la membrane des microcapsules. Nous avons donc, dans un premier temps, réalisé la synthèse des modèles oligomères de différentes tailles (DP_3 et DP_5) et ayant différentes extrémités (NH_2, CH_3 ou COOH) afin d'étudier l'influence de la longueur et de l'extrémité de chaîne sur les caractéristiques chimiques (déplacements RMN, temps de rétention en GPC) ou thermiques (température de fusion, température de dégradation). Connaissant la réactivité des monomères de base, nous savions qu'en polymérisation interfaciale, seuls des oligomères de faibles masses molaires seraient obtenus. Nous espérions donc, en nous appuyant sur les températures de fusion, les temps de rétention de GPC et les RMN des modèles, réussir à déterminer la masse molaire des oligomères constituant la membrane des capsules.

Dans un second temps, nous avons synthétisé et caractérisé du PA 4, 4 généré en conditions homogènes et interfaciale afin de nous rapprocher le plus de ce qui peut se passer à l'interface des gouttelettes d'huile dans notre système.

I- Synthèses et caractérisations chimiques de modèles oligomères

La synthèse de modèles oligomère du polyamide 4,4 demande de travailler par étapes afin de n'obtenir qu'une seule population de taille et d'extrémités de chaîne bien définies. Tous les protocoles opératoires de ces synthèses seront décrits en détail en annexe (Annexes II-2.1, Annexe II-3.1, Annexe II-4.1, Annexe II-5.1, Annexe II-6.1). Ainsi, pour la synthèse de certains des modèles (DP_3-NH_2, du DP_5-NH_2 et du DP_5-COOH), il a fallu passer par une étape préliminaire de protection d'une des deux fonctions amine de la diaminobutane. Cette étape est décrite ci-dessous.

Protection du 1,4 diaminobutane

Le 1,4 diaminobutane mono CBZ est préparé comme décrit par l'équipe de Luten [1] en trois étapes comme présenté sur la figure 1.

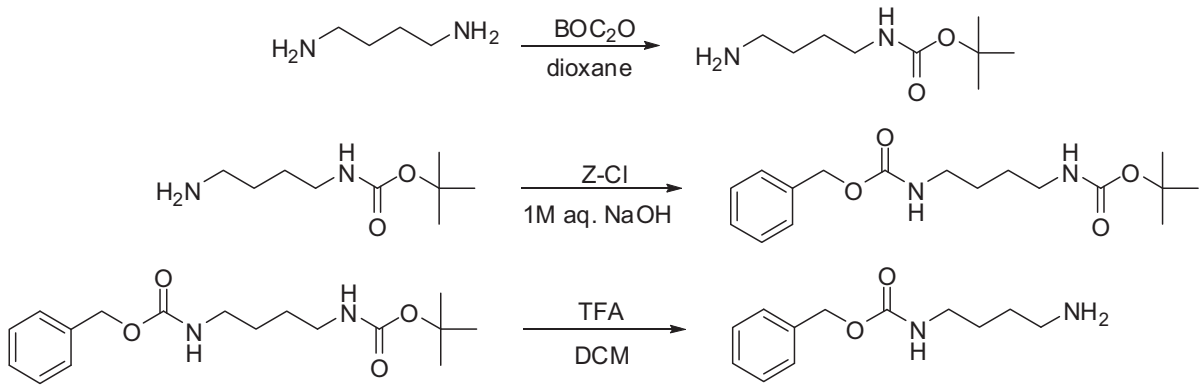


Figure 1 – Différentes étapes de la protection du 1,4 diaminobutane (avec BOC_2O : tert- butoxycarbonyle, Z-Cl : chloroformiate de benzyle, TFA : acide trifluoroacétique et DCM : dichlorométhane).

Cette étape préliminaire permet d'obtenir le diaminobutane 1,4 ayant une fonction amine protégée afin de ne faire réagir qu'une seule des deux fonctions amine. La fonction protectrice CBZ a l'avantage d'être non réactive et très stable en conditions acides ou basiques, contrairement à la fonction BOC qui s'élimine en milieu acide (acide trifluoroacétique : TFA). La déprotection du CBZ se fait quant à elle par hydrogénation catalytique.

La première étape consiste à protéger une des deux fonctions amine par un tert-butoxycarbonyle (BOC). Cette réaction n'est pas sélective puisque l'on obtient aussi de la diamine diprotégée. Cependant celle-ci précipitant dans l'eau, il est facile de l'éliminer pour récupérer uniquement la diamine mono-BOC. Cette dernière est ensuite placée dans les conditions de Schotten-Baumann afin de protéger la fonction amine réactive par une fonction CBZ. Enfin pour obtenir le produit désiré, il suffit de déprotéger la fonction amine-BOC par ajout de TFA. Le produit final est obtenu avec un rendement de 48%. Ce rendement est assez bas. Ceci est principalement dû à la première étape non sélective où la diamine monoBOC est obtenue avec un rendement de 51%.

Nous décrirons dans cette partie les synthèses des différentes modèles oligomère ainsi que leurs caractérisations chimiques par RMN ^{1}H, ^{13}C et spectrométrie de masse ESI (ionisation par électronébullisation). Les RMN ^{13}C réalisées pour les modèles oligomères ne sont pas quantitatives. Elles nous permettent simplement de vérifier avec la RMN du proton que la structure chimique obtenue est en adéquation avec celle du produit attendu. La spectrométrie de masse ESI, quant à elle, nous permettra de vérifier la pureté de notre produit.

I-1. Synthèses des modèles oligomères PA 4, 4.

I-1.1. Synthèse du DP_3 extrémités CH_3 (DP_3-CH_3).

Le DP_3 – CH_3 est préparé comme présenté sur la figure 2. Il est obtenu par condensation de la monoamine sur les fonctions chlorure d'acyle du chlorure de succinyle en présence de triéthylamine. Le rendement de la réaction est de 66% dû principalement aux lavages et à la formation d'un sous produit éliminé par filtration.

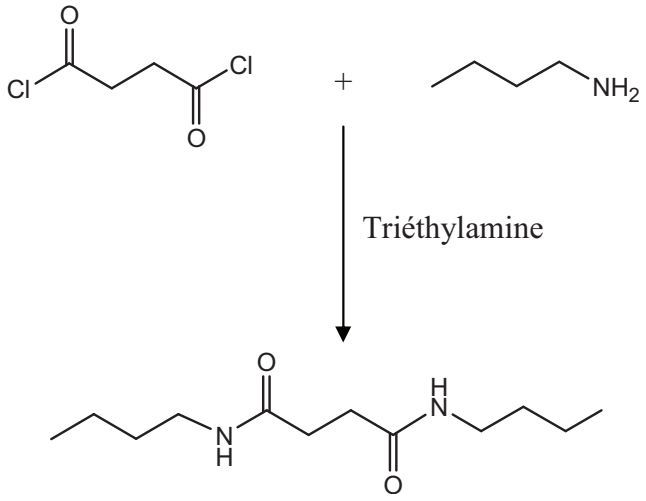


Figure 2 – Différentes étapes pour la synthèse du $DP_3 – CH_3$.

I-1.2. Synthèse du DP_3 extrémités COOH (DP_3-COOH).

Afin d'étudier les changements impliqués par les extrémités, nous avons synthétisé le DP_3 extrémités COOH. Le DP_3 extrémités COOH (DP_3 – COOH) est préparé comme indiqué sur la figure 3.

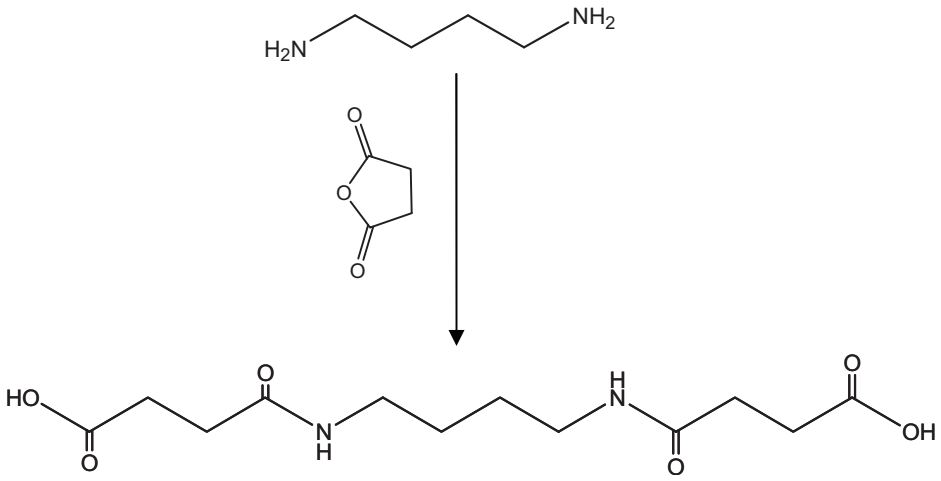


Figure 3 – Différentes étapes pour la synthèse du DP_3 –COOH.

La synthèse consiste à condenser la fonction anhydride et la fonction amine par ouverture de cycle de l'anhydride succinique. Le rendement de cette synthèse est de 64%.

I-1.3. Synthèse du DP_3 extrémités NH_2 (DP_3-NH_2)

Le DP_3-NH_2 est préparé comme indiqué sur la figure 4. La synthèse du $DP_3 – NH_2$ se déroule en deux étapes. La première consiste à condenser la diamine monoprotégée sur les deux fonctions chlorure d'acyle du chlorure de succinyle. On obtient ainsi le $DP_3 – NH_2$ diprotégé (composé A). La seconde étape est la déprotection des deux fonctions amines en bout de chaîne par hydrogénation catalytique pour obtenir le $DP_3 – NH_2$ (composé A').

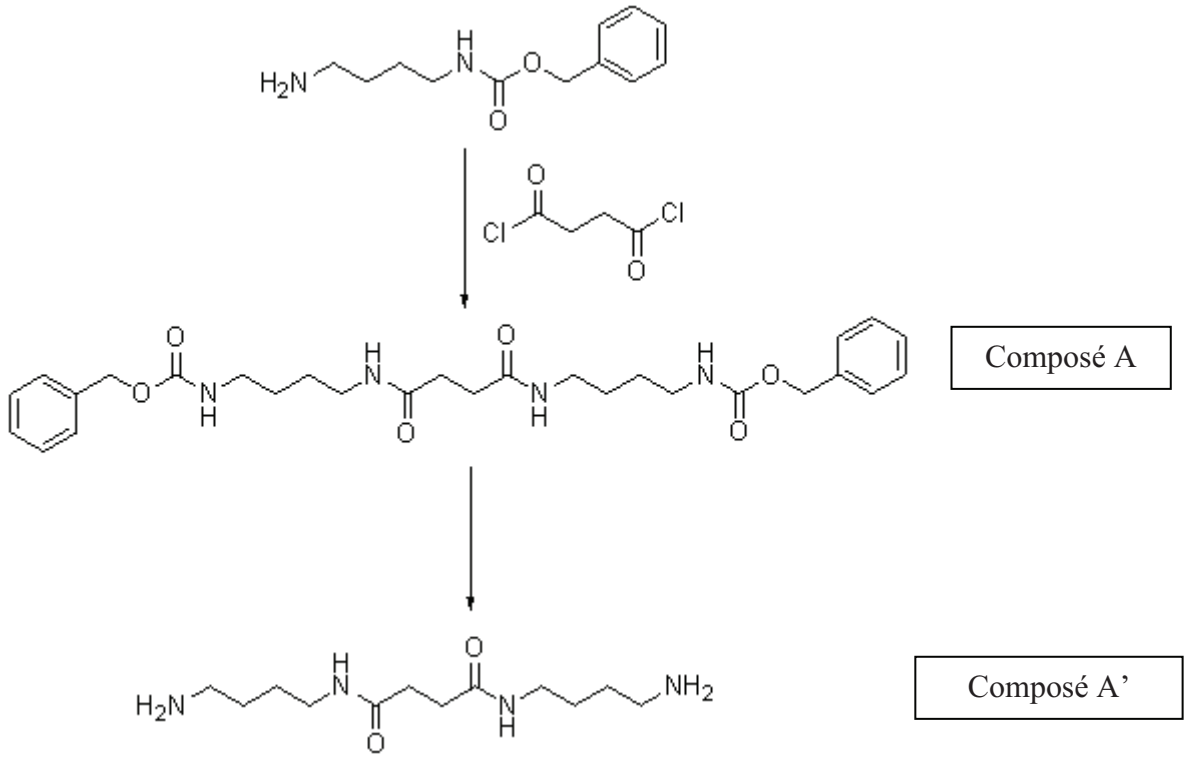


Figure 4 – Différentes étapes de synthèse du $DP_3 – NH_2$.

I-1.4. Synthèse du DP_5 extrémités COOH ($DP_5 – COOH$).

Le $DP_5 – COOH$ est préparé comme le présente la figure 5. La synthèse de ce modèle se fait en trois étapes. La première étape consiste à condenser du chlorure de succinyle sur du diaminobutane mono-CBZ. Le rendement de cette étape est assez faible (R=22%). Ceci est principalement dû à l'hydrolyse des fonctions chlorure d'acyle très réactives.

Le composé A obtenu est ensuite déprotégé par hydrogénation catalytique à l'aide de $Pd(OH)_2$ avec un rendement de 70 %. On obtient alors le composé A' ($DP_3 – NH_2$). Le composé final est obtenu par condensation de l'anhydride succinique sur les deux fonctions NH_2 des bouts de chaînes du composé A'. Cette dernière étape a un rendement de 67%.

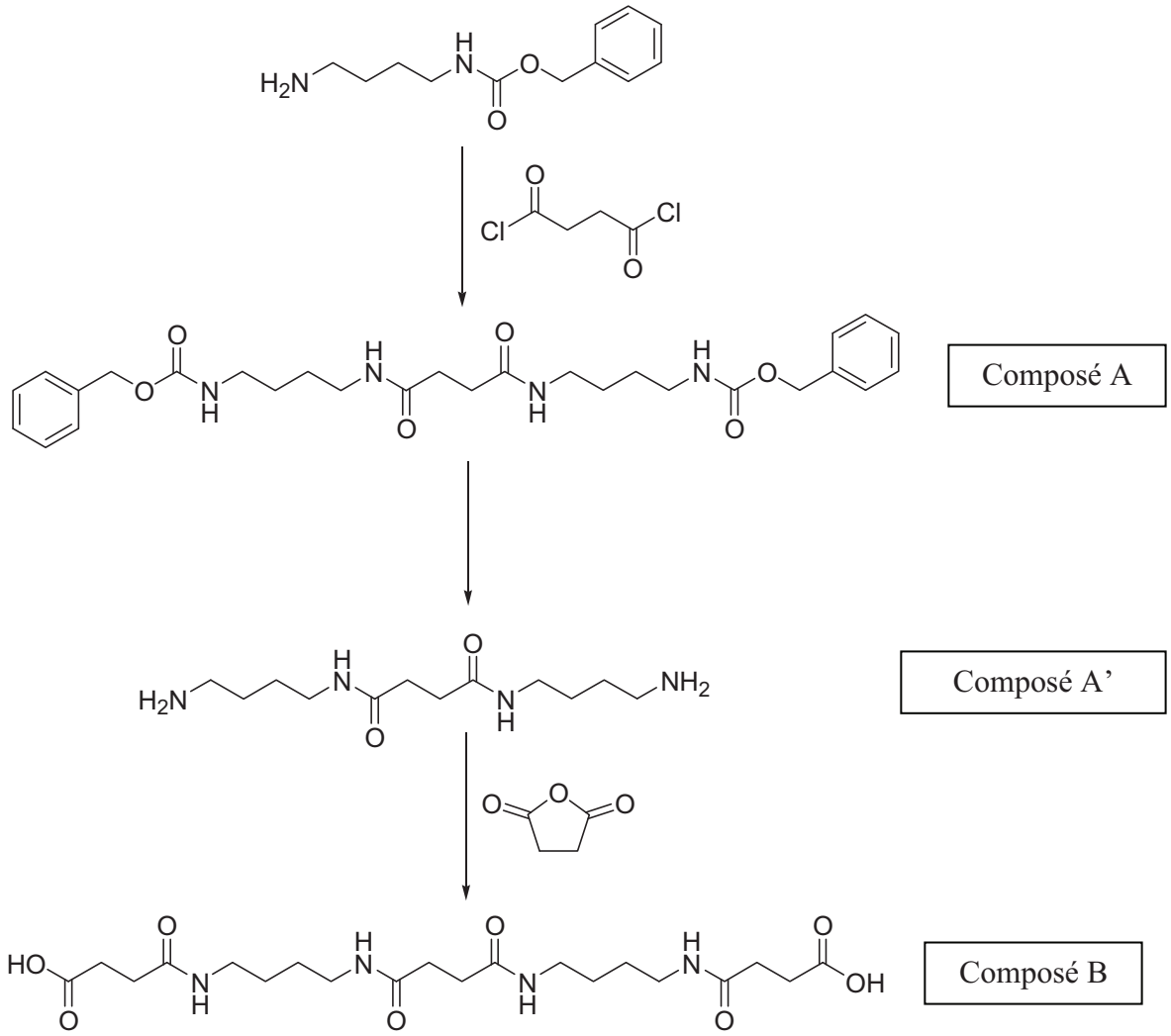


Figure 5 – Différentes étapes de synthèse du $DP_5 – COOH$

I-1.5. Synthèse du DP_5 extrémités NH_2 (DP_5 -NH_2).

La synthèse du DP_5 extrémités NH_2 (DP_5 - NH_2) se déroule en trois étapes (figure 6). La première étape consiste en la condensation de l'anhydride succinique sur l'extrémité NH_2 du diaminobutane mono-CBZ. Cette étape a un rendement faible (R=30%) sûrement dû à l'hydrolyse de l'anhydride succinique qui devient alors peu réactif ou à des pertes lors des

différents lavages et filtration. La deuxième étape de synthèse consiste en un couplage peptidique entre le composé B et le diaminobutane. Il se fait en utilisant HBTU/DIEA comme agents de couplage [2]. Cette réaction a un très bon rendement (R=92%). La dernière étape consiste à déprotéger les deux extrémités du composé C afin d'obtenir le produit attendu. Ceci se fait, comme précédemment par hydrogénation catalytique à l'aide de $Pd(OH)_2$ avec un rendement de 77%.

Le protocole opératoire permettant l'obtention du DP_5 extrémités NH_2 ($DP_5 - NH_2$) se déroule en trois étapes.

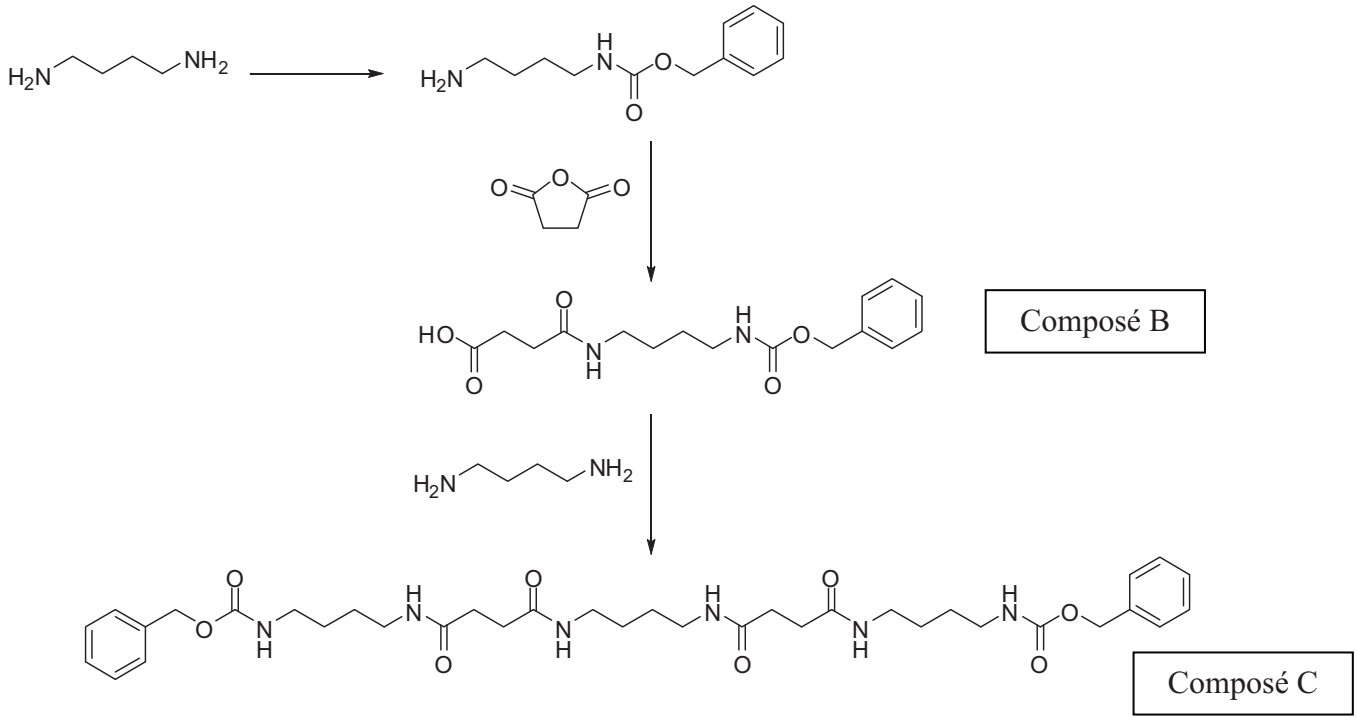


Figure 6 – Différentes étapes de synthèse du $DP_5 - NH_2$.

I-2. Caractérisations RMN des modèles oligomères PA 4, 4.

La spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C nous permet de réaliser l'étude chimique du produit obtenu et de vérifier que celui-ci est bien en adéquation avec nos attentes.
Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker ADVANCE III 400MHz en utilisant les sondes $BBFO^+$ 5mm à 300 K. Les spectres ^{13}C ne sont pas quantitatifs.

Pour plus de clarté, nous n'avons étudié qu'un seul modèle en détail. Tous les spectres RMN des autres modèles oligomères ainsi que les tableaux d'analyse récapitulant les attributions et les intensités des pics sont disponibles en annexe de ce manuscrit (Annexes II-2.2, Annexe II-3.2, Annexe II-4.2, Annexe II-5.2, Annexe II-6.2). Les conclusions apportées sont identiques à celles du modèle $DP_3 – CH_3$.

Les figures 7 et 8 montrent les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C du $DP_3–CH_3$ ainsi que les attributions des pics aux différents protons ou carbones de la molécule. Les tableaux 1 et 2 comparent pour chacun des pics les intégrales expérimentales et théoriques.

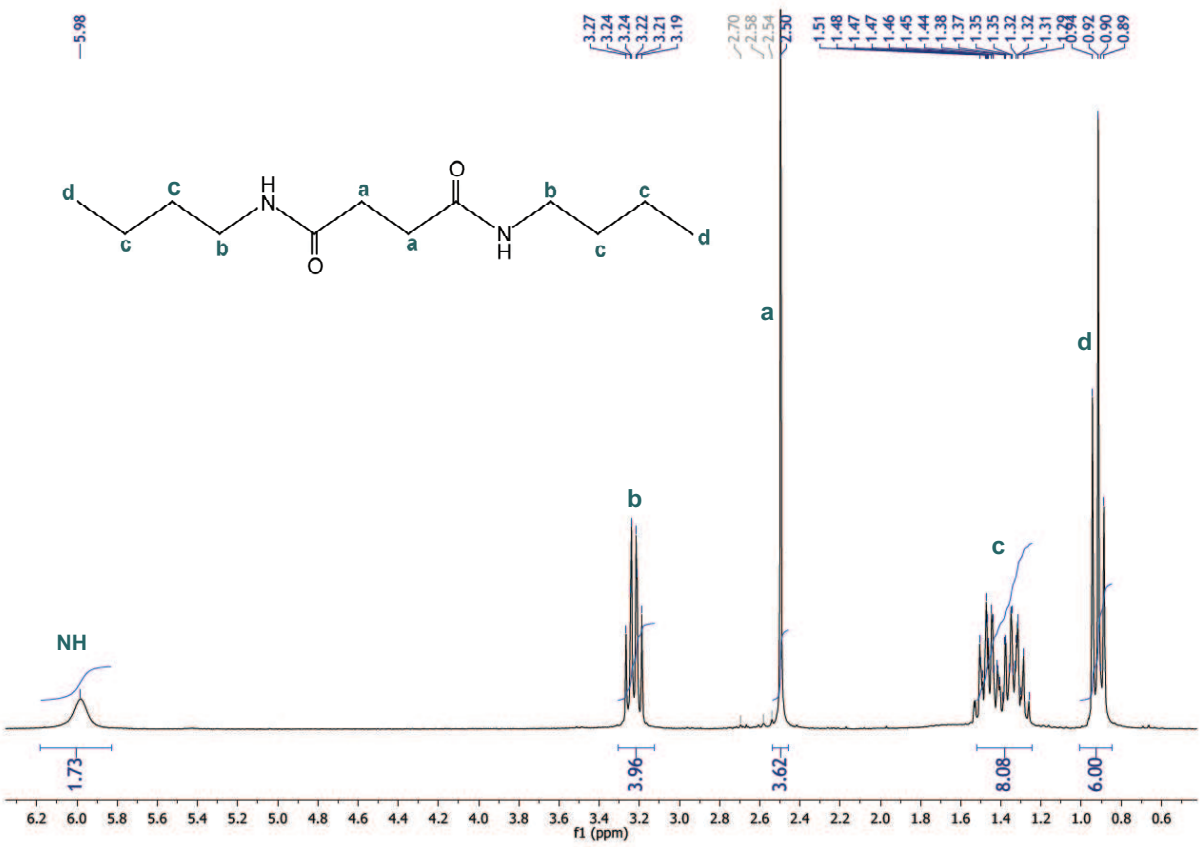


Figure 7 – Spectre RMN ^{1}H du $DP_3 – CH_3$ dans $CDCl_3$.

δ Déplacement chimique ^{1}H (ppm)	0,88-0,95	1,34-1,47	2,5	3,19-3,27	5,98
Lettre attribuée	d	c	a	b	NH
Nombre de proton théorique	6	8	4	4	2
Nombre de proton expérimental	6,00	8,08	3,62	3,96	1,73

Tableau 1 – Analyse RMN ^{1}H du $DP_3 – CH_3$.

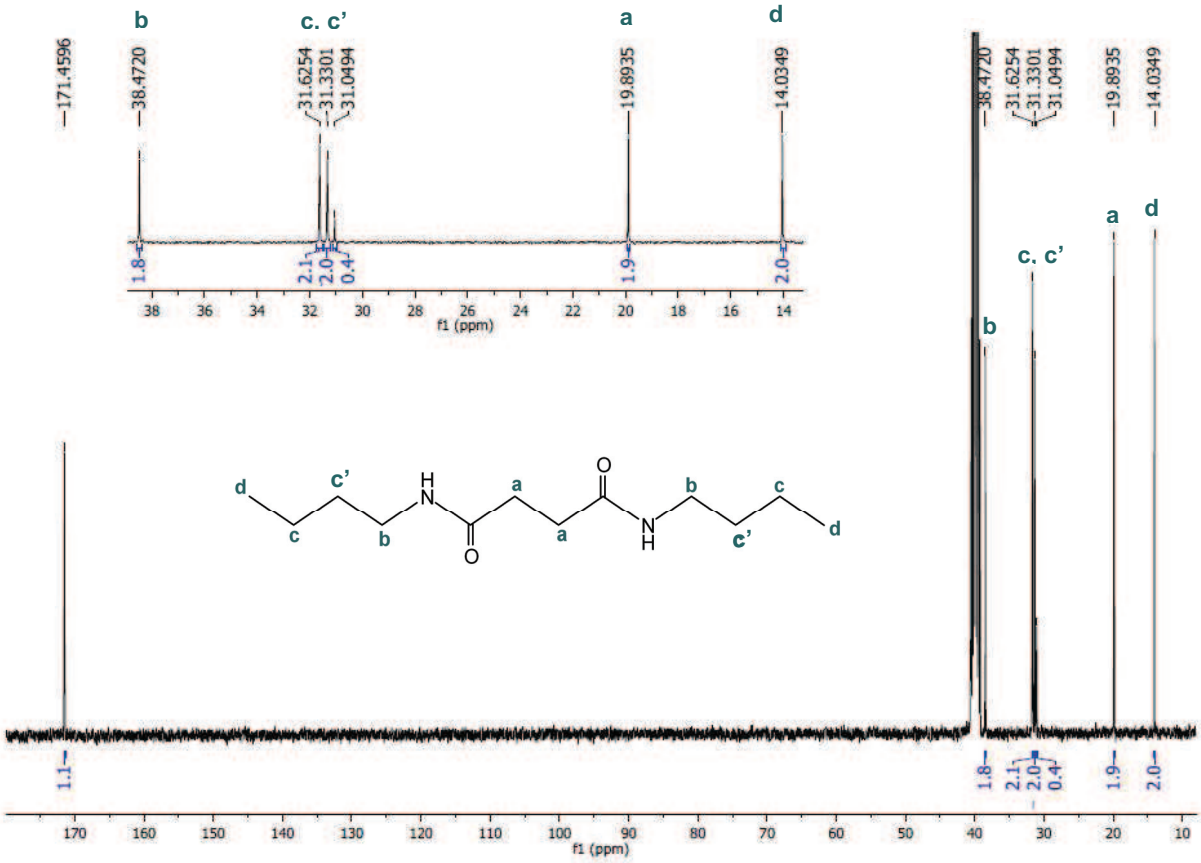


Figure 8 – Spectre RMN ^{13}C du $DP_3 – CH_3$ dans le DMSO d_6.

δ Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	14,03	19,89	31,05-31,63	38,47	171,46
Lettre attribuée	d	a	c c'	b	CO
Nombre de carbone théorique	2	2	4	2	2
Nombre de carbone expérimental	2	1 ,9	4,1	1,8	1,1

Tableau 2 – Analyse RMN ^{13}C du $DP_3 – CH_3$.

Le spectre RMN ^{1}H est très propre et les résultats rassemblés dans le tableau 1 montrent qu'il y a un bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. Le spectre RMN ^{13}C est aussi très propre et les intensités des pics expérimentaux correspondent bien aux valeurs théoriques à l'exception du carbone du carbonyle. En effet, comme

mentionné précédemment, les analyses RMN de ces modèles oligomères ne sont pas quantitatives.

Ainsi, le carbone du carbonyle mettant plus de temps à relaxer que les carbones CH_2, la durée d'analyse entre deux impulsions n'est pas suffisante pour qu'il relaxe complètement. Par conséquent, son intégrale est plus faible que celle attendue théoriquement.

La relaxation incomplète des C=O peut aussi influencer le carbone en α du C=O (ici le carbone b) dont l'intégrale observée peut être plus faible que celle attendue (1,8 au lieu de 2).

Les attributions des pics aux carbones et protons de la molécule ainsi que la bonne concordance entre les intégrations expérimentales et théoriques montrent que nous avons bien obtenu le modèle $DP_3 – CH_3$.

A l'issu de l'étude de tous les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C des autres modèles, nous pouvons conclure que les molécules obtenues par les synthèses décrites précédemment sont bien les modèles attendus.

I-3. Caractérisations spectroscopie ESI des modèles oligomères PA 4, 4.

La spectroscopie ESI (ElectroSpray Ionisation), est une technique permettant de caractériser les différentes molécules présentes dans un échantillon. Elle transforme directement des molécules d'un échantillon liquide en ions en phase gazeuse. Le principe repose sur la formation, à pression atmosphérique, d'un spray de gouttelettes chargées qui s'évaporent et provoquent *in fine* l'expulsion d'ions en phase gazeuse.

De façon générale, les ions formés sont du type : $[M+nH]^{n+}$ en mode positif ou $[M-nH]^{n-}$ en mode négatif. D'autre types d'ions peuvent être formés, selon le même principe : ce sont les adduits de sodium ou de potassium, $[M+Na]^{+}$ et $[M+K]^{+}$.

Nos analyses ont été réalisées sur un spectromètre MicrOTOF-Q II 10231, en mode positif.

Tout comme pour la caractérisation RMN, nous ne présenterons dans cette partie que la caractérisation ESI du modèle DP_3-CH_3. Les caractérisations ESI des autres modèles oligomères sont présentées en annexes (Annexes II-2.3, Annexe II-3.3, Annexe II-4.3, Annexe II-5.3, Annexe II-6.3).

Ce spectre de masse du DP_3–CH_3 présente un pic principal à m/z = 251,2 correspondant à l'espèce (MNa^+) et deux autres pics à m/z = 229,2 et 267,1 correspondant respectivement aux espèces (MH^+) et (MK^+) (avec M, le DP_3–CH_3 de masse isotopique théorique de 228,2 g/mol).

Le pic supplémentaire à m/z = 156,1 pourrait correspondre au chlorure de succinyle protoné n'ayant pas réagit ($M'H^+$).

Le DP_3 -CH_3 a donc bien été obtenu et c'est un produit propre.

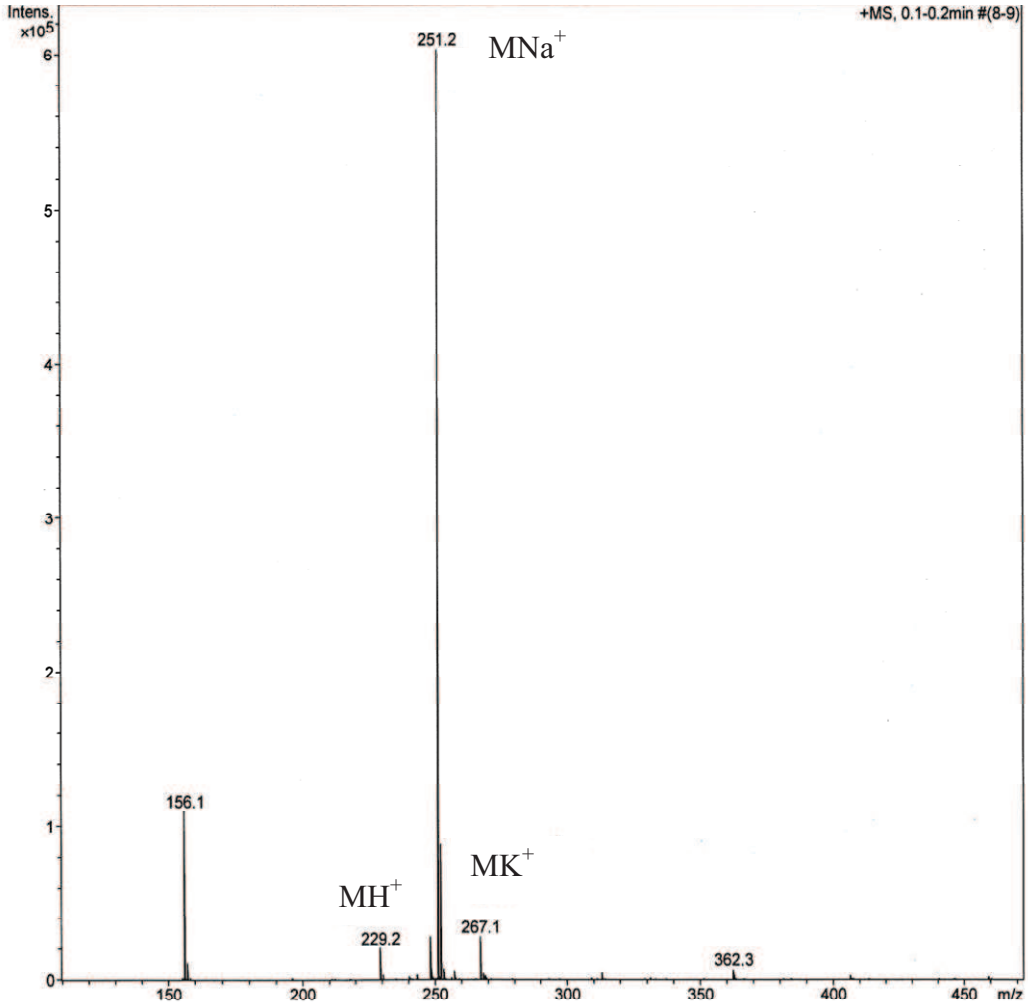


Figure 9 – Spectroscopie de masse ESI du $DP_3 – CH_3$.

Grâce aux techniques de spectroscopique RMN et ESI, nous avons caractérisé les différents modèles oligomères synthétisés et montré que les produits obtenus sont propres et qu'ils correspondent bien aux produits attendus.

I-4. Comparaison des modèles oligomères par SEC.

La SEC (Size Exclusion Chromatography, chromatographie d'exclusion stérique) est une méthode de chromatographie en phase liquide qui permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Dans notre cas, les analyses ont été effectuées par le laboratoire Trevira GmbH à l'aide d'une colonne linéaire PSS PFG de l'HPLC Agilent 1100 calibrée avec du PMMA de masse molaire minimale égale à 800 g/mol. La détection est réalisée en IR et le solvant utilisé est l'HFIP.

Tous ces modèles ont été solubilisés dans l'HFIP et injectés en chromatographie d'exclusion stérique. Nous obtenons alors un temps de rétention caractéristique de chaque modèle dans HFIP. Les modèles fonctionnalisés NH_2 n'ayant pas été synthétisés en assez grande quantité, nous n'avons pu réaliser cette caractérisation que pour le DP_3CH_3, DP_3COOH et le DP_5COOH.

La calibration de la colonne ayant été réalisée avec des polymères PMMA de masses molaires bien supérieures aux nôtres (point de calibration le plus bas étant à 800 g/mol), il est difficile de se fier aux masses molaires obtenues. Nous essayerons donc de comparer les modèles les uns par rapport aux autres en se contentant des temps d'élution présentés sur la figure 10.

Modèle oligomère	DP_3CH_3	DP_3COOH	DP_3NH_2	DP_5COOH	DP_5NH_2
Masse molaire	228,2 g/mol	288,1 g/mol	258,3 g/mol	458,2 g/mol	428,3 g/mol

Tableau 3 – Récapitulatif des modèles oligomères synthétisés et de leur masse molaire respective.

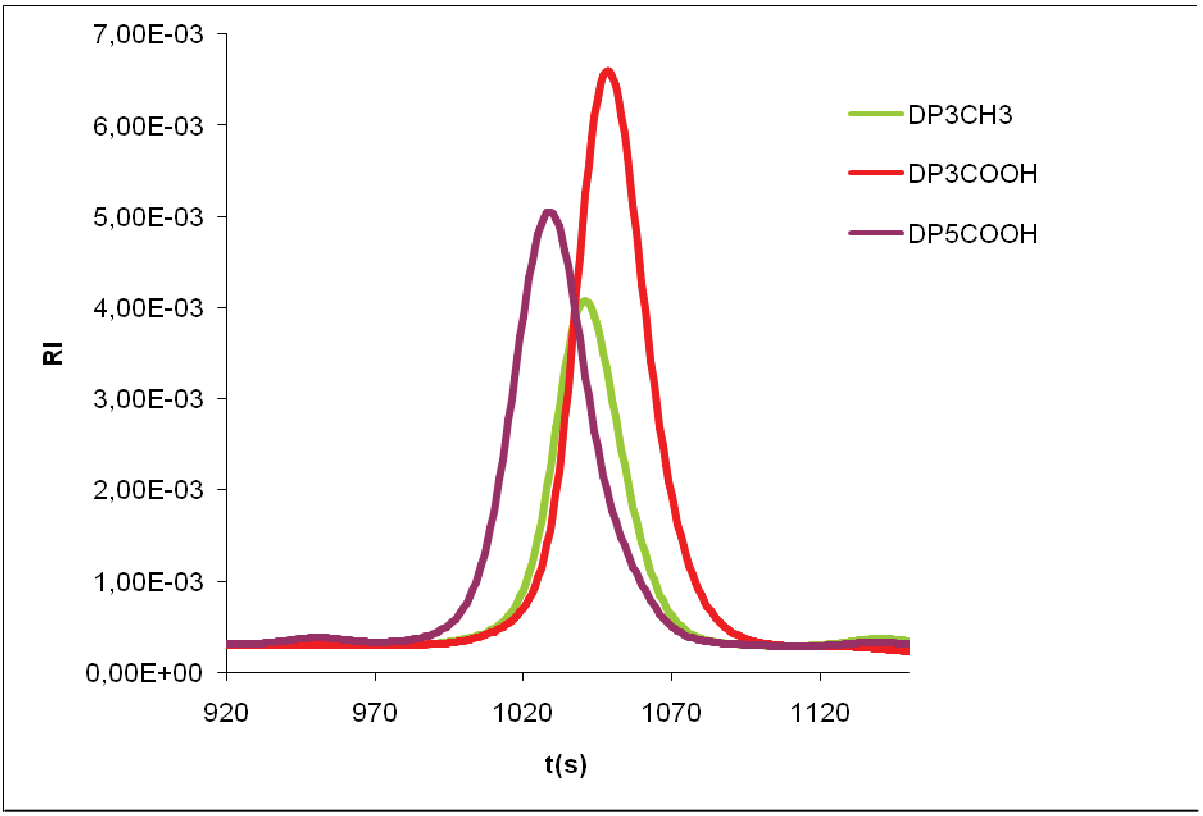


Figure 10 – Courbes SEC des modèles oligomères et des microcapsules non lavées (encore du tensioactif).

Nous observons sur la figure 10 que le DP_3-CH_3 et le DP_3-COOH ont presque le même temps de rétention. La petite variation observée peut venir de l'influence du bout de chaîne qui est différent pour ces deux modèles et qui peut être plus ou moins retenu sur la colonne. Le modèle DP_5-COOH a un temps de rétention plus court que le DP_3-COOH du à une chaîne carbonée plus longue et donc à une masse molaire plus importante.

En comparant ces temps de rétention à ceux obtenus pour la membrane des microcapsules, nous espérons pouvoir déterminer les oligomères la constituant.

II- Caractérisations thermiques de modèles oligomères

L'objectif de cette étude est d'évaluer la stabilité thermique des modèles polyamides oligomères et de déterminer les températures caractéristiques de ces derniers, sachant que celles-ci sont absentes de la littérature. Ces observations pourront aussi nous aider ultérieurement dans l'analyse des thermogrammes de la membrane polyamide des microcapsules.

II-1. Analyses thermogravimétriques des modèles oligomères.

L'analyse thermogravimétrique des modèles polyamide 4,4 est réalisée sur la TGA Q500 de TA Instrument. Ils sont soumis à une rampe de 10°C par minute jusqu'à 700°C.

La figure 11 correspondant à l'ATG du $DP_3 - CH_3$, montre une perte de masse totale pour une température de 250°C. Cette perte de masse correspond à la dégradation de notre produit.

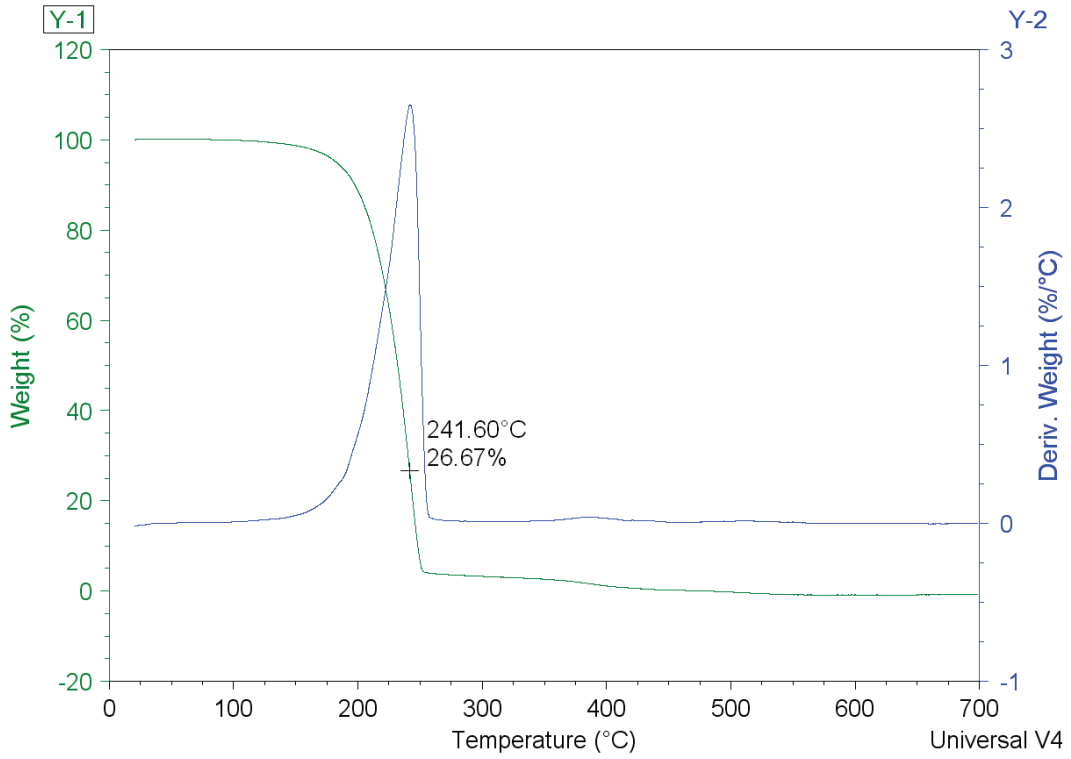


Figure 11 – Thermogramme ATG du $DP_3 - CH_3$.

Le thermogramme ATG du DP_3 – COOH (figure 12) montre 3 principales pertes de masse. La première autour de 150°C peut être attribuée à l'évaporation du 1,4 diaminobutane restant (T°éb = 158-160°C) et la deuxième autour de 200°C est de l'eau liée. La dernière perte de masse, beaucoup plus importante (90% de la masse), allant de 220°C à 350°C correspond à de la dégradation du produit.

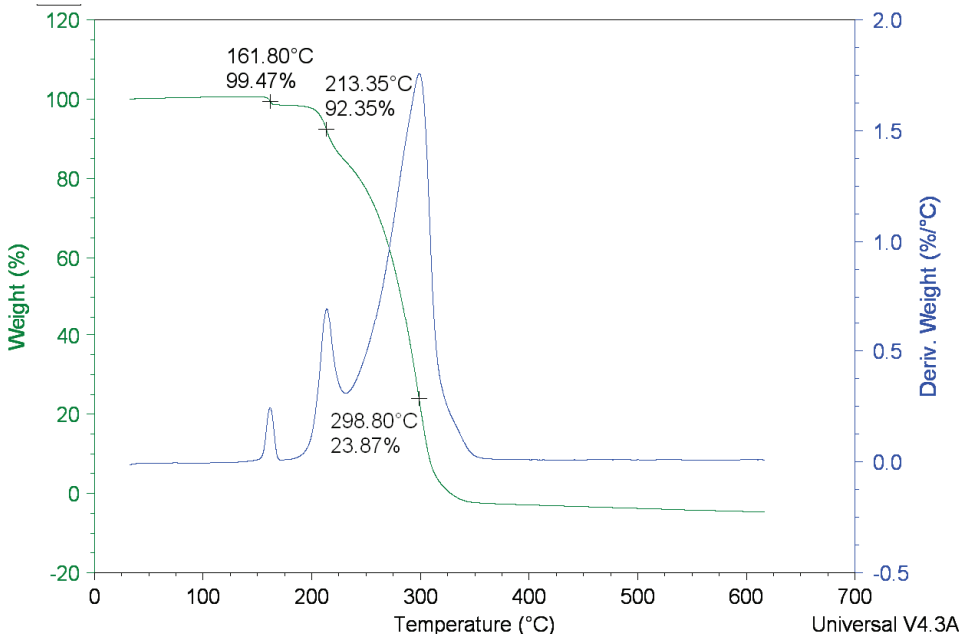


Figure 12 – Thermogramme ATG du DP_3 – COOH.

Le thermogramme ATG du DP_3–NH_2 (figure 13) montre une perte de masse totale du produit à 310°C correspondant à sa dégradation thermique.

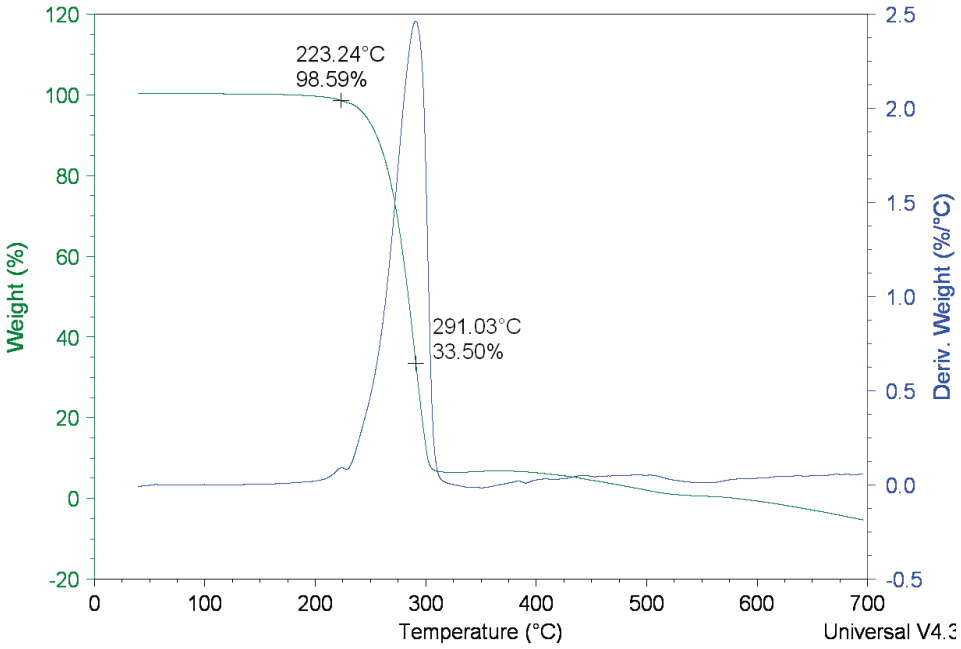


Figure 13 – Thermogramme ATG du DP_3 – NH_2.

D'après l'étude ATG du DP_5–COOH (figure 14), le composé commence à se dégrader autour de 230°C puis subit encore deux pertes de masses autour de 270°C et de 320°C. Le produit est totalement dégradé à 370°C.

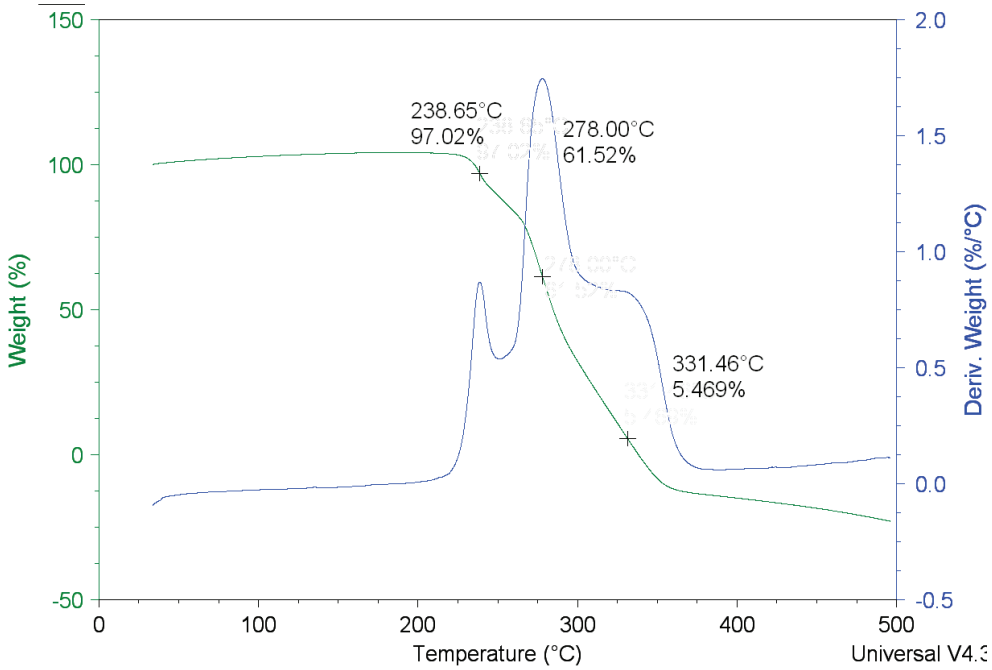


Figure 14 – Thermogramme ATG du DP_5 – COOH.

Le thermogramme ATG du DP_5–NH_2 (figure 15) montre une perte de masse totale de l'échantillon pour une température de 310°C.

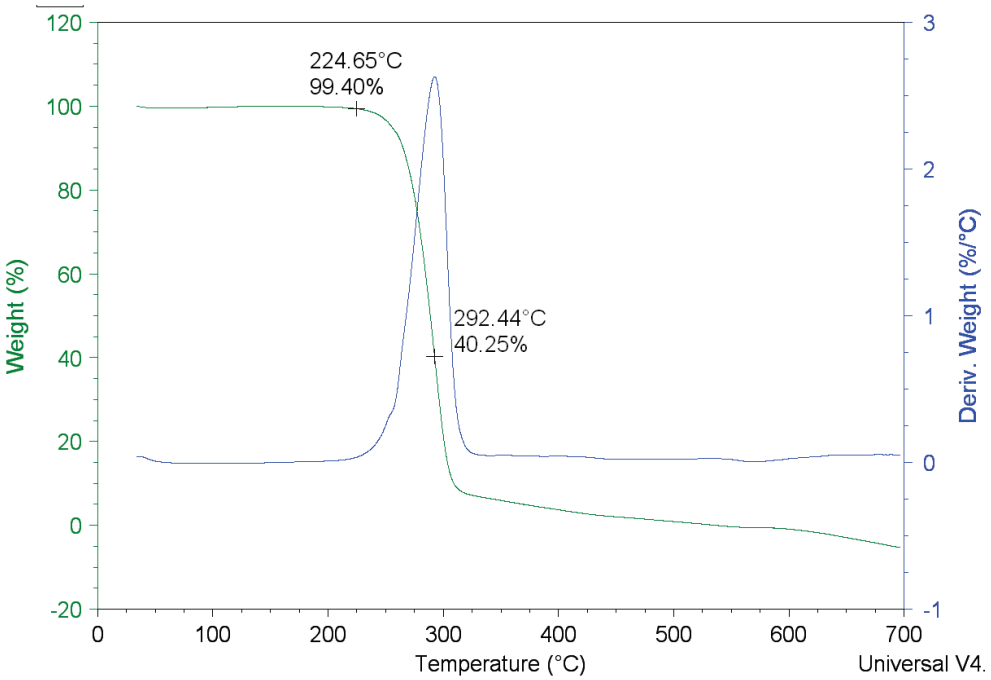


Figure 15 – Thermogramme ATG du DP_5 – NH_2.

	DP_3–CH_3	DP_3–NH_2	DP_3–COOH	DP_5–NH_2	DP_5–COOH
$T_{dég}$ (°C)	250	310	350	310	370

Tableau 4 – Tableau récapitulatif des températures pour lesquelles l'échantillon a perdu la totalité de sa masse ($T_{dég}$).

Dans le Tableau 4, nous observons que les températures de dégradation varient en fonction de la longueur de la chaîne oligomère ainsi qu'en fonction de la fonctionnalité des bouts de chaînes. Ainsi, le DP_3–CH_3 a une température de dégradation plus faible que les autres modèles oligomères. On remarque l'influence de la longueur de la chaîne sur la température de dégradation des oligomères fonctionnalisés COOH. En effet, le DP_5–COOH a une température de dégradation de 20°C supérieure à celle du DP_3–COOH. Cependant, cette longueur de chaîne ne semble pas avoir d'influence sur les oligomères fonctionnalisés NH_2 qui ont tous deux la même température de dégradation. On peut aussi noter que les oligomères fonctionnalisés COOH ont pour une même taille de chaîne des températures de dégradation plus élevées que les oligomères fonctionnalisés NH_2.

II-2. Caractérisations thermiques DSC des modèles oligomères.

L'analyse de calorimétrie différentielle à balayage des modèles oligomère est réalisée sur la DSC Q200 de TA Instrument avec des capsules scellées et sous flux d'hélium.
Les montée en température sont réalisées à des vitesses de 10°C/min alors que les descentes en température sont réalisées à 20°C/min.

La figure 16 montre le thermogramme DSC du DP_3–CH_3. Nous pouvons observer deux températures caractéristiques : la première à 181°C peut être attribuée à la température de fusion du produit et la seconde à 174-175°C à la recristallisation de ce dernier. On observe que le pic de fusion est présent lors des trois montées en température et le pic de cristallisation lors des deux descentes en température. Ceci confirme bien l'attribution de ces deux pics à une fusion et à une cristallisation du produit.

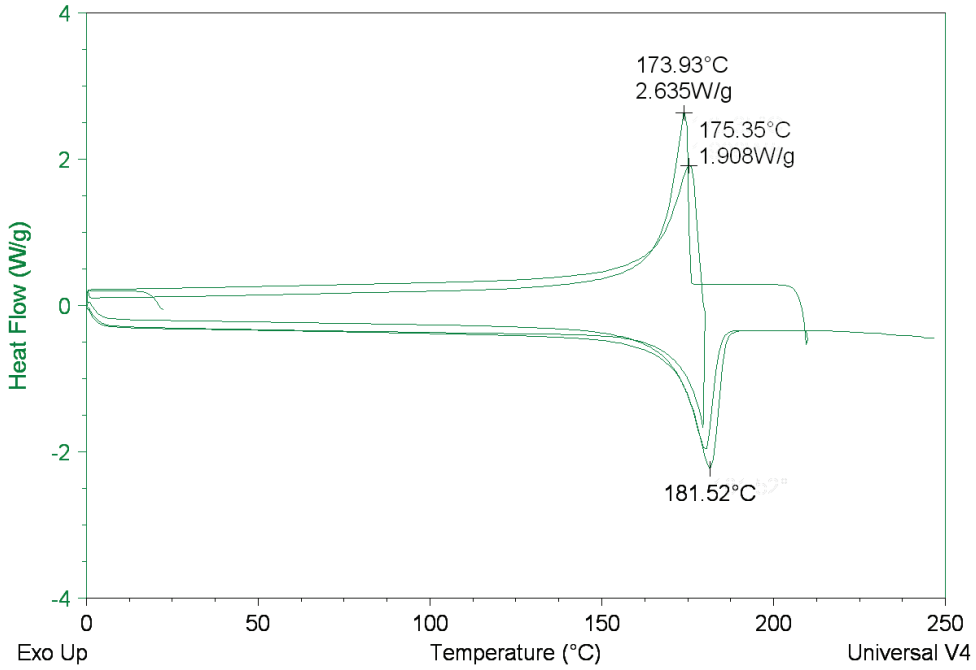


Figure 16 – Thermogramme DSC du DP_3 – CH_3.

Le thermogramme DSC du DP_3–COOH (figure 17) montre trois pics endothermiques : le premier à 138°C présent lors de la première montée en température allant jusqu'à 150°C et les deux autres à 198°C et 229°C lors de la seconde montée en température. On remarque que lors du refroidissement, il n'y a pas de pic exothermique (pas de cristallisation) et que lors du second passage, le pic à 138°C n'est plus présent.

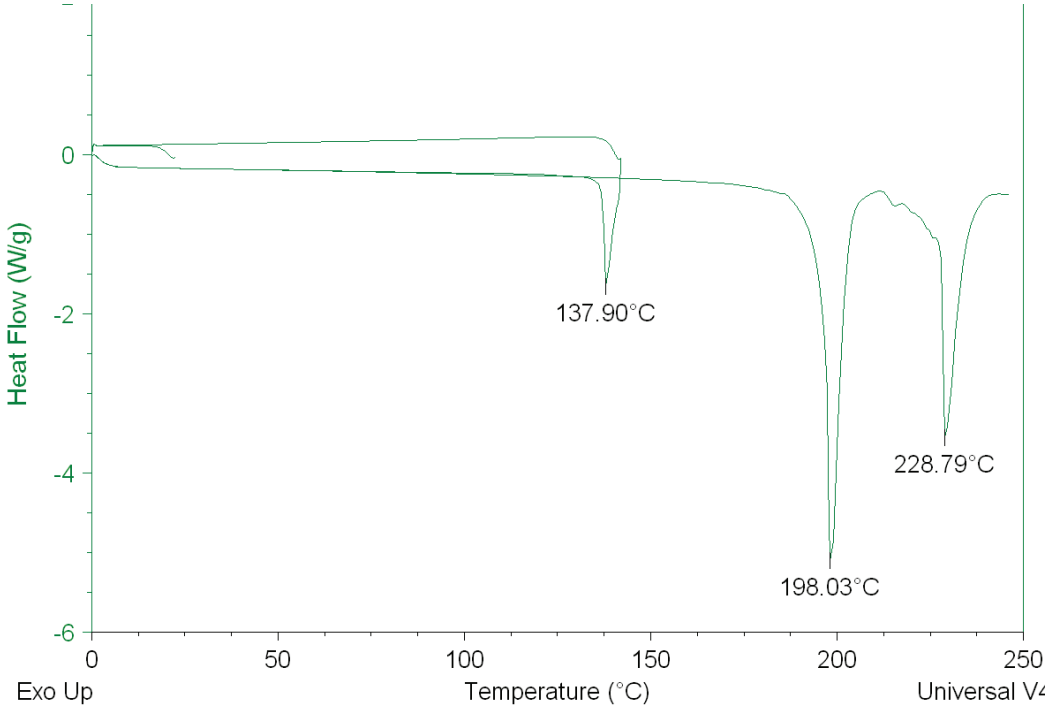


Figure 17 – Thermogramme DSC du DP_3 – COOH.

Le thermogramme DSC du DP_3–NH_2 ne montre aucun pic endothermique lors de la première montée en température allant jusqu'à 200°C. Lors du second passage montant jusqu'à 240°C, on observe l'apparition d'un pic endothermique à 223°C. Ce pic n'est cependant plus observable lors de la dernière montée en température.

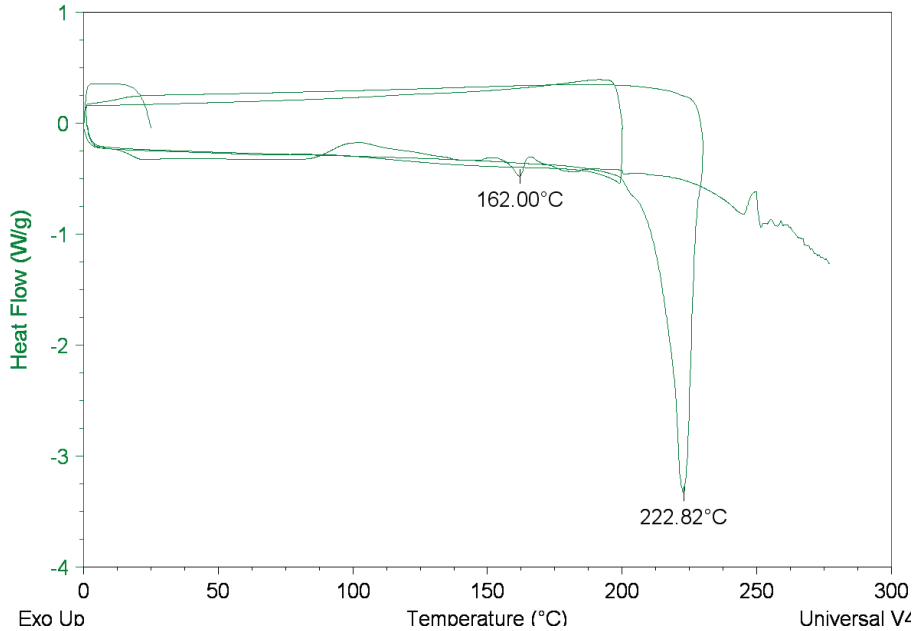


Figure 18 – Thermogramme DSC du DP_3 – NH_2.

Le thermogramme DSC du DP_5–COOH (figure 19) ne montre aucun phénomène thermique lors de la première montée en température, du à une température maximale trop faible. Lors de la seconde montée en température, on observe un pic endothermique à 236°C.

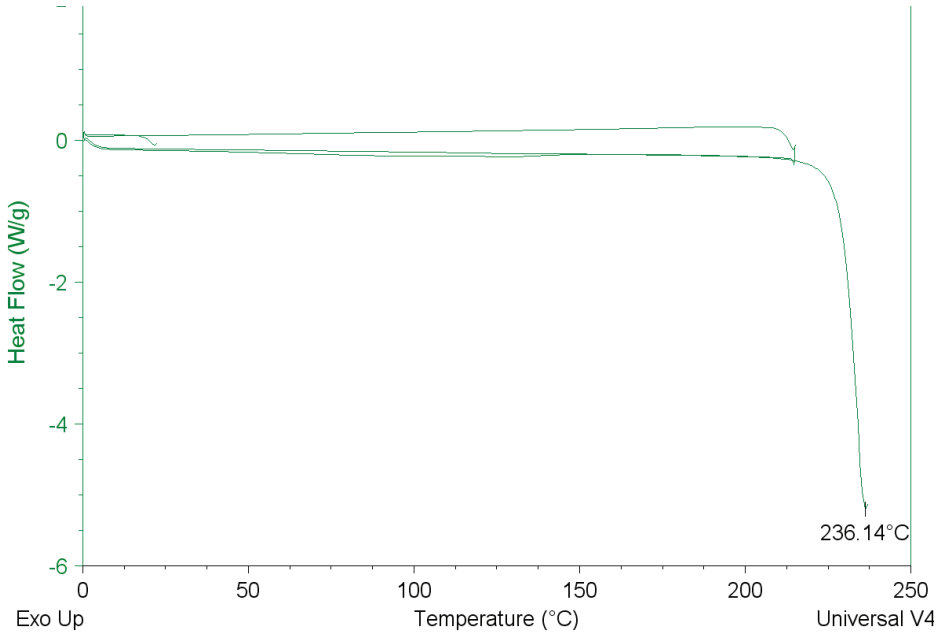


Figure 19 – Thermogramme DSC du DP_5 – COOH.

La première montée en température n'atteignant pas des températures assez élevées, le thermogramme du $DP_5 - NH_2$ (Figure 20) ne laisse paraître aucun phénomène thermique. Lorsque l'échantillon est chauffé jusqu'à 300°C, un pic endothermique apparaît à 241°C.

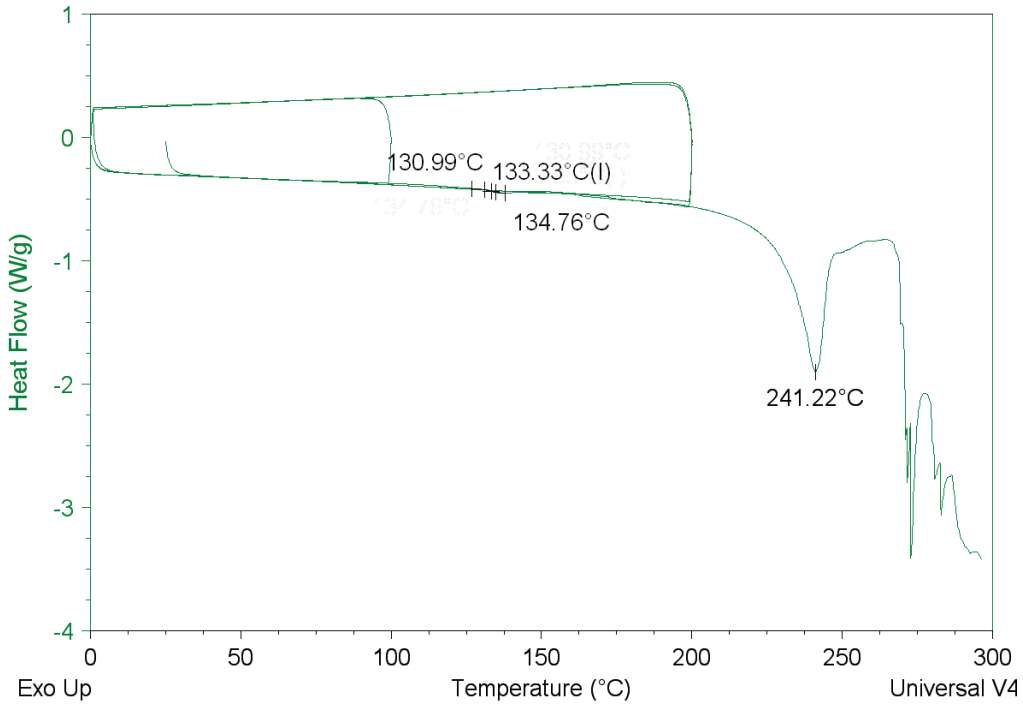


Figure 20 – Thermogramme DSC du $DP_5 - NH_2$.

	$DP_3–CH_3$	$DP_3–NH_2$	$DP_3–COOH$	$DP_5–NH_2$	$DP_5–COOH$
T_{caract} (°C)	175/181	223	138/198/229	241	236

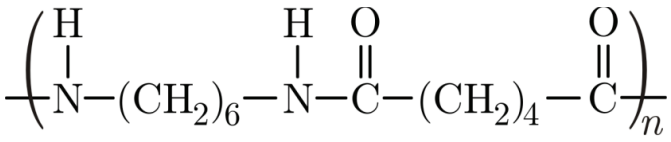
Tableau 5 – Tableau récapitulatif des températures caractéristiques des différents modèles (T_{caract}).

Nous notons tout d'abord que nous n'avons pu observer de phénomènes thermiques correspondant à une température de transition vitreuse pour aucun des modèles oligomères.
Les températures caractéristiques relevées (températures des pics endothermiques) peuvent paraître élevées pour des températures de fusion comparée à la taille des oligomères synthétisés. Cependant, les polyamides ont des températures de fusion bien plus élevées que les autres polymères du fait de leurs nombreuses liaisons hydrogènes entre chaînes au niveau des groupes amides [3].
Si l'on compare ces températures caractéristiques avec les températures de dégradation des différents modèles, on peut s'apercevoir qu'à l'exception du $DP_3–CH_3$, elles sont toutes

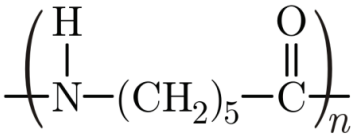
comprises dans la gamme de température de dégradation des oligomères. Pour le modèle DP_3–CH_3, ce pic est présent lors des différentes montées en température. La température de 175°C est donc la température de cristallisation du modèle DP_3–CH_3, et celle de 181°C, sa température de fusion.

Au contraire, pour les autres modèles fonctionnalisés NH_2 et COOH, ce pic endothermique n'est présent que lors du premier passage et n'apparaît plus au passage suivant.

Une observation identique a été faite par l'équipe de Atkins [4] lors de leur étude sur le Nylon 2,4. Lors de la première montée en température, des pics assez larges sont observés. Pour les passages suivants, ils n'observent plus aucune transition thermique. Ceci suggère une dégradation survenant avant la fusion ce qui est commun pour des nylons à haute densité en amide [4]. D'autre part, il a été montré, en comparant le polyamide 6,6 et le polyamide 6, que la température de fusion du PA 6,6 est plus élevée (Tf = 265°C) que celle du PA 6 (Tf = 230°C). Ceci serait dû à une augmentation de mobilité des groupes méthylènes à l'état solide avant la fusion [4].



Nylon 66



Nylon 6

Figure 21 – Structure chimique du Polyamide 6 et du Polyamide 6,6.

Ceci pourrait donc aussi être le cas pour le PA 4,4 en comparaison avec le PA 4 dont la température de fusion est de 265°C [5]. Dans ce cas, la fusion aurait bien lieu simultanément ou après la dégradation et ne serait donc pas observable.

Le modèle DP_3–CH_3 présente une température de fusion de 181°C et une température de cristallisation de 175°C. Pour les autres modèles, les pics endothermiques présents sur les thermogrammes DSC des différents modèles oligomères correspondent à la dégradation de ces modèles. A cause d'une haute densité en fonction amide des modèles oligoamides 4, 4, la dégradation survient avant la fusion.

III- Synthèse et caractérisations chimiques d'un polyamide modèle en solution.

Afin de modéliser la formation de polyamide 4,4 en solution (PAsol), nous en avons réalisé la synthèse et la caractérisation chimique et thermique. Le protocole opératoire utilisé est le suivant :

> Le 1,4 diaminobutane (3,53 g, 40 mmol) est dissout dans 100 ml de dioxane et placé dans un ballon sous atmosphère d'argon. Le chlorure de succinyle (3,10 g, 20mmol) est dissout dans 20 ml de dioxane et placé dans une ampoule de coulée sur le ballon. L'ajout de la solution de chlorure de succinyle est fait goutte à goutte. De manière surprenante, un précipité orangé se crée très rapidement après l'ajout des premières gouttes de solution de chlorure de succinyle. Après 2h sous agitation, le précipité est lavé à l'eau et récupéré par centrifugation à 9500 tr/min pendant 15 minutes. Il est ensuite séché à l'étuve à 50°C. On obtient le modèle PAsol (453,4 mg).

La synthèse étant réalisée dans du dioxane et sous argon (normalement le chlorure de succinyle ne devrait pas s'hydrolyser), nous avons utilisé un rapport molaire fonctions NH_2/fonctions COCl égal à 2. L'excès de diaminobutane présent dans le milieu est utilisé pour la neutralisation du HCl provenant de la réaction entre le chlorure de succinyle et le diaminobutane. Le lavage du précipité à l'eau permet d'éliminer les monomères n'ayant pas réagi. Le produit obtenu après purification est caractérisé par RMN ^{13}C quantitative et par spectroscopie de masse MALDI-TOF.

III-1. Caractérisation RMN du PA sol.

La spectroscopie RMN ^{13}C permet d'obtenir à la fois des informations quantitatives à condition de respecter certaines conditions d'analyse (spectre quantitatif, temps de relaxation, concentration de l'échantillon). Elle permet d'étudier la structure chimique du cœur de la chaîne macromoléculaire, la nature et la quantité des fins de chaînes (dans le cas où le polymère formé n'a pas une masse molaire trop élevée) et les monomères n'ayant pas réagi. Il est aussi possible de déterminer le degré de polymérisation du polymère formé.

Les polyamides aliphatiques sont très difficiles à solubiliser et ce, d'autant plus que les liaisons hydrogènes sont nombreuses [6, 7] et rapprochées comme c'est le cas du PA 4,4. Ils sont donc généralement insolubles dans les solvants classiques comme le chloroforme, le toluène ou le DMSO mais sont généralement solubles dans les acides minéraux, les alcools fluorés, l'acide formique [8, 9]. Le modèle PAsol est soluble dans le 1, 1, 1, 3, 3 ,3 - Hexafluoro-2-propanol (HFIP). Les caractérisations RMN sont donc réalisées à 300 K dans ce solvant non deutéré, en présence d'un tube coaxial contenant du D_2O et du $TSPD_4$ (δ(C-Si) = -2,34 ppm). Les spectres étant quantitatifs, la quantité de produit introduite dans un tube RMN est d'environ 200 mg dans 0,7 ml de solvant.

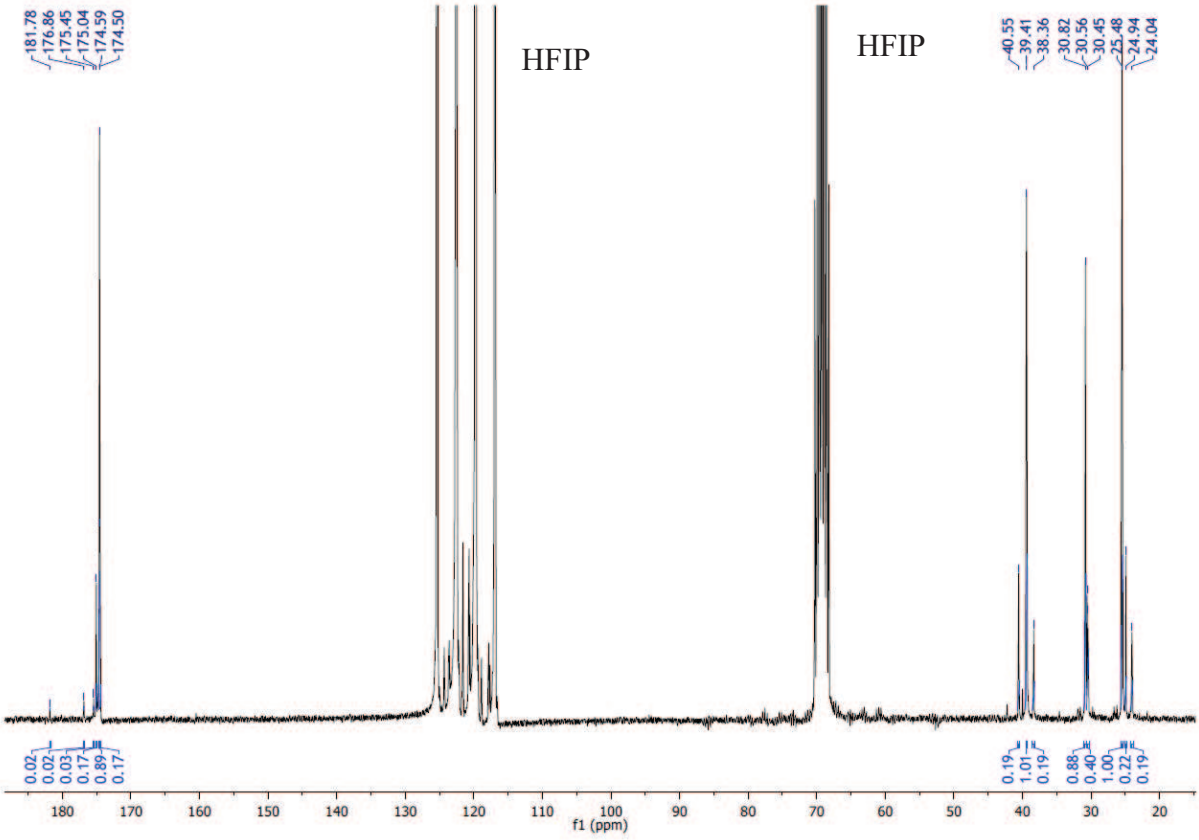


Figure 22 – Spectre RMN ^{13}C du PAsol dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à T= 300K. υ_0=400 MHz

La figure 22 représente le spectre RMN ^{13}C du PAsol. Pour plus de clarté, nous étudierons d'abord la zone des carbones aliphatiques puis nous nous intéresserons à la zone des carbonyles du spectre. La zone spectrale comprise entre 50 ppm et 160 ppm ne contient que des résonances correspondant au solvant HFIP. La réaction entre le chlorure de succinyle et le diaminobutane conduisant à la formation d'une fonction amide avec dégagement de HCl, les fonctions amines libres (DAB^+) ainsi que les fins de chaînes du polymère formé peuvent

donc être protonées par ce dernier. Le tableau 6 regroupe la structure chimique de cœur et des fins de chaînes avec la numérotation utilisée pour l'attribution des résonnances du spectre.

Structure	Numérotation des carbones
Cœur	1 2 2 1 1' 1' (-HN-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_2-CH_2-CO-)
Fin de chaîne COOH	1 2 2 1 1"f 1'f -HN-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_2-CH_2-CO-OH
Fin de chaîne NH_2	1f 2f 2 1 1' 1' H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_2-CH_2-CO-
Fin de chaîne NH_3^+	$1f^+$ $2f^+$ 2 1 1' 1' ^+H_3N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_2-CH_2-CO-

Tableau 6 – Numérotation des carbones de la chaîne principale (cœur) et des fins de chaîne.

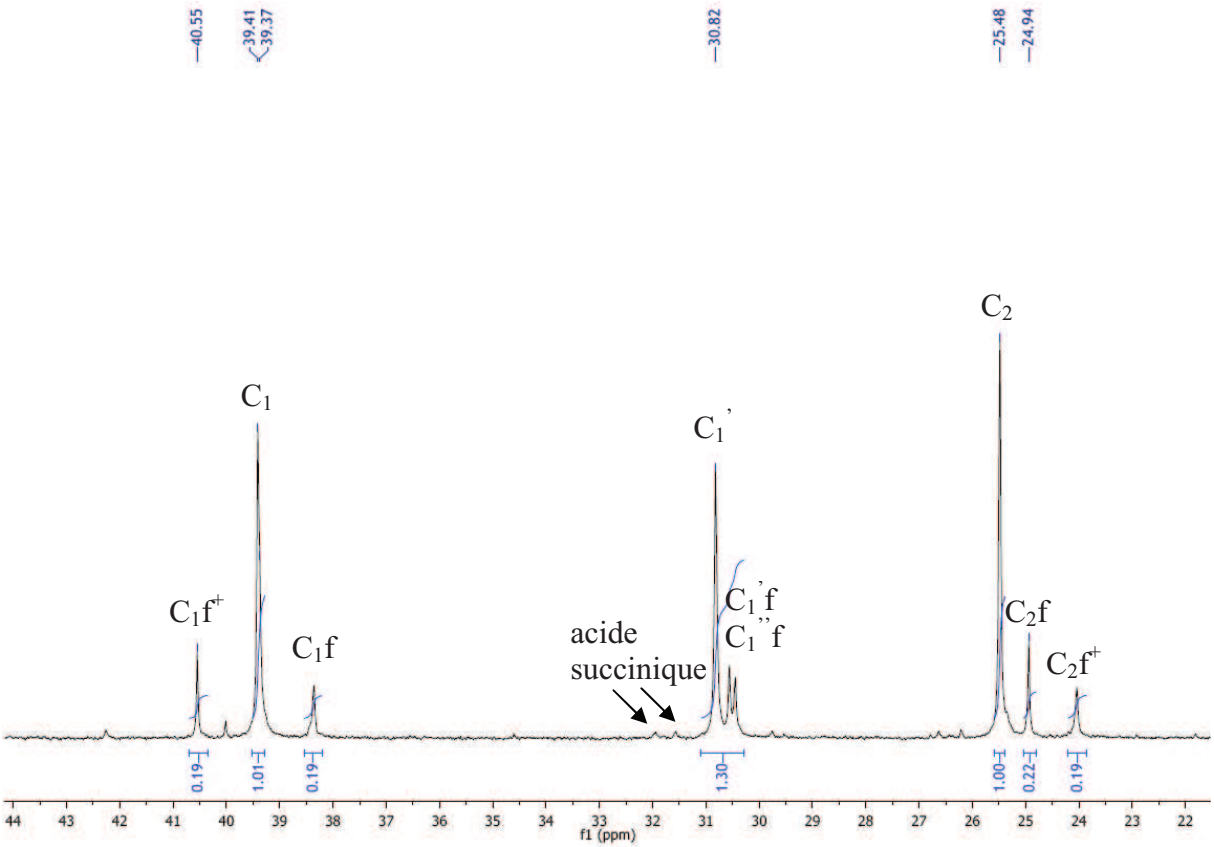


Figure 23 –Zone aliphatique du spectre RMN ^{13}C du PAsol dans HFIP/D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

La zone aliphatique du PAsol (Figure 23) montre 3 pics principaux à δ= 25,48 ppm, δ= 30,82 ppm et δ= 39,41 ppm, d'intensité environ égale à 0,88 et 1. Ces trois pics correspondent aux carbones C_1, C_2 et C'_1 de la chaîne principale du PA 4,4. A côté de chacun de ces trois pics, nous observons la présence de résonnances de plus faible intensité. L'échantillon a été lavé, la grande majorité des monomères n'ayant pas réagi a donc été éliminée. Ces pics correspondent vraisemblablement à des carbones de fins de chaînes. Tous ces pics sont analysés et attribués aux différents carbones des oligomères polyamides obtenus dans le tableau 7 à l'aide des tables de déplacements chimiques et des spectres RMN des produits de départ (monomères et huile de jojoba) (cf annexes).

δ(ppm)	Intensité	Type Carbone	Attribution
40,55	0,19	C_1	C_1 (DAB^+)
39,41	1,01		C_1 coeur
38,36	0,19		C_1f
30,82	0,90	C_1'	C_1' coeur
30,56	0,40		C_1'f
30,45			C_1''f
25,48	1,00	C_2	C_2 coeur
24,94	0,22		C_2 f
24,04	0,19		C_2 (DAB^+)

Tableau 7 – Attribution des résonances dans la zone des carbones aliphatique du spectre RMN ^{13}C du PAsol.

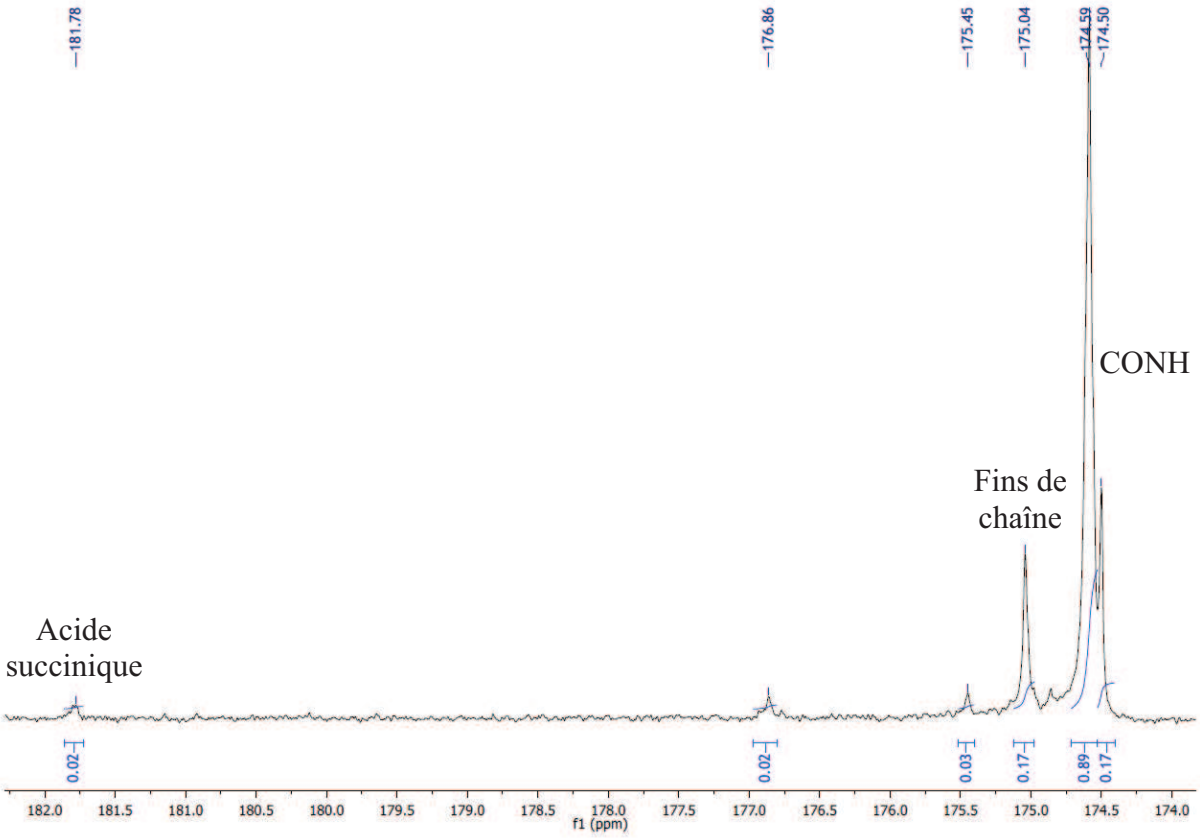


Figure 24 – Zone carbonyle du spectre RMN ^{13}C du PAsol dans HFIP/D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

δ(ppm)	Intensité	Type Carbone	Attribution
181,78	0,02	$COOH_{ac.succ}$	COOH acide succinique
176,86	0,02		
175,45	0,03		
175,04	0,17	COOHf	COOH fin chaîne
174,59	0,89	CONH	CONH cis
174,50	0,17		CONH trans

Tableau 8 – Attribution des résonances dans la partie carbonyle du spectre RMN ^{13}C du PAsol.

La zone carbonyle du PAsol (figure 24) présente un pic principal dédoublé à δ=174,59 ppm. Etant donné le déplacement chimique et l'intensité du pic, celui-ci peut être attribué au carbonyle du groupement amide. Le dédoublement du pic est du à la possibilité de deux conformations pour le CONH: il peut se trouver sous la forme cis et sous la forme trans [8].

La forme cis est la plus importante que la forme trans: 84% des fonctions CONH sont présentes sous la conformation cis.

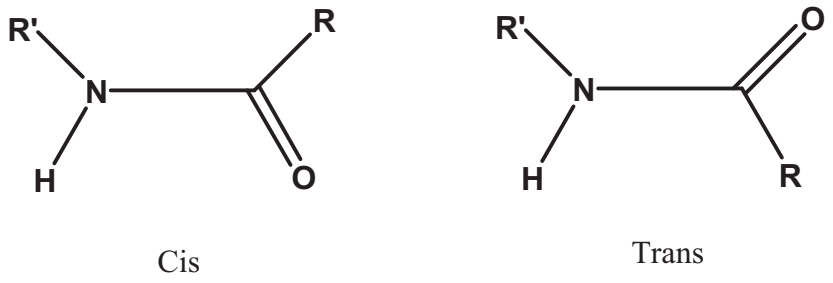


Figure 25 – Isomères Cis/Trans de la fonction amide du polymère PA 4, 4.

Deux autres résonnances de faible intensité sont présentes à δ=175,04 ppm et à δ=181,78 ppm. Ces déplacements chimiques correspondent à des acides carboxyliques et les résonnances sont attribuées à l'acide succinique résiduel (δ=181,78 ppm) et aux fins de chaînes COOH (δ=175,04 ppm), celles-ci ayant la même intensité que $C_1'f$ et $C_1''f$.

L'intégration des pics correspondants aux fins de chaînes, permet de calculer le degré de polymérisation moyen du PAsol analysé.

Calcul $\overline{DP_n}$

$$\overline{DP_n} = \frac{\text{Intensité des carbones du coeur}}{\frac{1}{2}\text{ x (Intensité des carbones de fins de chaînes)}}$$

La somme des intégrales de C_1, C_1' et C_2 correspond à une intégrale totale de 2,91.

La somme des intégrales correspondant aux bouts de chaînes ($C_1''f + C_1'f + C_2f + C_1f + C_1f^+ + C_2f^+$) est égale à 1,19.

D'après la première équation, on obtient alors $\overline{DP_n} \approx 5$ soit un nombre moyen de motif de répétition n égal à 2.

III-2. Caractérisations MALDI-TOF.

La spectroscopie de masse MALDI-TOF (Matrix Assisted Light Desorption/Ionization – Time Of Flight) est une technique de spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI, Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation) et un analyseur à temps de vol (TOF, time-of-flight mass spectrometry). Cette technique permet d'obtenir des informations sur la masse ainsi que sur la fonctionnalité des macromolécules. L'échantillon à analyser est dissout dans une matrice, absorbant fortement à la longueur d'onde du laser incident. La relaxation de l'énergie absorbée par la matrice conduit à une volatilisation très rapide du solide (matrice/échantillon) : les molécules composant l'échantillon à analyser sont désorbées et ionisées.

Dans notre cas, les expériences sont réalisées à l'aide d'un Voyager-DE PRO de Perkin Elmer équipé d'un laser de longueur d'onde λ = 337 nm, en mode réflectron, polarité positive avec une tension d'accélération de 20 000 V. Le solvant utilisé est le HFIP et la matrice le Dithranol.

Pour analyser le spectre MALDI-TOF du PAsol, nous avons aenvisagé les différentes structures chimiques possibles pour le PA 4,4 (Tableau 9).

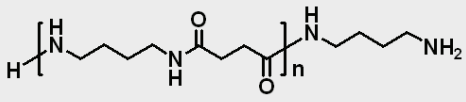
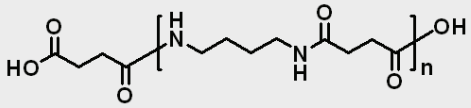
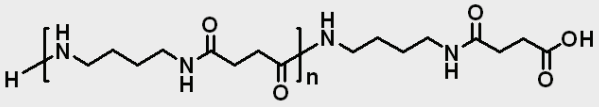
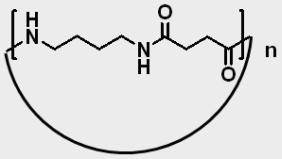
Bout chaîne NH_2-NH_2 NH_2 ~~~ NH_2 Espèce A	
Bout chaîne COOH-COOH COOH ~~~ COOH Espèce B	
Bout chaîne NH_2-COOH NH_2 ~~~ COOH Espèce C	
Cyclique Espèce D	

Tableau 9 – Différentes structures chimiques pour le PAsol obtenu à partir du 1,4 diaminobutane et du chlorure de succinyle.

L'analyse ayant été faite sans ajout de NaI, les espèces sont donc majoritairement sous la forme MH^+.

Les masses théoriques de toutes les espèces sont calculées à partir d'équations de la forme :

m/z = M x n + A avec M la masse du motif de répétition, n le nombre de motifs de répétition (DP= 2n+1) et A la masse des fins de chaîne.

Le tableau 9 rassemble les différentes espèces en fonction de la nature du motif de répétitions et des fins de chaîne.

Le spectre MALDI-TOF (figure 26) est relativement complexe avec des pics compris entre 299 et 1700 g/mol.

Cependant, à partir de l'agrandissement des zones (300-617 g/mol), (597-1296 g/mol) et (1062-1593 g/mol), et grâce aux données du tableau 10, nous pouvons attribuer la majorité des pics (Figures 27, 28 et 29). Nous pouvons donc distinguer une espèce majoritaire A (△) caractérisée par n compris entre 2 et 8 (soit des DP de 5 à 17) et une espèce cyclique (espèce D : ◇) caractérisée par n compris entre 2 et 5 (soit des DP de 5 à 11). La différence de masse entre les pics est égale à 170,1 g/mol, ce qui correspondant à la masse du motif de répétition du PA 4, 4.

L'espèce cyclique peut être formée lors de la synthèse du PAsol. L'espèce cyclique étant également formée quand le polymère est soumis à de hautes températures, sa présence peut également provenir de sa création *in situ* favorisée par de fortes énergies apportées lors de l'ionisation de l'échantillon [10-12].

Nous observons également l'espèce C (□), minoritaire, pour n=1 et n=2. Aucune espèce de type B n'est observée.

Les résultats obtenus en MALDI-TOF sont donc cohérents avec ceux obtenus en RMN où l'on observait également des fins de chaînes COOH et NH_2. La RMN nous a permis de calculer un DP_n moyen égal à 5. En MALDI-TOF, nous observons effectivement que les espèces de faibles masses molaires sont majoritaires.

Ces deux techniques de caractérisation sont cependant complémentaires car le MALDI-TOF nous apporte des informations sur les degrés de polymérisation des différentes espèces présentes là où la RMN ne nous donne qu'une valeur moyenne. Il est donc intéressant et important de réaliser ces deux caractérisations spectroscopiques.

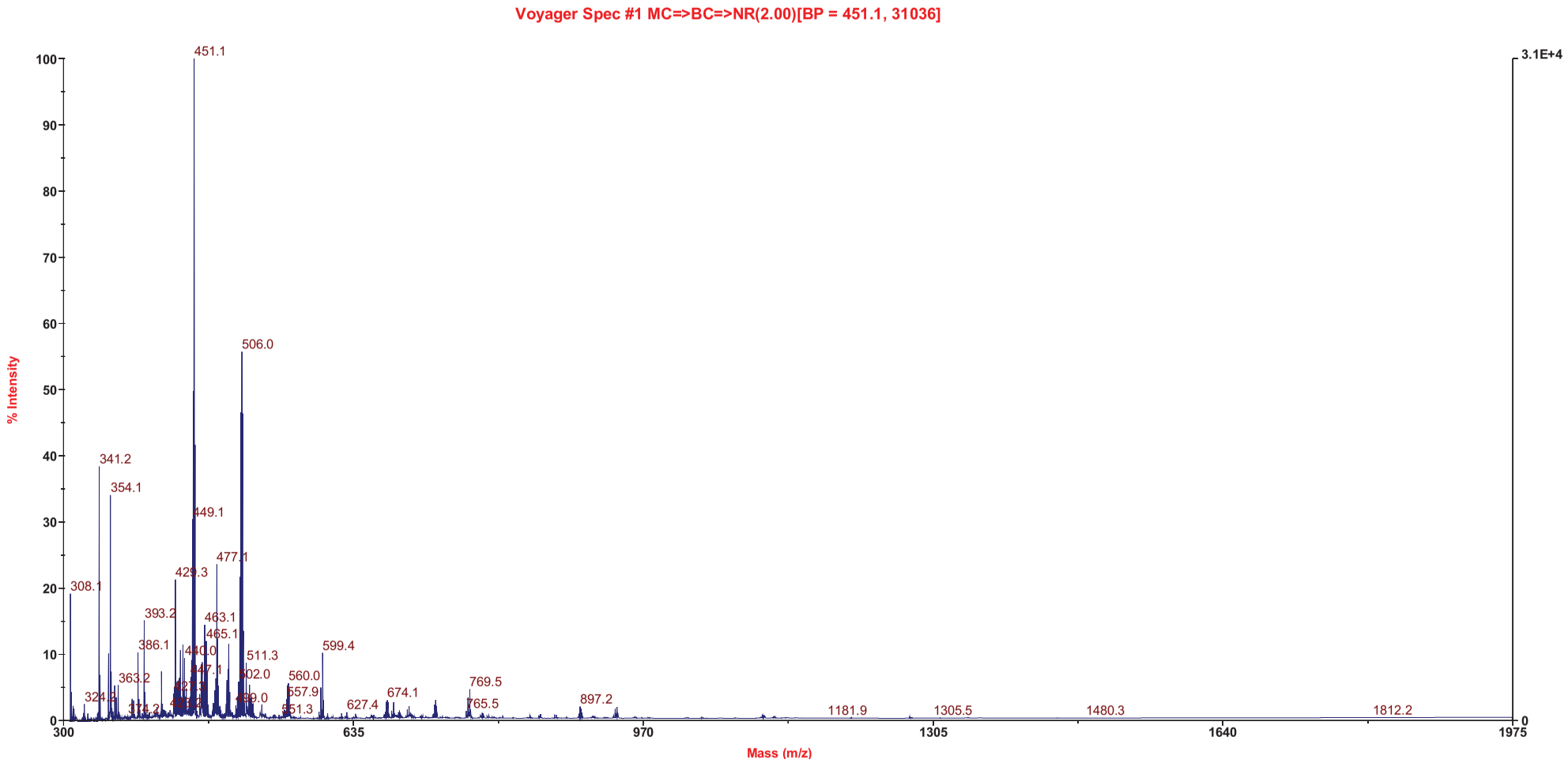


Figure 26 – Spectre général MALDI-TOF du PAsol, matrice dithranol, solvant HFIP.

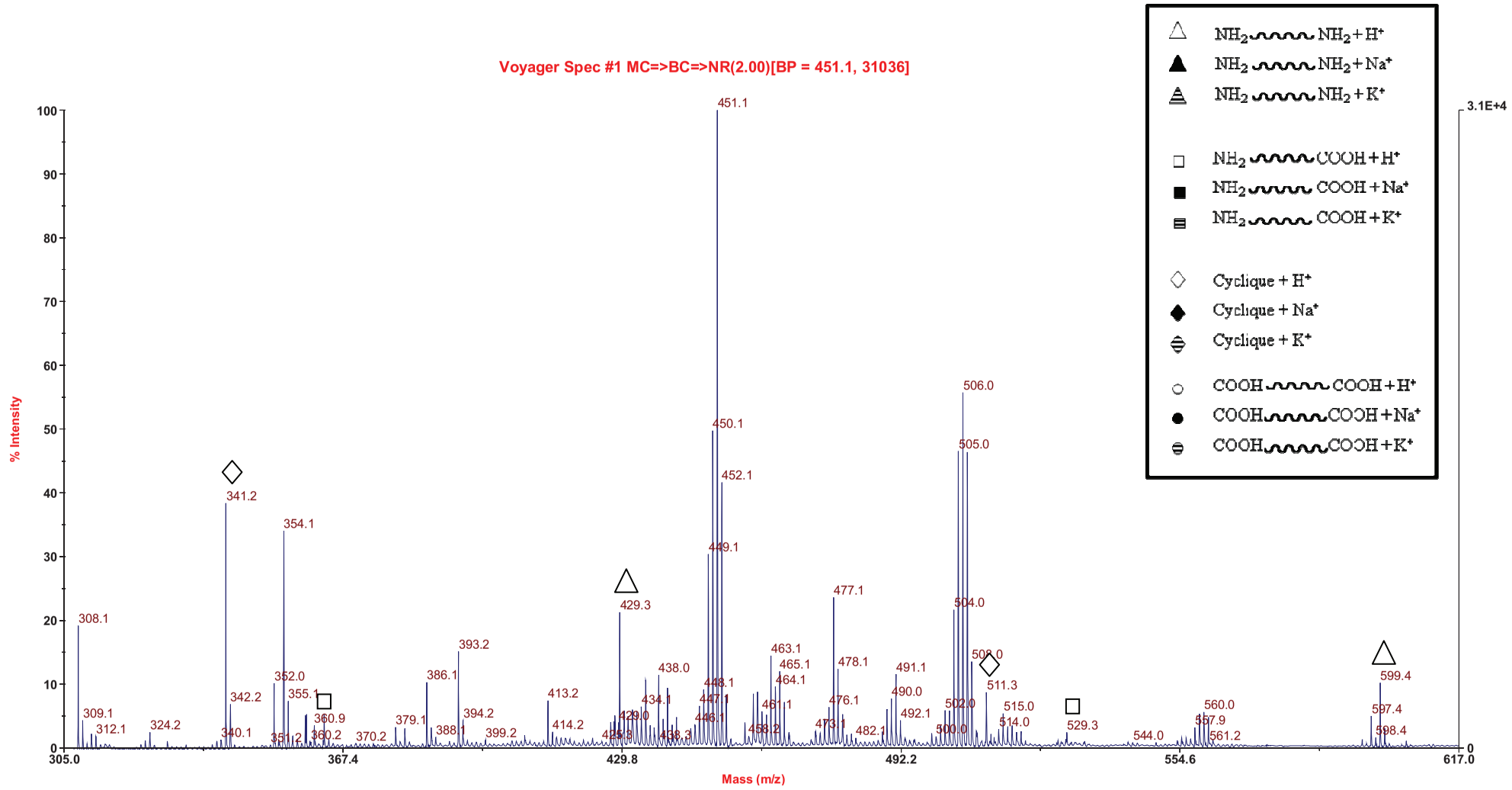


Figure 27 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 300-617 g/mol) du PAsol, matrice dithranol, solvant HFIP.

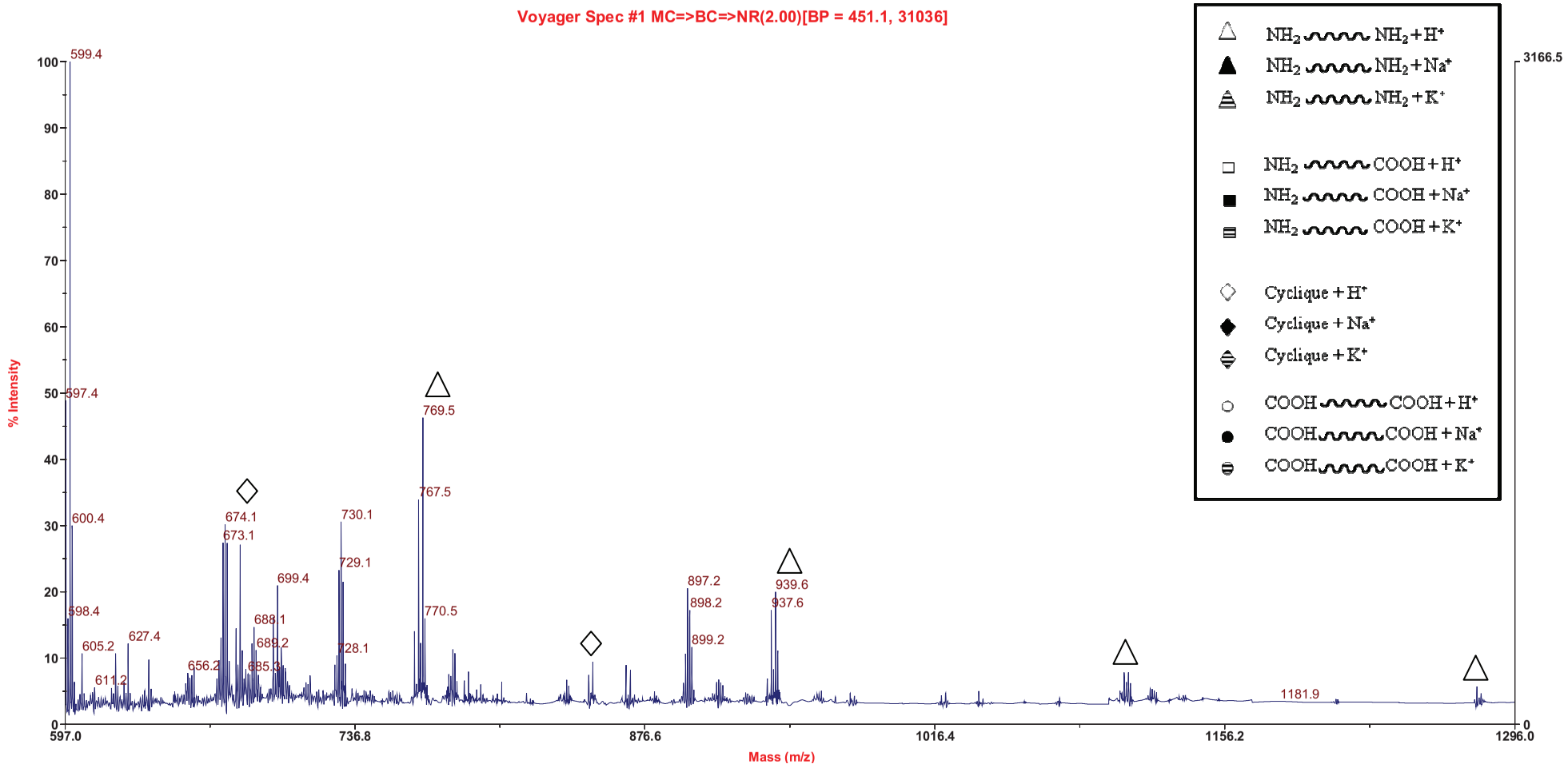


Figure 28 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 597-1296 g/mol) du PAsol, matrice dithranol, solvant HFIP.

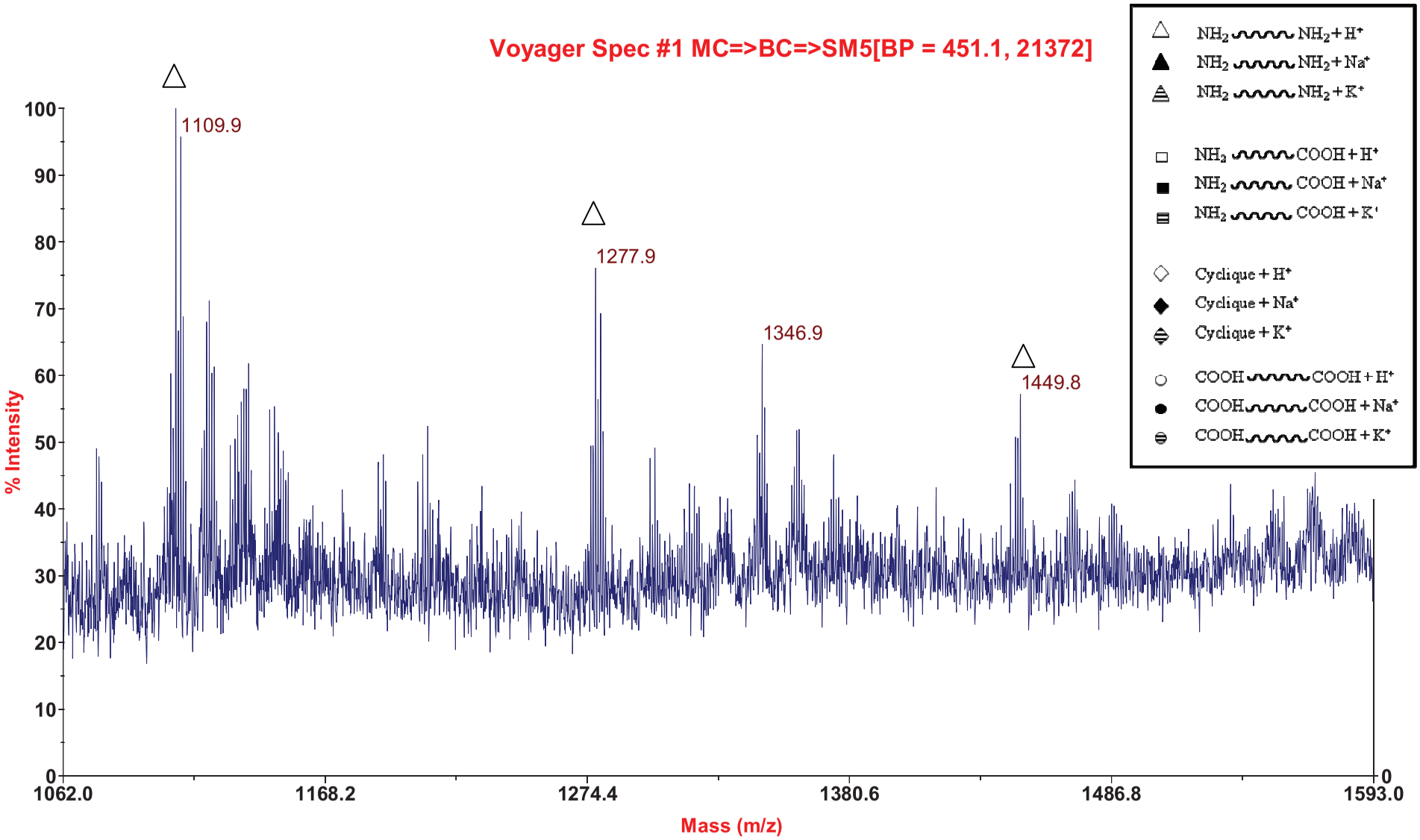


Figure 29 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 1062-1593 g/mol) du PAsol, matrice Dithranol, solvant HFIP.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (△)		M (g/mol) NH_2-COOH (□)		M (g/mol) COOH-COOH (○)		M (g/mol) Cyclique (◇)	
	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}
n=1	259,2135	_	359,2296	360,2	289,1401	_	171,1135	_
n=2	429,319	429 ,3	529,3351	529,3	459,2456	_	341,219	341,2
n=3	599,4245	599,4	699,4406	_	629,3511	_	511,3245	511,3
n=4	769,53	769,5	869,5461	_	799,4566	_	681,43	681,4
n=5	939,6355	939,6	1039,6516	_	969,5621	_	851,5355	852,7
n=6	1109,741	1109,9	1209,7571	_	1139,6676	_	1021,641	_
n=7	1279,8465	1277,9	1379,8626	_	1309,7731	_	1191,7465	_
n=8	1449,952	1449,8	1549,9681	_	1479,8786	_	1361,852	_
n=9	1620,0575	_	1720,0736	_	1649,9841	_	1531,9575	_
n=10	1790,163	_	1890,1791	_	1820,0896	_	1702,063	_

Tableau 10 – Masses théoriques ($MH^+_{théo}$) et expérimentales (MH^+_{exp}) des oligomères MH^+ en MALDI-TOF.

Nous avons donc montré par cette technique de caractérisation que la synthèse de PAsol donne des oligomères dont le DP peut aller jusqu'à 17. Cette dernière montre aussi la présence minoritaire de l'espèce cyclisée.

IV- Obtention et caractérisations de membranes modèles planes

Afin de modéliser la formation de la membrane par polycondensation interfaciale entre la phase aqueuse et l'huile de jojoba, nous avons réalisé une membrane plane (PAint) à température ambiante à partir du 1, 4 diaminobutane et du chlorure de succinyle. Cette expérience permet une approche macroscopique et visuelle de la formation de la membrane, et permet d'observer l'état de gonflement de la membrane par le solvant organique, ce paramètre étant fondamental pour la synthèse des microcapsules. Cette expérience permet également de récupérer facilement la membrane et de l'analyser ensuite afin de déterminer la structure chimique du polymère formé et ses propriétés thermiques.
La polycondensation entre le 1,4 diaminobutane et le chlorure de succinyle se fait à l'interface entre l'huile de jojoba et l'eau dans un cristallisoir (figure 30).

Le protocole opératoire utilisé pour réaliser la synthèse de la membrane plane polyamide 4, 4 par polycondensation interfaciale (PAint) est le suivant:

> Le 1, 4 diaminobutane (3,53 g, 40 mmol) est dissout dans de l'eau distillée (50 ml) et la solution est placée dans un cristallisoir. Le chlorure de succinyle (1,24 g, 8 mmol) est dissout dans de l'huile de jojoba (10 ml) et cette solution est ajoutée à l'aide d'une pipette à la surface de la solution aqueuse de diaminobutane en essayant de la répartir homogènement sans perturber l'interface plane créée entre les deux solutions. Une fois toute la solution de chlorure de succinyle ajoutée, une agitation magnétique très faible (40 tpm) pour ne pas abimer la membrane est mise en route pour faciliter la diffusion de la diamine vers l'interface.
>
> Le film est récupéré le lendemain et séché à l'étuve à 50°C. On obtient alors le modèle polyamide en interfaciale (1,07 g). Une partie de ce film est lavé à l'eau puis séché afin d'éliminer l'excès de diaminobutane.

La membrane obtenue est très fine, très fragile et peu gonflée par la phase organique.

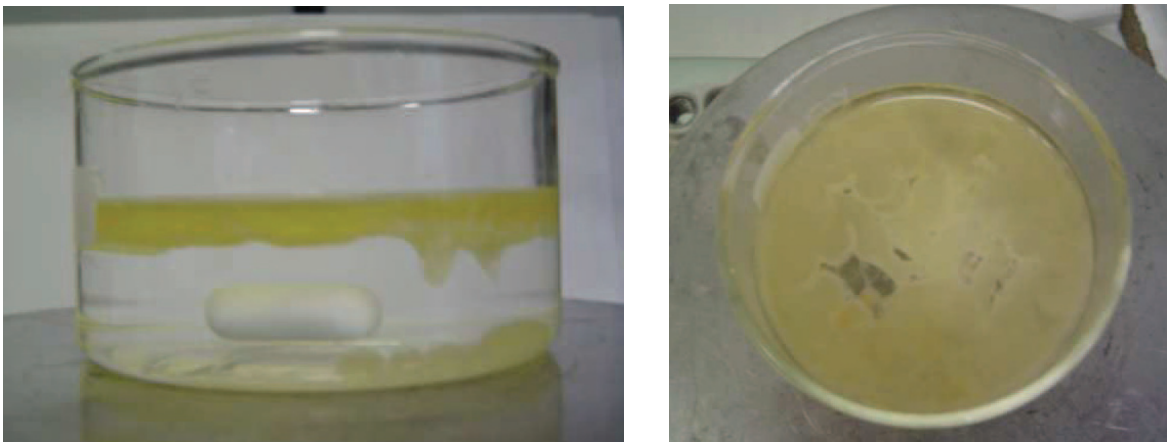


Figure 30 – Photos de la membrane PAint formée par polycondensation interfaciale entre l'eau contenant la diamine et l'huile de jojoba contenant le chlorure de succinyle.

IV-1. Structures chimiques des membranes polyamide modèle plan non lavées (PAintNL).

Nous avons dans un premier temps caractérisé les membranes PAintNL. Dans un second temps, ces membranes seront lavées à l'eau et au cyclohexane puis caractérisées et nous examinerons alors les différences.

IV-1.1. Caractérisations de PAintNL par RMN ^{13}C.

Nous avons analysé ce modèle PAintNL par RMN ^{13}C afin de vérifier si les espèces observées et les déplacements chimiques sont comparables à ceux obtenus pour le modèle PAsol. Cette caractérisation devait éventuellement permettre de lever les doutes que nous avions pour les attributions précédentes. Nous avons repris la numérotation utilisée précédemment (Tableau 6).

N'ayant subi aucun traitement après sa synthèse, PAintNL contient le polymère formé, l'huile de jojoba (J) et les monomères résiduels (diaminobutane et chlorure de succinyle). Son spectre RMN ^{13}C est donc plus complexe que le spectre du PAsol (Figure 31).

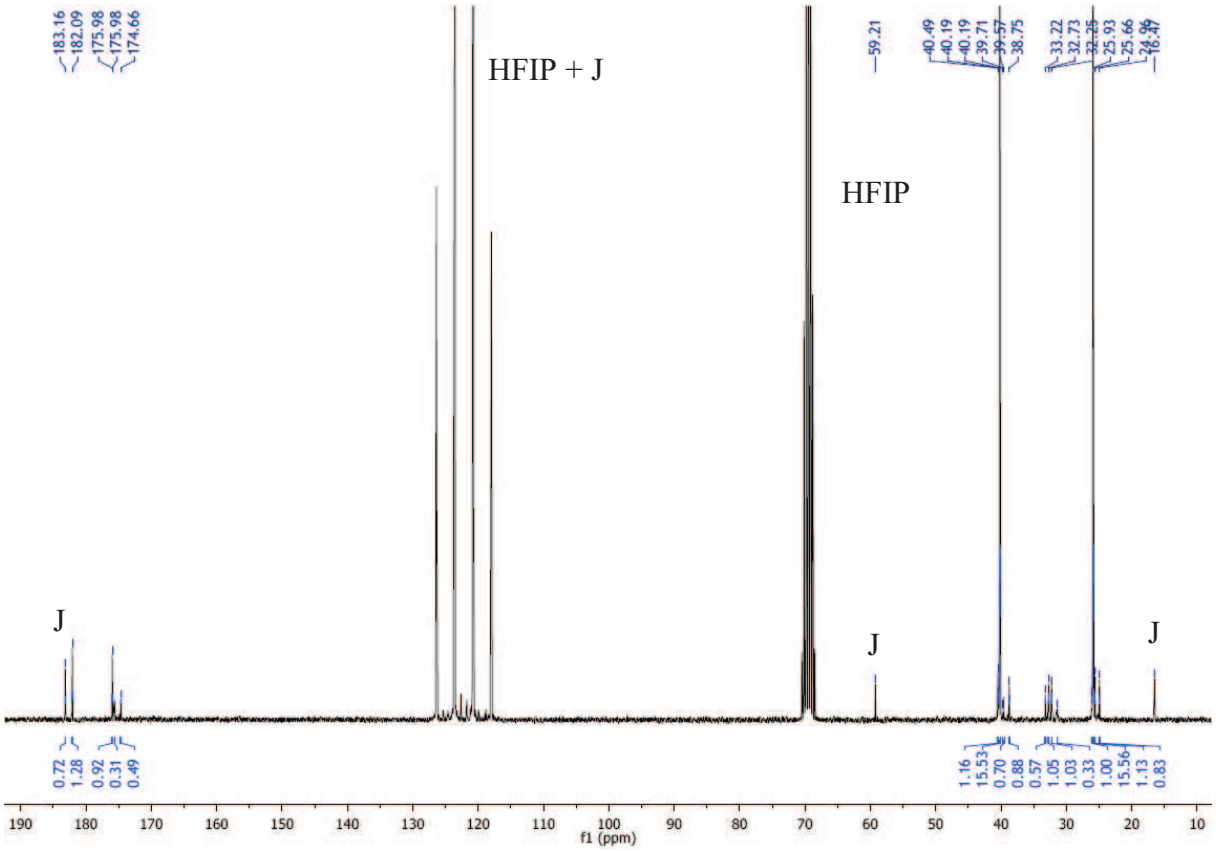


Figure 31 – Spectre RMN ^{13}C calibré PAintNL dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à 300K. υ_0=400 MHz

En comparaison avec le spectre du PAsol, on observe un léger décalage des différents pics, des pics plus nombreux pour le PAintNL ainsi que la présence de pics correspondant à l'huile de jojoba.

Tout comme pour le PAsol, nous pouvons distinguer 2 zones :

- la zone des carbonyles et
- la zone de carbones aliphatiques divisée en 3 zones
    - la zone des C_1
    - la zone des C_1'
    - la zone des C_2

Les intensités observées sont quant à elles complètement différentes. On observe en effet 2 résonances importantes de même intensité à δ = 40,19 ppm et δ = 25,93 ppm, dans la zone des C_1 et des C_2. Nous n'observons pas d'autre pic présentant une intensité comparable dans la zone des C_1' ni dans la zone des carbonyles.

Ces indications laissent penser que les 2 pics d'intensité importante n'appartiennent pas au polymère. Ils peuvent être attribués au diaminobutane libre sous sa forme moléculaire ou

protonée. PAintNL n'a pas été lavé. Le diaminobutane étant introduit en large excès par rapport au chlorure de succinyle et la membrane étant formée par diffusion de la diamine à travers la membrane gonflée par l'huile de jojoba, il est donc normal que ce monomère soit présent en assez grande quantité dans PAintNL.

Par une analyse précise et rigoureuse du spectre, basée sur les déplacements chimiques et les intensités de pics, nous pouvons attribuer les différents signaux (Tableaux 11 et 12, Figures 32 et 33).

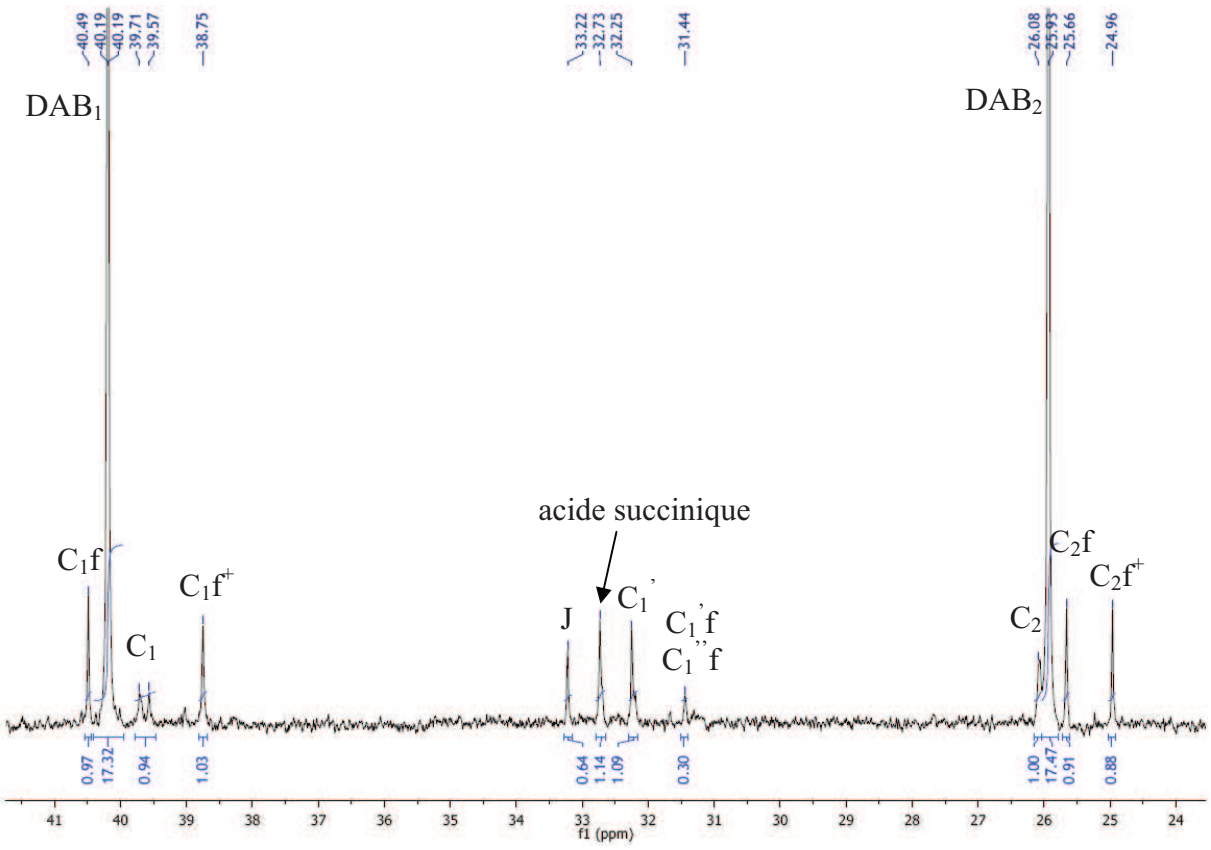


Figure 32 – Zone aliphatique du spectre RMN ^{13}C du PAintNL dans HFIP/D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

δ (ppm)	Intensité	Type Carbone	Attribution
40,49	0,97	C_1	C_1f
40,19	17,32		C_1(DAB)
39,71	0,94		C_1 cœur
39,57			
38,75	1,03		C_1f^+
33,22	0,64	C_1'	J
32,73	1,14		Acide succinique
32,25	1,09		C_1'
31,44	0,30		C_1'f, C_1''f
26,08	1,00	C_2	C_2 cœur
26,06			
25,93	17,47		C_2(DAB)
25,66	0,91		C_2f
24,96	0,88		C_2f^+

Tableau 11 – Attribution des résonances des carbones aliphatiques du spectre RMN ^{13}C du PAintNL.

Les résonances à 33,22 ppm et à 32,73 ppm pourraient correspondre à celles de l'acide succinique (δ = 31,81 ppm dans D_2O [13]) et au CH_2 en α du carbonyle acide de l'huile de jojoba.

Les résonances les moins intenses correspondent aux carbones du polymère. On retrouve bien les mêmes intensités pour C_1, C_2 et C_1', pour C_1f et C_2f et pour C_1f^+ et C_2f^+.

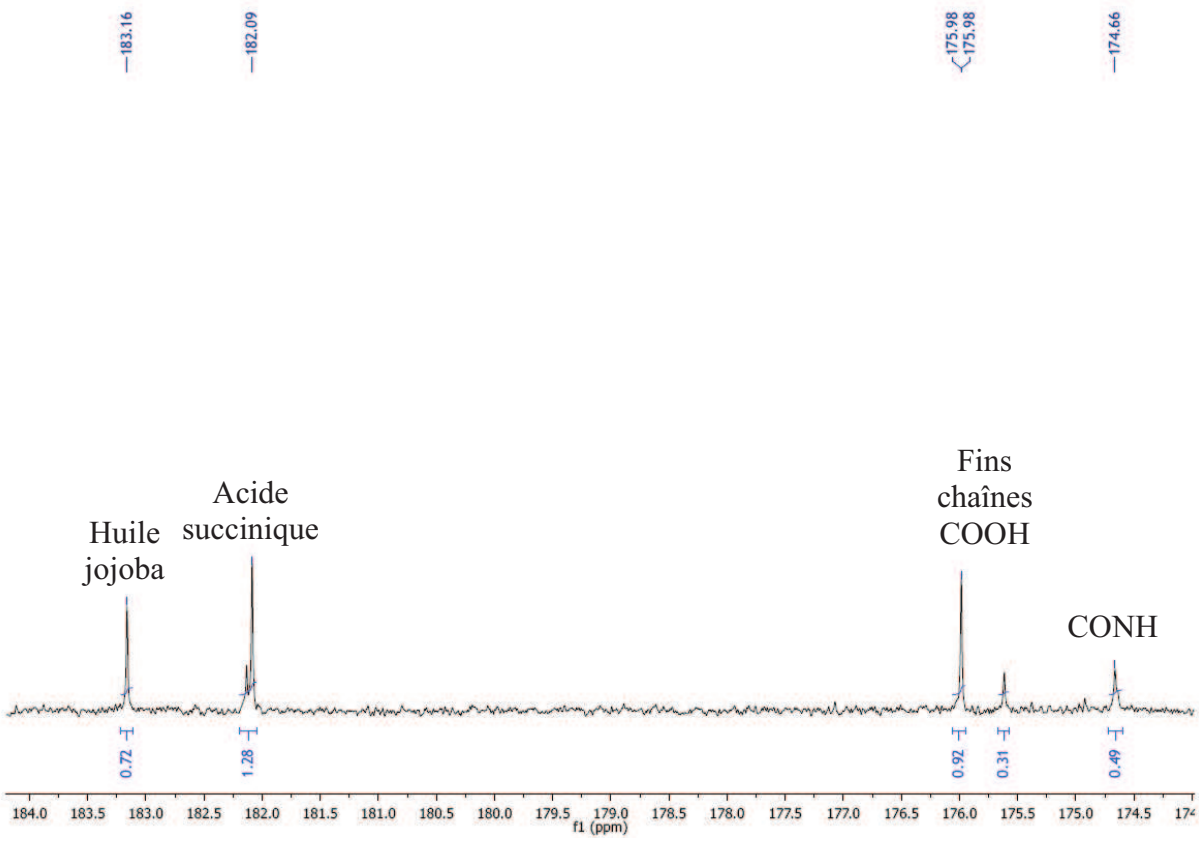


Figure 33 – Zone carbonyle du spectre RMN ^{13}C du PAintNL dans HFIP/D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

δ (ppm)	Intensité	Type Carbone	Attribution
183,16	0,72	COOH	Huile jojoba
182,13	1,28	COOH	Acide succinique
182,09			
175,98	0,92	COOH	Fins chaîne
175,62	0,31	COOH	Fins chaîne
174,66	0,49	CONH	CONH cis
174,64			CONH trans

Tableau 12 – Attribution des résonances des carbonyles du spectre RMN ^{13}C du PAintNL.

L'intensité des pics attribués aux fins de chaînes montre qu'elles sont présentes en quantité importante par rapport aux carbones du motif répétitif. Ces espèces étant minoritaires par rapport au diaminobutane, leurs signaux sont toutefois faibles et l'intégration des pics peut

donc comporter des erreurs. Il apparaît en tenant compte de ces erreurs, que les fins de chaîne sont environ deux fois plus nombreuses que les motifs du cœur. Il semble aussi que les fins de chaînes NH_2 soient plus nombreuses que les fins de chaînes COOH, et en partie protonées. Toutes ces informations nous indiquent, sans faire de calculs plus approfondis, que le DP_n de la membrane semble très faible.

Le modèle interfacial non lavé contient donc essentiellement du diaminobutane n'ayant pas réagi et de l'huile de jojoba. Ceci confirme que la membrane est gonflée par l'huile de jojoba et contient du diaminobutane qui diffuse vers la phase organique. Cela montre également la nécessité de laver la membrane pour avoir en RMN des informations sur sa structure chimique.

IV-1.2. Caractérisations des membranes planes non lavées par MALDI-TOF.

Les échantillons sont préparés de la même manière que précédemment (matrice : dithranol, solvant : HFIP, sans sel) et analysé dans les mêmes conditions.

Le spectre MALDI-TOF (figure 34) est relativement complexe avec des pics compris entre 299 et 1000 g/mol et une qualité spectrale assez mauvaise.

Cependant, à partir de l'agrandissement des zones (305-617 g/mol) et (597-1296 g/mol) et grâce aux données des tableaux 13, 14 et 15, nous pouvons attribuer la majorité des pics (Figures 35 et 36). Nous pouvons donc distinguer la présence des espèces A et C (△ et □) sous la forme MH^+ (△ et □), MNa^+ (▲ et ■) et MK^+ (⧋ et ▤). Aucun sel n'ayant été ajouté, les ions Na^+ et K^+ proviennent de sels en faible quantité présent dans l'échantillon ou dans les matrices en solution.

Les espèces A et C sont présentes respectivement pour n allant de 2 à 5 (DP de 5 à 11) et n allant de 1 à 4 (DP de 3 à 9). La différence de masse entre les pics est égale à 170,1 g/mol, ce qui correspondant à la masse du motif de répétition du PA 4, 4.

Nous observons aussi la présence minoritaire de l'espèce cyclique (espèce D : ◇) sous la forme MH^+, pour n allant de 2 à 4 (DP allant de 5 à 9).

L'espèce cyclique peut être formée lors de la synthèse du PAsol. L'espèce cyclique étant également formée quand le polymère est soumis à de hautes températures, sa présence peut également provenir de sa création *in situ* favorisée par de fortes énergies apportées lors de l'ionisation de l'échantillon [10-12].

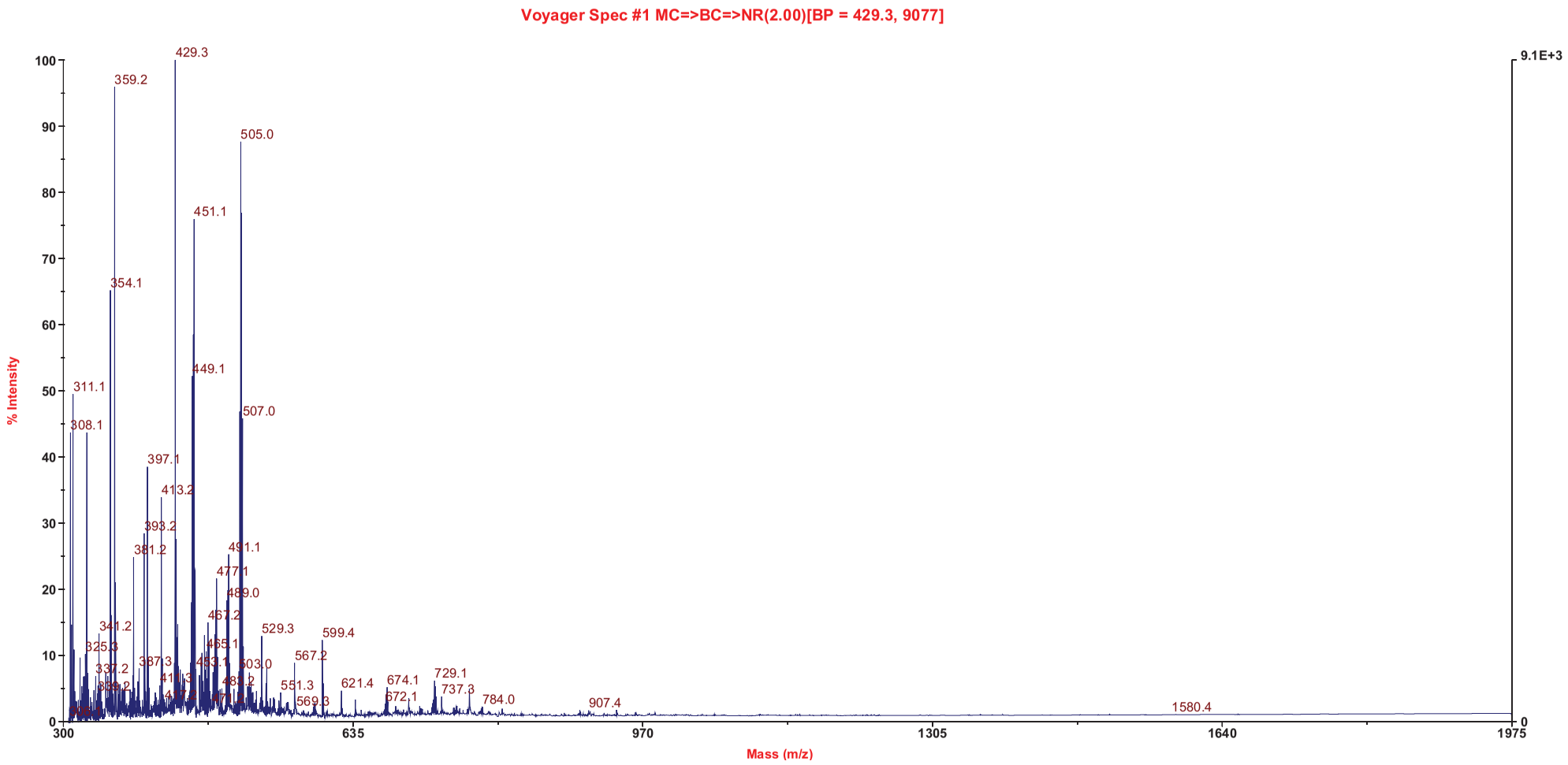


Figure 34 – Spectre MALDI-TOF général du PAintNL, matrice dithranol, solvant HFIP.

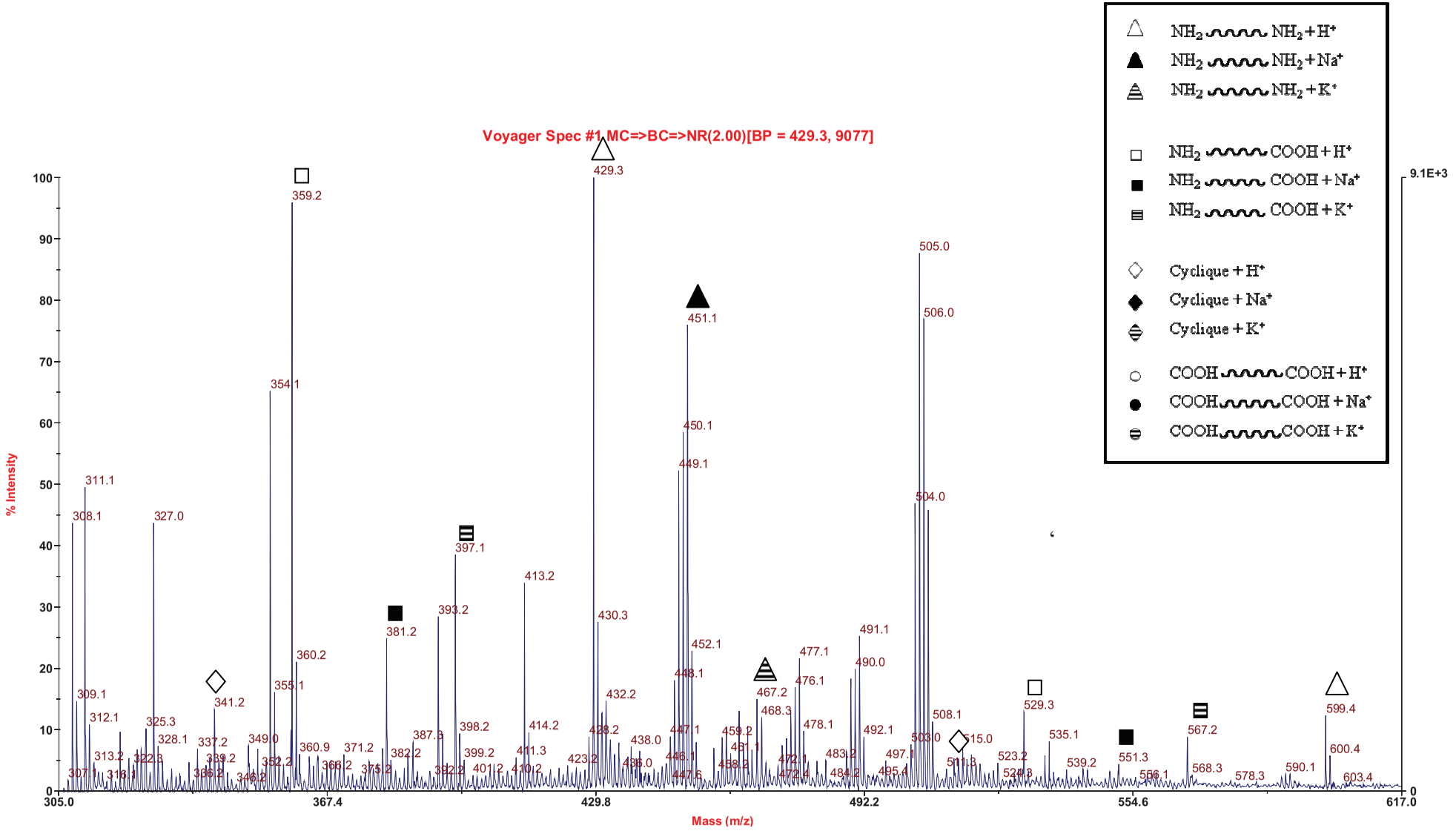


Figure 35 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 305-617 g/mol) du PAintNL, matrice dithranol, solvant HFIP.

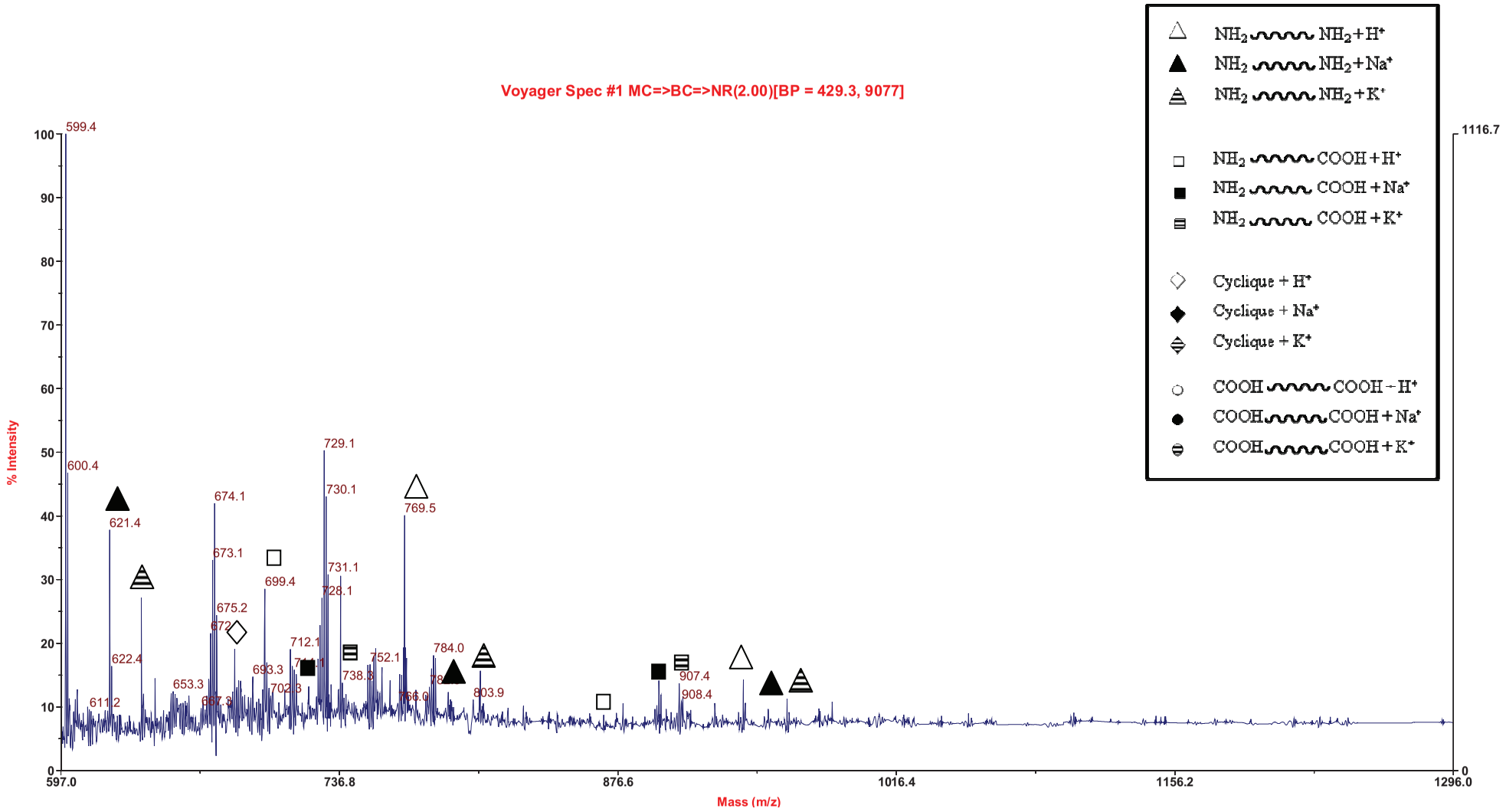


Figure 36 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 597-1296 g/mol) du PAintNL, matrice dithranol, solvant HFIP.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (△)		M (g/mol) NH_2-COOH (□)		M (g/mol) COOH-COOH (○)		M (g/mol) Cyclique (◇)	
	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}
n=1	259,2135	_	359,2296	359,2	289,1401	_	171,1135	_
n=2	429,319	429,3	529,3351	529,3	459,2456	_	341,219	341,2
n=3	599,4245	599,4	699,4406	699,4	629,3511	_	511,3245	511,3
n=4	769,53	769,5	869,5461	869,5	799,4566	_	681,43	681,4
n=5	939,6355	939,6	1039,6516	_	969,5621	_	851,5355	_
n=6	1109,741	_	1209,7571	_	1139,6676	_	1021,641	_
n=7	1279,8465	_	1379,8626	_	1309,7731	_	1191,7465	_
n=8	1449,952	_	1549,9681	_	1479,8786	_	1361,852	_
n=9	1620,0575	_	1720,0736	_	1649,9841	_	1531,9575	_
n=10	1790,163	_	1890,1791	_	1820,0896	_	1702,063	_

Tableau 13 – Masses théoriques ($MH^+_{théo}$) et expérimentales (MH^+_{exp}) des oligomères MH^+ en MALDI-TOF.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (▲)		M (g/mol) NH_2-COOH (▬)		M (g/mol) COOH-COOH (⊖)		M (g/mol) Cyclique (◆)	
	$MK^+_{théo}$	MK^+_{exp}	$MK^+_{théo}$	MK^+_{exp}	$MK^+_{théo}$	MK^+_{exp}	$MK^+_{théo}$	MK^+_{exp}
n=1	297,3039	_	397,32	397,1	327,2305	_	209,2039	_
n=2	467,4094	467,2	567,4255	567,2	497,336	_	379,3094	_
n=3	637,5149	637,4	737,531	738,3	667,4415	_	549,4149	_
n=4	807,6204	807,5	907,6365	907,4	837,547	_	719,5204	_
n=5	977,7259	977,6	1077,742	_	1007,6525	_	889,6259	_
n=6	1147,8314	_	1247,8475	_	1177,758	_	1059,7314	_
n=7	1317,9369	_	1417,953	_	1347,8635	_	1229,8369	_
n=8	1488,0424	_	1588,0585	_	1517,969	_	1399,9424	_
n=9	1658,1479	_	1758,164	_	1688,0745	_	1570,0479	_
n=10	1828,2534	_	1928,2695	_	1858,18	_	1740,1534	_

Tableau 14 – Masses théoriques ($MK^+_{théo}$) et expérimentales (MK^+_{exp}) des oligomères MK^+ en MALDI-TOF.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (▲)		M (g/mol) NH_2-COOH (■)		M (g/mol) COOH-COOH (●)		M (g/mol) Cyclique (◆)	
	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}
n=1	281,1953	_	381,2114	381,2	311,1219	_	193,0953	_
n=2	451,3008	451,1	551,3169	551,3	481,2274	_	363,2008	_
n=3	621,4063	621,4	721,4224	721,4	651,3329	_	533,3063	_
n=4	791,5118	791,5	891,5279	891,5	821,4384	_	703,4118	_
n=5	961,6173	961,6	1061,6334	_	991,5439	_	873,5173	_
n=6	1131,7228	_	1231,7389	_	1161,6494	_	1043,6228	_
n=7	1301,8283	_	1401,8444	_	1331,7549	_	1213,7283	_
n=8	1471,9338	_	1571,9499	_	1501,8604	_	1383,8338	_
n=9	1642,0393	_	1742,0554	_	1671,9659	_	1553,9393	_
n=10	1812,1448	_	1912,1609	_	1842,0714	_	1724,0448	_

Tableau 15 – Masses théoriques ($MNa^+_{théo}$) et expérimentales (MNa^+_{exp}) des oligomères MNa^+ en MALDI-TOF.

Les résultats de RMN ont montré la présence de fins de chaînes en quantité importante suggérant donc que la membrane était composée majoritairement de chaînes de faible longueur. Le spectre MALDI-TOF confirme en effet la présence majoritaire d'espèces de faible masse (espèces DP_3 et DP_5) mais montre aussi la présence d'espèces dont le DP peut aller jusqu'à 11.

Tout comme pour le PAsol, les résultats obtenus en MALDI-TOF sont donc complémentaires des résultats obtenus en RMN.
D'autre part, les degrés de polymérisation observés en MALDI-TOF pour le PAintNL sont du même ordre de grandeur que ceux observés par Ibrahim pour la synthèse de membrane en PA 6-10 [14].

IV-2. Structure chimique des membranes polyamide modèle plan lavées (PAintL).

Etant donné la complexité de caractérisation du PAintNL, nous avons procédé au lavage de la membrane afin d'éliminer le diaminobutane et l'huile de jojoba résiduels. Ce lavage est réalisé de la manière suivante :

> Une partie de la membrane séchée du PAintNL (environ 2g) est placée dans 20 ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 10 minutes. Cette solution est ensuite centrifugée à 9500 tpm pendant 10 minutes. L'eau est éliminée et la membrane est récupérée pour un second lavage. Trois lavages à l'eau sont ainsi effectués. La membrane est ensuite lavée 2 fois au cylohexane (V=20 ml) afin d'éliminer l'huile de jojoba. Les 2 lavages au cylohexane sont réalisés de la même manière que les lavages à l'eau (agitation 10 minutes, centrifugation 9500 tpm/10 minutes).
> La membrane est finalement récupérée et placée à l'étuve à 50°C pour séchage.

Une fois cette membrane séchée, nous l'avons caractérisée par RMN ^{13}C et MALDI-TOF afin de comparer les résultats obtenus avec ceux du PAintNL et d'évaluer l'influence du lavage sur les caractéristiques chimiques de la membrane.

IV-2.1. Caractérisations du PAintL par RMN ^{13}C.

La figure 37 présente le spectre intégral du PAintL, solubilisé dans le solvant HFIP et locké sur le D_2O du tube coaxial.
Nous avons repris la numérotation des carbones utilisée précédemment (Tableau 6).
Pour plus de clarté, nous avons étudié la zone aliphatique et la zone carbonyle séparément.

Le spectre apparaît assez simple. Ainsi, on observe clairement les zones correspondant au trois types de carbones aliphatiques C_1, $C_1^{'}$ et C_2 et aux carbonyles. Nous n'observons plus de trace d'huile de jojoba sur le spectre.

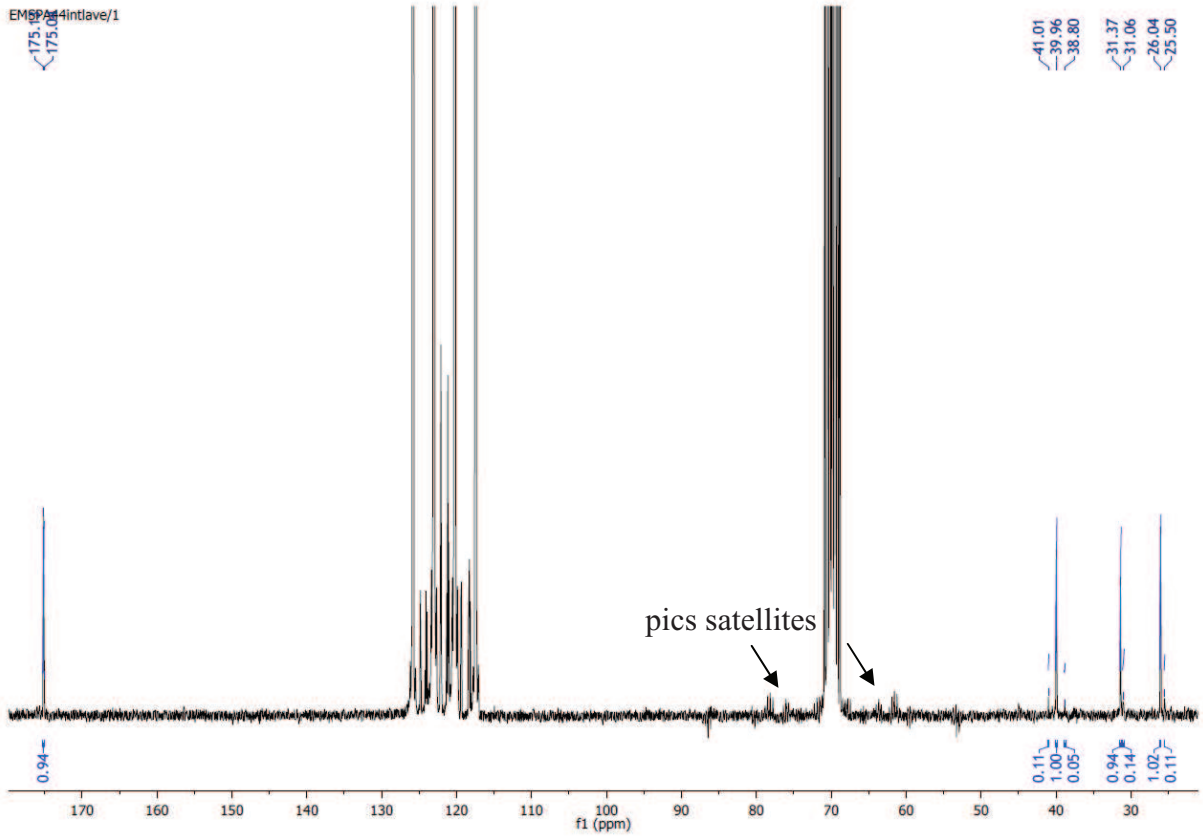


Figure 37 – Spectre RMN ^{13}C du PAintL dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à 300K. υ_0=400 MHz

Dans la zone des carbones aliphatiques, nous retrouvons les pics correspondant aux carbones du motif de répétition : C_1 à 39,96 ppm, $C_1^{'}$ à 31,37 ppm et C_2 à 26,04 ppm. A côté de ces pics, nous trouvons des résonnances de plus faible intensité correspondant aux carbones de fins de chaînes amine (C_1f, C_2f) et acide ($C_1^{'}f$, $C_1^{''}f$).

Nous pouvons également observer les résonances de faibles intensités correspondant aux fins de chaînes amine protonées (C_1f^+, C_2f^+). Comme pour le PAintNL, l'intensité des fins de chaînes protonées est semblable à celle des fins de chaînes non protonées, aux erreurs d'intégration près.

Nous n'observons pas les résonnances du diaminobutane (δ=25,93 ppm et δ=40,19 ppm) et de l'acide succinique (δ=32,73 ppm et δ=181,78 ppm). Les lavages ont donc permis l'élimination des monomères libres.

Contrairement à ce que nous avions observé pour PAintNL, l'intensité des carbones de fins de chaîne est beaucoup plus faible que celle des carbones du motif de répétition. Les lavages ont donc également éliminé les chaînes de faible masse molaire probablement solubles dans l'eau ou le cyclohexane.

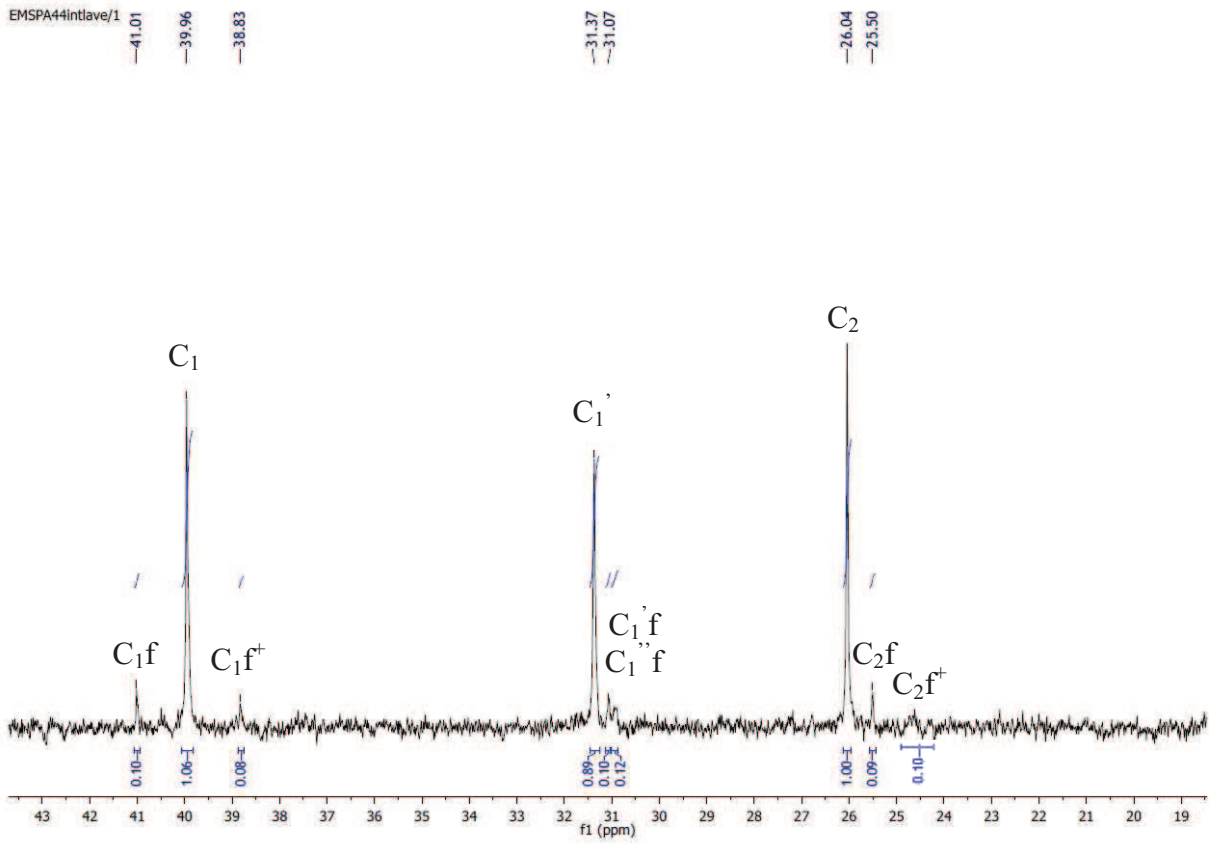


Figure 38 – Zone aliphatique du spectre RMN ^{13}C du PAintL dans HFIP/D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

δ (ppm)	Intensité	Type Carbone	Attribution
41,01	0,10	C_1	C_1f
39,96	1,06		C_1coeur
38,83	0,08		C_1f^+
31,37	0,89	C_1'	C_1'coeur
31,07	0,22		$C_1'f$, $C_1''f$
26,04	1,00	C_2	C_2 coeur
25,50	0,09		C_2f
24,50	0,10		C_2f^+

Tableau 16 – Attribution des résonances des carbones aliphatiques du spectre RMN ^{13}C du PAintL.

La partie carbonyle du spectre (Figure 39) est également bien plus simple que celle du PAintNL. On observe un seul pic attribuable au C=O de la fonction amide à 175 ppm. L'intensité du pic est également en accord avec les intensités des carbones du motif cœur. A δ = 176,6 ppm, on peut deviner un pic de très faible intensité, trop mal résolu pour être intégrable. Ce pic correspond aux COOH de fins de chaîne.

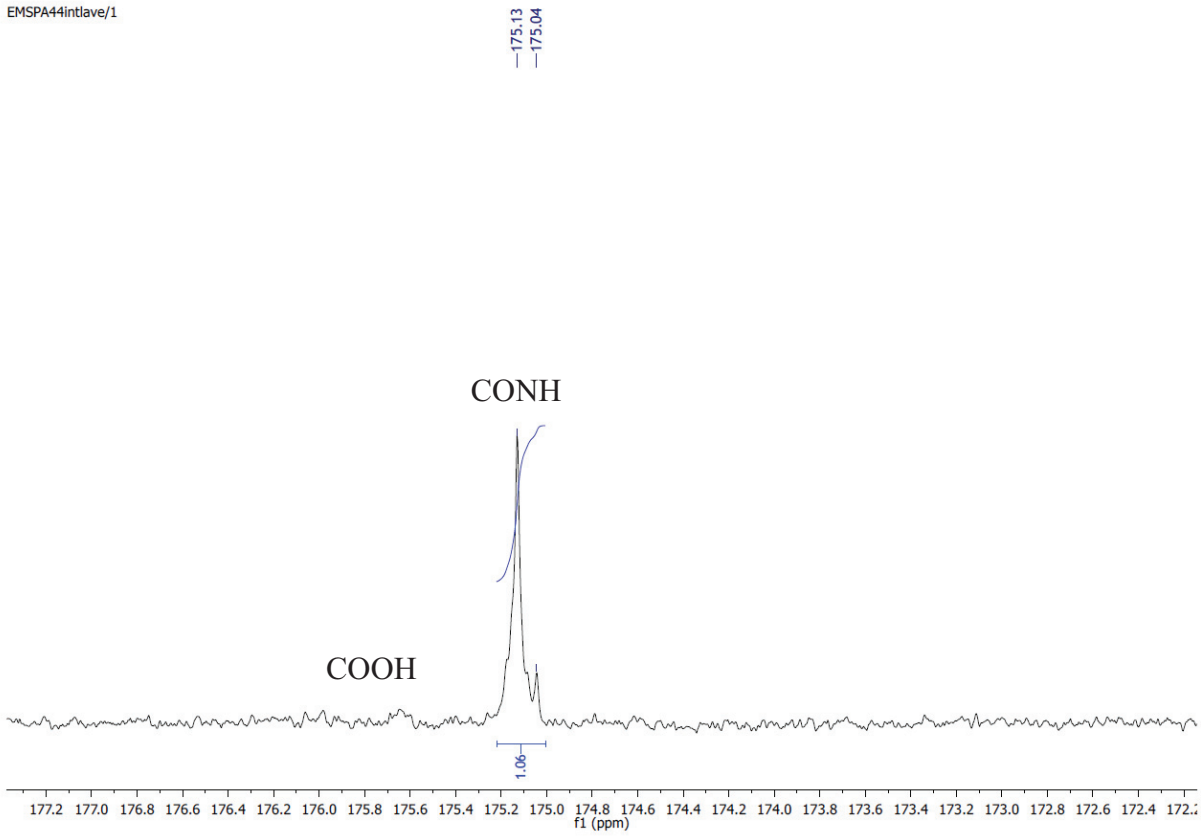


Figure 39 – Zone carbonyle du spectre RMN ^{13}C du PAintL dans HFIP/D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

δ (ppm)	Intensité	Type Carbone	Attribution
175,13	1,06	CONH	CONH cis
175,04			CONH trans

Tableau 17 – Attribution des résonances des carbonyles du spectre RMN ^{13}C du PAintL

A partir des intégrales des différents pics il est possible de calculer un degré de polymérisation moyen du PAintL.

Calcul $\overline{DP_n}$

$$\overline{DP_n} = \frac{\text{Intensité des carbones du coeur}}{\frac{1}{2}\text{ x (Intensité des carbones de fins de chaînes)}}$$

La somme des intégrales de C_1, C_1' et C_2 correspond à une intégrale totale de 2,95.

La somme des intégrales correspondant aux bouts de chaînes ($C_1''f + C_1'f + C_2f + C_1f + C_1f^+ + C_2f^+$) est égale à 0,59.

On obtient donc $\overline{DP_n}$=10

La caractérisation du PAintL par RMN nous a permis d'attribuer clairement chacun des pics et donc de connaître les déplacements chimiques des différents carbones des oligomères constitutifs de la membrane. Cela nous a aussi permis de calculer un degré de polymérisation moyen grâce à la présence de fins de chaînes. Cependant, les chaînes de petites masses ayant été éliminées lors des lavages, ce dernier n'est pas représentatif du polymère obtenu.

L'analyse de la structure chimique du PAintL a été complétée par MALDI-TOF

IV-2.2. Caractérisations MALDI-TOF.

Les échantillons sont préparés de la même manière que précédemment (matrice : dithranol, solvant : HFIP, sans sel) et analysé dans les mêmes conditions.

Le spectre MALDI-TOF (figure 40) est relativement complexe avec des pics compris entre 229 et 2400 g/mol.

Cependant, à partir de l'agrandissement des zones (232-598 g/mol), (573-1333 g/mol) et (1343-2377) et grâce aux données des tableaux 18 et 19, nous pouvons attribuer la majorité des pics (Figures 41, 42 et 43).

Nous pouvons donc distinguer la présence majoritaire de l'espèce A présente sous la forme MH^+ (△) et MNa^+ (▲). Aucun sel n'ayant été ajouté, les ions Na^+ proviennent de sels en faible quantité présent dans l'échantillon ou dans les matrices en solution. Cette espèce est présente pour n allant de 2 à 12 (DP de 5 à 25).
Nous observons également la présence de l'espèce C sous la forme MH^+ (□) et MNa^+ (■) pour n allant de 1 à 9 (soit des DP de 3 à 19) et de l'espèce B sous la forme MNa^+(●) et très minoritairement sous la forme MH^+ (○) pour n allant jusqu'à 8 (soit un DP_{max} de 17).
Enfin, l'espèce cyclique (espèce D) est également présente sur ce spectre. On la retrouve sous la forme MH^+ (◇) et MNa^+ (◆) et pour n allant jusqu'à 10 (soit un DP_{max} de 21).

L'espèce cyclique peut être formée lors de la synthèse du PAsol. L'espèce cyclique étant également formée quand le polymère est soumis à de hautes températures, sa présence peut également provenir de sa création *in situ* favorisée par de fortes énergies apportées lors de l'ionisation de l'échantillon [10-12].

Nous avons réalisé une seconde synthèse avec lavages pour étudier la reproductibilité et les deux spectres RMN et MALDI-TOF sont identiques (cf annexes). La synthèse est donc bien reproductible.

Contrairement à la RMN où les fins de chaîne COOH et NH_2 semblent être présentes dans les mêmes proportions, le MALDI TOF montre la présence beaucoup plus importante des fins de chaîne NH_2. Cette différence peut s'expliquer par la discrimination du MALDI-TOF par rapport à certains groupements fonctionnels.

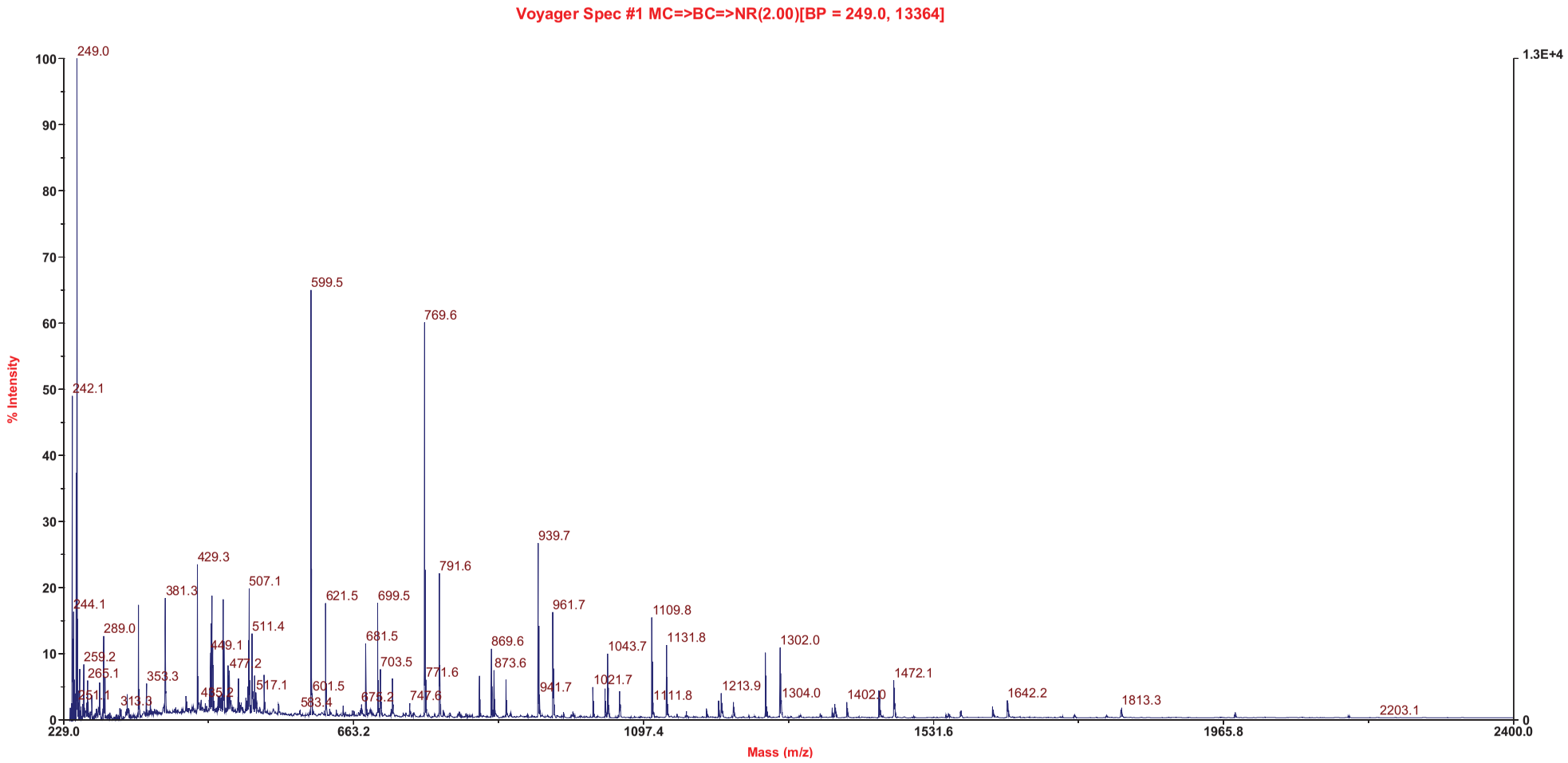


Figure 40 – Spectre MALDI-TOF général du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

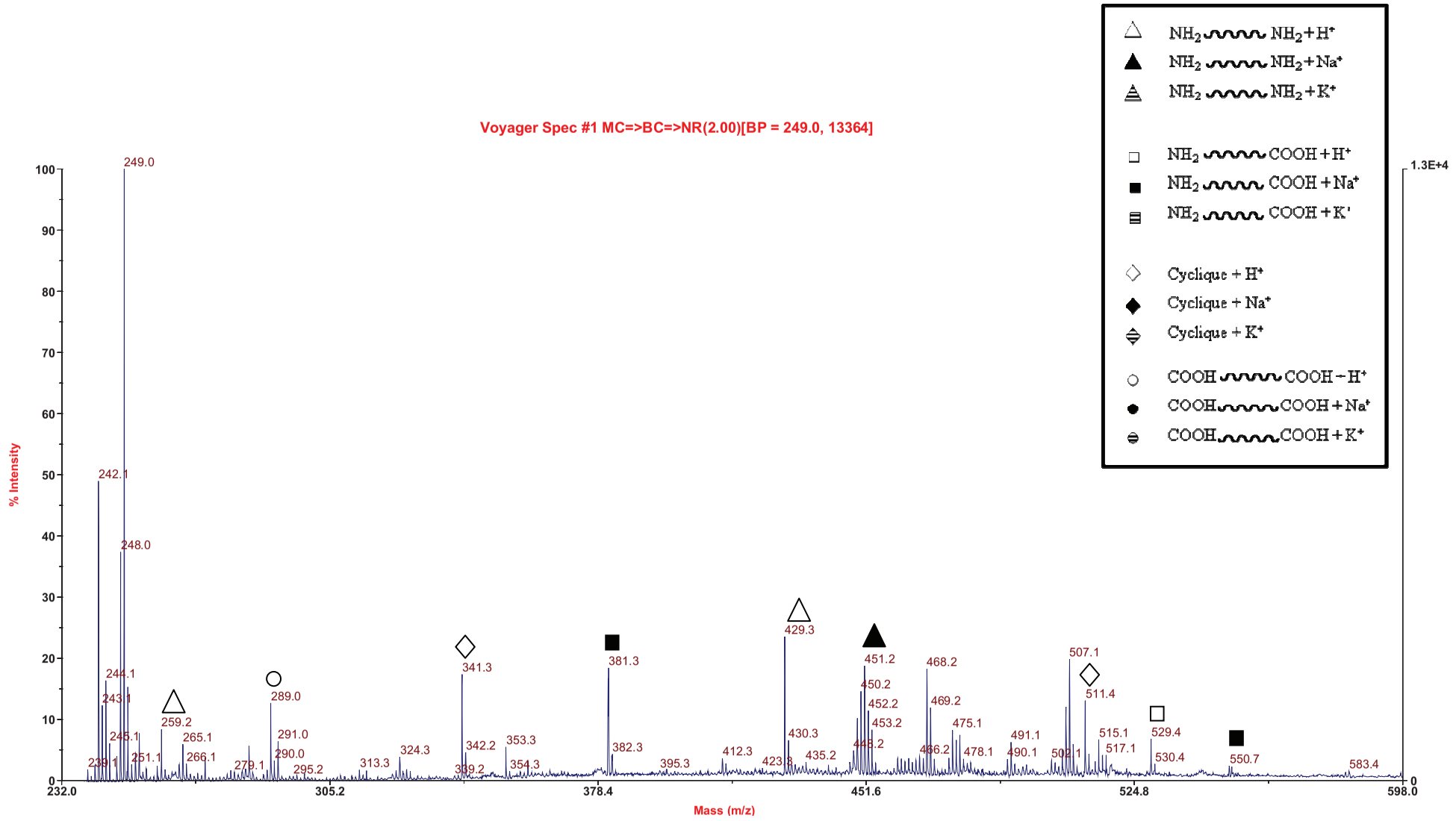


Figure 41 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 232-598 g/mol) du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

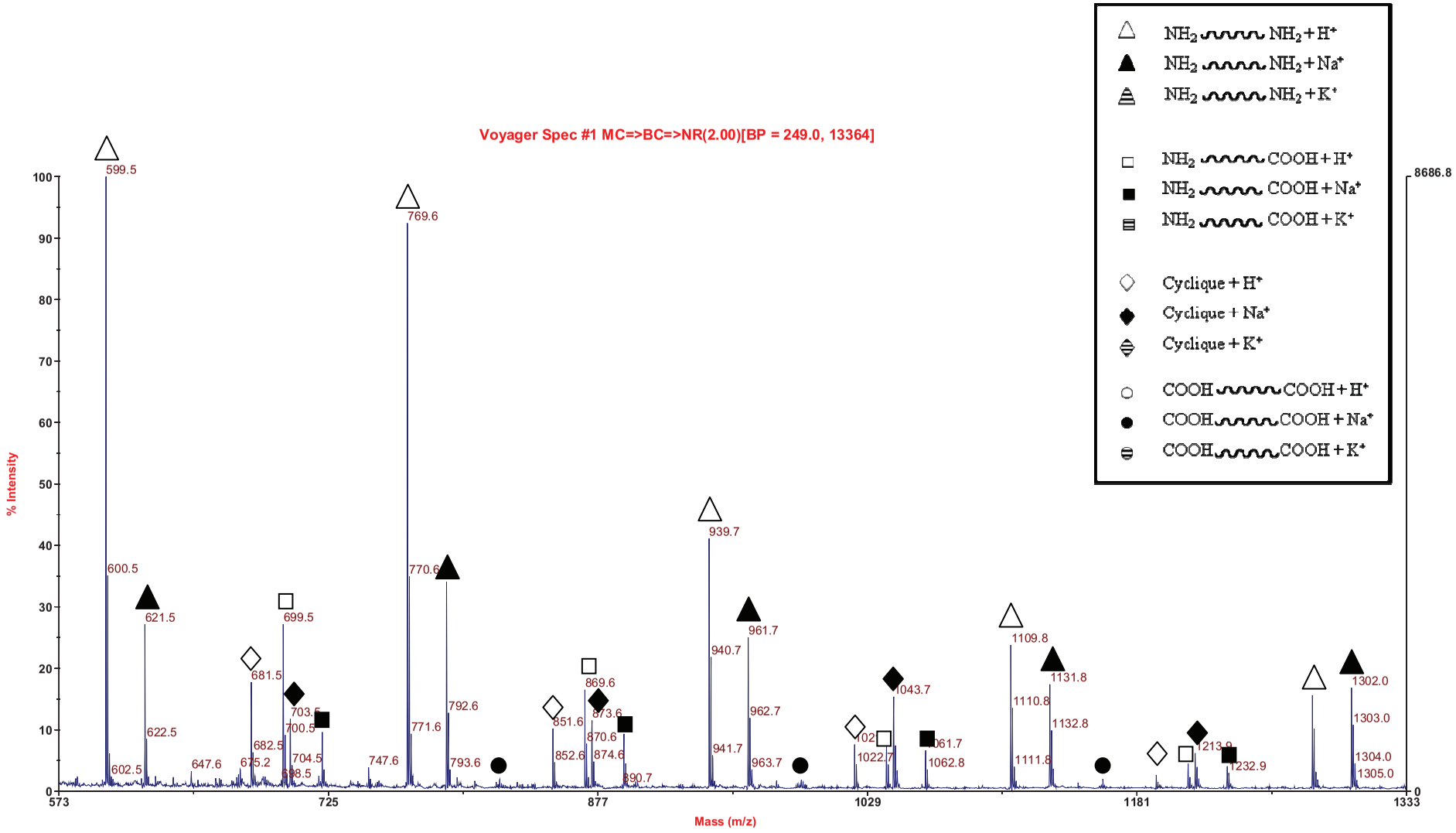


Figure 42 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 573-1333 g/mol) du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

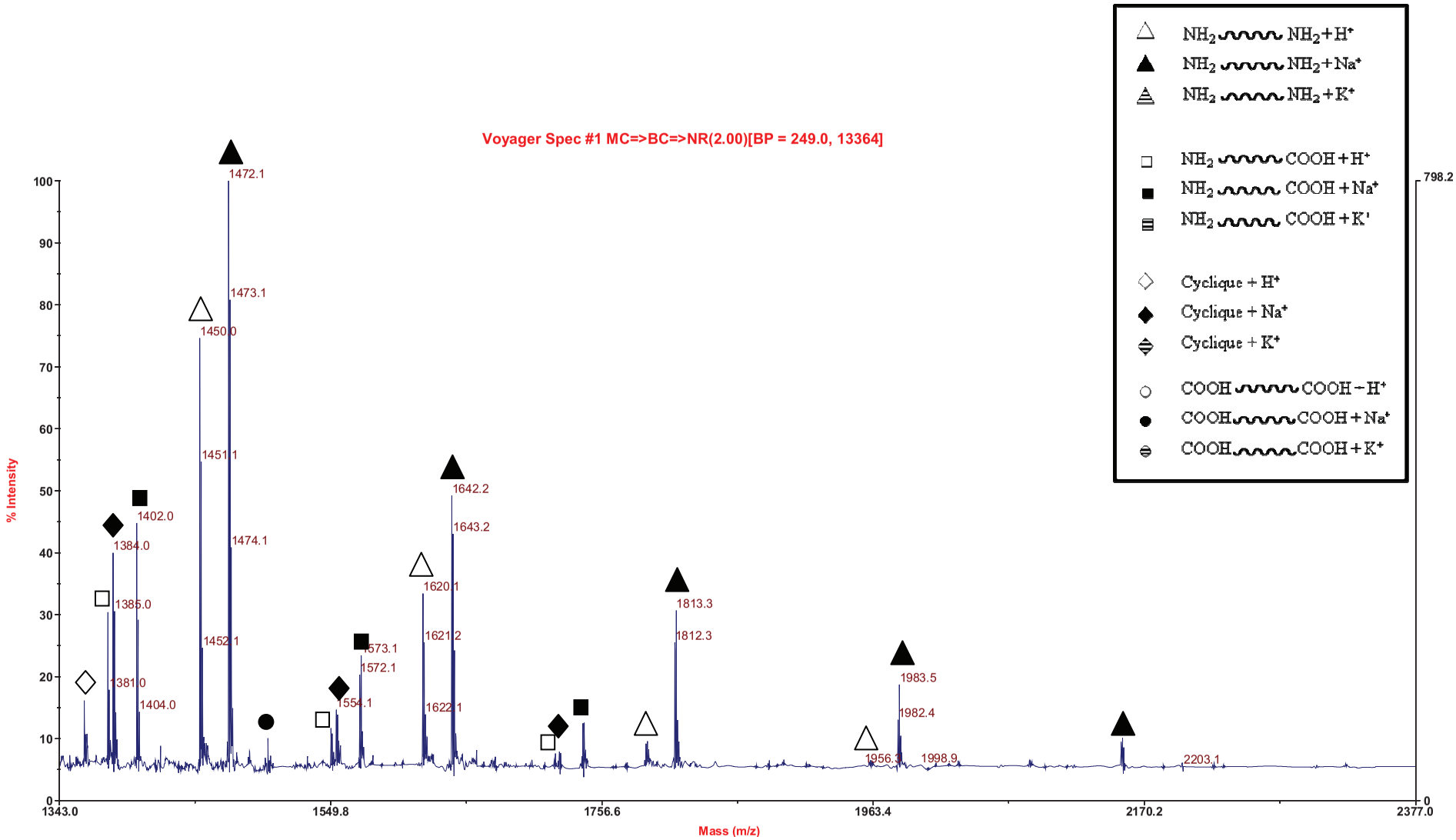


Figure 43 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 1343-2377 g/mol) du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (△)		M (g/mol) NH_2-COOH (□)		M (g/mol) COOH-COOH (○)		M (g/mol) Cyclique (◇)	
	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}
n=1	259,2135	259,2	359,2296	_	289,1401	289,0	171,1135	_
n=2	429,319	429,3	529,3351	529,4	459,2456	_	341,219	341,3
n=3	599,4245	599,5	699,4406	699,5	629,3511	_	511,3245	511,4
n=4	769,53	769,6	869,5461	869,6	799,4566	_	681,43	681,5
n=5	939,6355	939,7	1039,6516	1039,7	969,5621	_	851,5355	851,6
n=6	1109,741	1109,8	1209,7571	1209,8	1139,6676	_	1021,641	1021,7
n=7	1279,8465	1279,9	1379,8626	1379,9	1309,7731	_	1191,7465	1191,8
n=8	1449,952	1450,0	1549,9681	1550,0	1479,8786	_	1361,852	1361,9
n=9	1620,0575	1620,1	1720,0736	1720,1	1649,9841	_	1531,9575	_
n=10	1790,163	1790,2	1890,1791	_	1820,0896	_	1702,063	_
n=11	1960,2685	1956,3	2060,2846	_	1990,1951	_	1872,1685	_

Tableau 18 – Masses théoriques ($MH^+_{théo}$) et expérimentales (MH^+_{exp}) des oligomères MH^+ en MALDI-TOF.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (▲)		M (g/mol) NH_2-COOH (■)		M (g/mol) COOH-COOH (●)		M (g/mol) Cyclique (◆)	
	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}
n=1	281,1953	_	381,2114	381,3	311,1219	_	193,0953	_
n=2	451,3008	451,2	551,3169	550,7	481,2274	_	363,2008	_
n=3	621,4063	621,5	721,4224	720,7	651,3329	_	533,3063	_
n=4	791,5118	791,6	891,5279	890,7	821,4384	821,5	703,4118	703,5
n=5	961,6173	961,7	1061,6334	1061,7	991,5439	992,6	873,5173	873,6
n=6	1131,7228	1131,8	1231,7389	1231,9	1161,6494	1161,7	1043,6228	1043,7
n=7	1301,8283	1302,0	1401,8444	1402,0	1331,7549	_	1213,7283	1213,9
n=8	1471,9338	1472,1	1571,9499	1572,1	1501,8604	1501,9	1383,8338	1384,0
n=9	1642,0393	1642,2	1742,0554	1742,2	1671,9659	_	1553,9393	1554,1
n=10	1812,1448	1812,3	1912,1609	_	1842,0714	_	1724,0448	1724,2
n=11	1982,2503	1982,4	2082,2664	_	2012,1769	_	1894,1503	_
n=12	2152,3558	2152,5	2252,3719	_	2182,2824	_	2064,2558	_

Tableau 19 – Masses théoriques ($MNa^+_{théo}$) et expérimentales (MNa^+_{exp}) des oligomères MNa^+ en MALDI-TOF.

Grâce à la caractérisation MALDI-TOF du PAintL, nous avons observé une grande diversité d'espèces. Les observations réalisées confirment et complètent les observations réalisées en RMN.

Tout comme pour le PAintNL, des espèces de faibles masses sont présentes en quantité importante. Il est cependant surprenant les espèces de haute masse molaire (n_{max}=12, M_{max}=2152,5 g/mol) observées pour le PAintL ne soient pas présentes sur le spectre du PAintNL. Nous pouvons supposer que la présence en quantité importante de monomères n'ayant pas réagi - notamment du diaminobutane - dans la membrane PAintNL, gène l'ionisation et la désorption des oligomères de masse molaire plus élevée et empêche leur observation.
Ces résultats montrent bien les limites de la technique de caractérisation MALDI-TOF pour l'analyse d'un mélange de plusieurs espèces.

En comparant les analyses des structures chimiques des membranes du PAinNL et du PAintL, nous avons mis en évidence que les lavages permettent l'élimination des monomères libres et des chaînes de faible masse molaire. En RMN, lorsque l'échantillon n'est pas lavé, le rapport signal sur bruit est très faible ce qui implique beaucoup d'erreur pour l'intégration des pics de faible intensité. Sans ce lavage, la détermination par RMN du DP_n moyen est très difficile voire impossible. En MALDI-TOF, les monomères résiduels gênent probablement l'ionisation et la désorption des espèces et seules les espèces de faible DP sont observées.
Lorsque l'échantillon est lavé, la qualité spectrale est correcte. Nous avons donc pu calculer un degré de polymérisation moyen de 10 en RMN et le MALDI-TOF montre des espèces dont le degré de polymérisation peut aller jusqu'à 25 mais dont l'intensité est faible. Cependant, du fait de l'élimination des espèces de faibles masses molaires lors du lavage, les spectres ne sont pas représentatifs de l'échantillon. Nous pouvons cependant remarquer que les DP du PAintL obtenus en MALDI sont comparables à ceux obtenus pour le PAsol. Ceci prouve donc une bonne diffusion du diaminobutane à travers la membrane, assurant la formation du PA 4, 4 avec les mêmes caractéristiques que celui obtenu en solution
Nous observons aussi la présence dès n=2 de l'espèce cyclique.

V- Propriétés thermiques des modèles polyamide PAsol et PAint.

L'objectif de cette étude est d'évaluer la stabilité thermique des modèles polyamides PAsol et PAint et de déterminer les températures caractéristiques de ces derniers, sachant que celles-ci sont absentes de la littérature. Ces observations pourront nous aider dans l'analyse des thermogrammes de la membrane polyamide des microcapsules. Pour le modèle PAint, nous n'analyserons que le modèle lavé car le diaminobutane résiduel du PAintNL pourrait polluer les différents appareillages.

V-1. Analyses thermogravimétriques des modèles PAsol et PAintL.

L'analyse thermogravimétrique des modèles polyamide 4,4 est réalisée sur la TGA Q500 de TA Instrument. Ils sont soumis à une rampe de 10°C par minute jusqu'à 800°C sous flux d'hélium.

Les thermogrammes ATG (Figure 44) montrent une seule perte de masse. Pour le PAsol, nous observons un point d'inflexion à 316°C alors que pour le PAintL, le point d'inflexion est observé pour une température de 306°C. Leur perte de masse est totale pour une température d'environ 370°C. A quelques degrés près, leur comportement thermique est donc semblable. Si l'on compare avec les températures de dégradation des modèles oligomères étudiés précédemment, la perte de masse totale du PAsol et du PAintL est observée à des températures comparables à celle du modèle DP_5COOH.
Si l'on compare maintenant avec les températures caractéristiques d'autres polyamides tels que le PA 6, le PA 6,6 ou le PA 6,10, leur température de dégradation se trouvent entre 400 et 480°C [14-16]. Cette perte de masse correspond donc à la dégradation de l'échantillon.

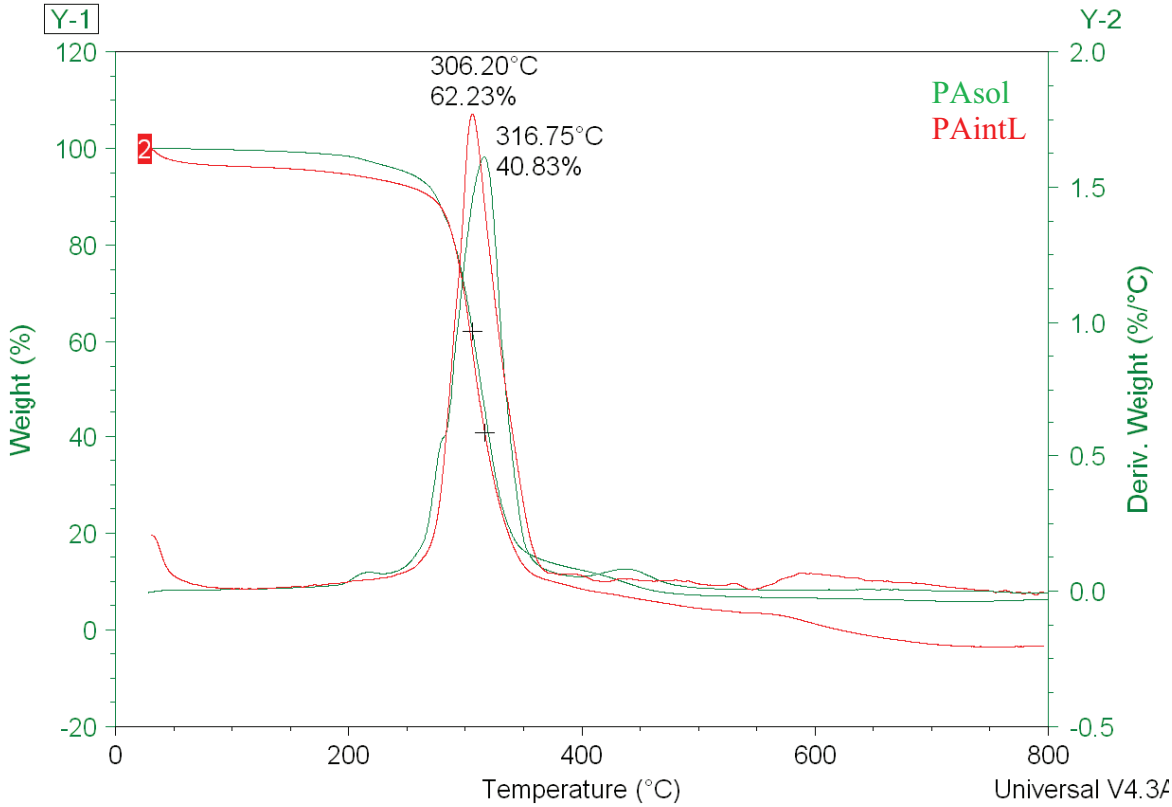


Figure 44 – Thermogrammes ATG de modèles PAsol et PAintL.

V-2. Caractérisations thermiques DSC des modèles PAsol et PAintL.

L'analyse de calorimétrie différentielle à balayage des modèles polyamide 4,4 est réalisée sur la DSC Q200 de TA Instrument avec des capsules scellées et sous flux d'hélium.

Le programme de température utilisé est le suivant :

Premier passage :

- chauffe de 40°C jusqu'à 100°C (ou 150°C) à 10°C/min
- maintien pendant 1 minute à 100°C
- refroidissement de 100°C à -50°C à 20°C/min
- maintien pendant 1 minute à -50°C

Deuxième passage :

- chauffe de -50°C jusqu'à 300°C à 10°C/min
- maintien pendant 1 minute à 300°C

Sur le thermogramme DSC du modèle PAsol (Figure 45), on observe un pic endothermique vers 290°C. Sur le thermogramme DSC du PAintL (Figure 46), ce pic est également observé à une température de 294°C.

En comparant ces valeurs avec les températures caractéristiques relevées en ATG, on remarque qu'elles se trouvent dans la plage des températures de dégradation des oligomères. La dégradation du polymère a donc lieu avant sa fusion [4]. C'est ce que nous observions également pour les modèles oligomères. Cependant, nous remarquons que les pics endothermiques des modèles PAsol et PAintL sont présents à des températures plus élevées que celles des différents modèles oligomères.

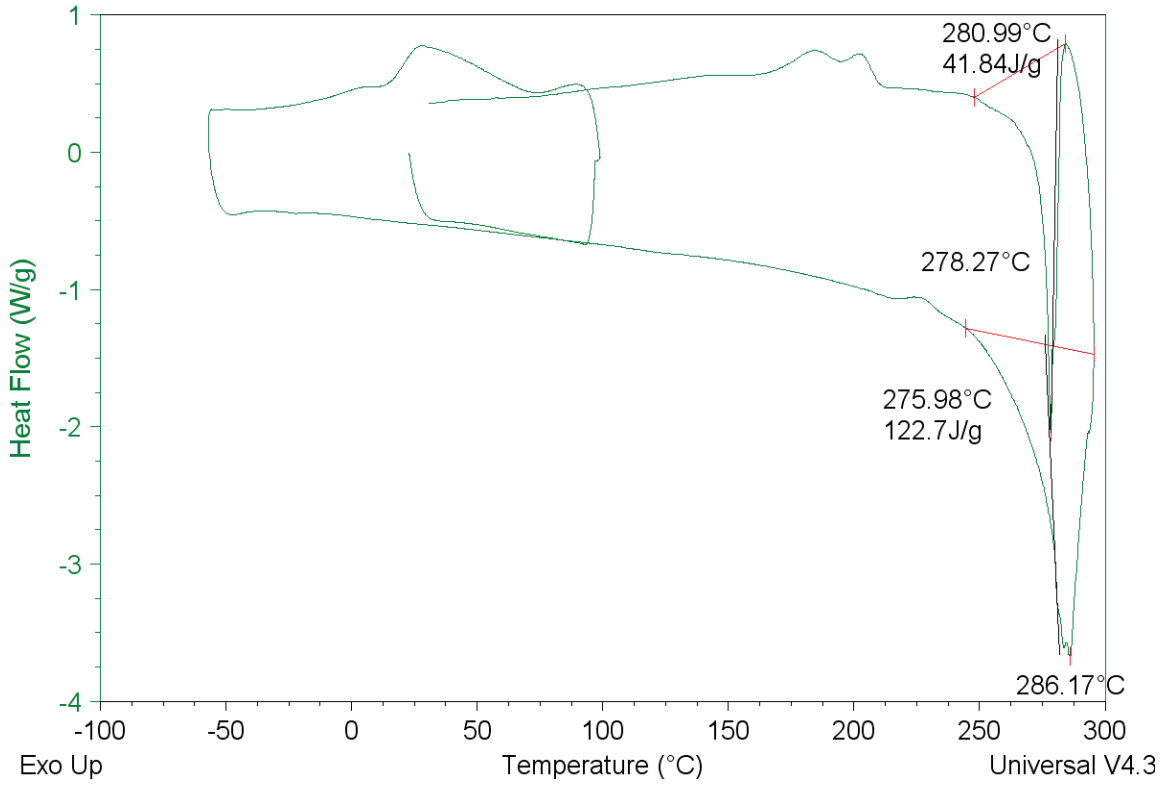


Figure 45 – Thermogramme DSC du modèle PAsol.

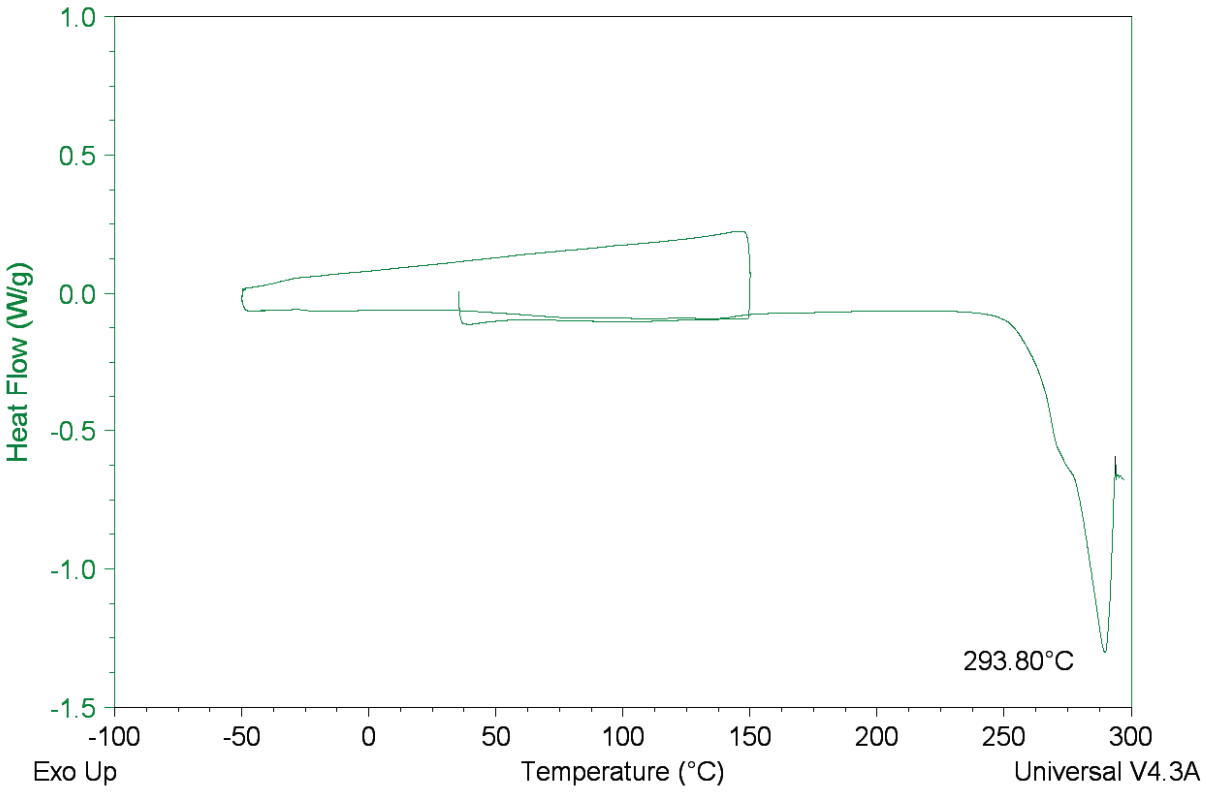


Figure 46 – Thermogramme DSC du modèle PAintL.

Malgré leurs voies de synthèse différentes, ces deux modèles ont un comportement thermique comparable. Leur dégradation commence autour de 260-270°C, avant même que la fusion ait pu avoir lieu.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé et caractérisé différents modèles : modèles oligomères de différentes tailles et fonctionnalités, modèle PAsol et modèles PAint.

Les caractérisations MALDI-TOF et RMN des modèles PAsol et PAint ont révélées qu'ils étaient constitués d'oligomères de différentes tailles et de fonctionnalités finales COOH et NH_2. Ainsi, les oligomères constitutifs du modèle PAsol ont des degrés de polymérisation majoritairement faible (DP_5) mais qui peuvent aller jusqu'à un degré de polymérisation de 17. Pour le PAintNL, la RMN révèle la présence importante de diaminobutane n'ayant pas réagi et de fins de chaînes en quantité importante suggérant donc que la membrane est majoritairement composée de chaînes de faible longueur. Le spectre MALDI-TOF confirme en effet la présence majoritaire d'espèces de faible masse (espèces DP_3 et DP_5) mais montre aussi la présence d'espèces dont le DP peut aller jusqu'à 11. Le lavage à l'eau du PAintNL permet l'élimination des monomères résiduels mais aussi celui de chaînes de petites masses. Après lavages à l'eau, la qualité spectrale du PAintL en RMN est nettement améliorée et le MALDI-TOF montre des espèces dont le degré de polymérisation est bien plus important que ce qui avait été observé sans lavage (jusqu'à DP_{25}), la présence des monomères résiduels gênant alors l'ionisation et la désorption des espèces. Cependant, du fait de l'élimination des espèces de faibles masses molaires lors du lavage, les spectres ne sont pas représentatifs de l'échantillon. La caractérisation MALDI-TOF des modèles PAsol et PAint met également en évidence la présence d'espèces cycliques pouvant être formées lors de la synthèse des modèles et/ou formées *in situ* grâce aux fortes énergies utilisées lors de l'ionisation de l'échantillon.

Du point de vu thermique, mis à part le modèle oligomère DP_3-CH_3, les pics endothermiques observés entre 220 et 290°C, en DSC pour les autres modèles oligomères ainsi que pour les modèles PAsol et PAint, correspondent à la dégradation des différents modèles. A cause d'une haute densité en fonction amide des modèles oligoamides 4, 4, la dégradation survient avant la fusion.

Ces différentes informations seront utilisées pour l'étude et la caractérisation de la membrane des microcapsules.

Bibliographie

1. Luten J., van Steenbergen M. J., Lok M. C., de Graaff A. M., van Nostrum C. F., Talsma H.,Hennink W. E., *Degradable PEG-folate coated poly(DMAEA-co-BA)phosphazene-based polyplexes exhibit receptor-specific gene expression.* European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008. **33**(3): p. 241-251.
2. Caporale A., Woznica I., Schievano E., Mammi S.,Peggion E., *Role of the guanidine group in the N-terminal fragment of PTH(1-11).* Amino Acids, 2009. **38**(4): p. 1269-1275.
3. Jones N. A., Atkins E. D. T., Hill M. J., Cooper S. J.,Franco L., *Chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Investigation of nylons 4 8, 4 10, 4 12, 6 10, 6 12, 6 18 and 8 12.* Polymer, 1997. **38**(11): p. 2689-2699.
4. Jones N. A., Atkins E. D. T., Hill M. J., Cooper S. J.,Franco L., *Chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Comparisons between nylons 4 4, 6 4, 8 4, 10 4, and 12 4.* Macromolecules, 1996. **29**(18): p. 6011-6018.
5. Yan N., Zhang M.,Ni P., *Study on Polyamide Microcapsules Containing Oily Liquids.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(4): p. 365-372.
6. Zimmerman J., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 11. 1988: John Wiley and Sons. 315-381.
7. Bianco B., Castaldo L., delGaudio A., Maglio G., Palumbo R., LaCara F., Peluso G.,Petillo O., *Biocompatible alpha-aminoacids based aliphatic polyamides.* Polymer Bulletin, 1997. **39**(3): p. 279-286.
8. Davis R. D., Jarrett W. L.,Mathias L. J., *Solution C-13 NMR spectroscopy of polyamide homopolymers (nylons 6, 11, 12, 66, 69, 610 and 612) and several commercial copolymers.* Polymer, 2001. **42**(6): p. 2621-2626.
9. Ehrenstein M., Dellsperger S., Kocher C., Stutzmann N., Weder C.,Smith P., *New polyamides with long alkane segments: nylon 6.24 and 6.34.* Polymer, 2000. **41**(10): p. 3531-3539.
10. Heimrich M., Bonsch M., Nickl H.,Simat T. J., *Cyclic oligomers in polyamide for food contact material: quantification by HPLC-CLND and single-substance calibration.* Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2012. **29**(5): p. 846-860.
11. Holland B. J.,Hay J. N., *Thermal degradation of nylon polymers.* Polymer International, 2000. **49**(9): p. 943-948.
12. Levchik S. V., Weil E. D.,Lewin M., *Thermal decomposition of aliphatic nylons.* Polymer International, 1999. **48**(7): p. 532-557.
13. AIST National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, *SDBS Database*.
14. Ibrahim Elmouldi, *Synthèse de microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale: etude modèle, application à l'encapsulation d'un anti-inflammatoire*, in *Ecole doctorale Matériaux*. 2010, Université Claude Bernard: Lyon.
15. Rusu G.,Rusu E., *Anionic Nylon 6/Zinc Composite Materials: Evaluation of Thermal and Mechanical Behavior.* International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2010. **15**(8): p. 509-523.
16. Atomer, *Polymères relations structure-propriétés*. 2012.

– Chapitre III –

Synthèses de Microcapsules Polyamide par Polycondensation Interfaciale

Introduction 151
I- L'émulsion. 153
I-1. Le tensioactif. 154
I-1.1. Détermination du HLB requis par l'huile de jojoba. 154
I-1.2. Choix du tensioactif 163
I-1.3. Caractéristiques physico-chimique du tensioactif. 166
I-1.3.1. Structure chimique du tensioactif. 166
I-1.3.2. Propriétés thermiques. 172
I-2. Préparation de l'émulsion. 174
I-2.1. Le montage expérimental. 175
I-2.2. Paramètres de procédé. 177
I-2.2.1 Rapport des phases. 177
I-2.2.2. Choix de la vitesse d'émulsification 178
I-2.4. Choix de la durée d'émulsification. 179
I-2.5. Influence de la température. 184
I-2.6. Paramètres de formulation. 185
I-2.6.1. Concentrations et rapport molaire des monomères. 186
I-2.6.2. Coefficient de partage du 1,4 diaminobutane. 186
II- Les microcapsules. 189
II-1. Synthèse des microcapsules en polyamide 4,4 189
II-2. Taille et de distribution de tailles. 190
II-3. Morphologie 193
II-4. Stabilité des microcapsules dans le temps. 197
II-4.1. Analyses de taille et de distribution de tailles. 197
II-4.2. Morphologie 198
III- Structure chimique de la membrane des microcapsules. 201
III-1. Caractérisation IR de la membrane des microcapsules. 201
III-2. Caractérisations RMN et MALDI-TOF de la membrane des microcapsules. 203
III-3. Caractérisation SEC de la membrane des microcapsules. 205
III-4. Propriétés thermiques (DSC, ATG). 207
IV- Ouverture : Synthèses de microcapsules 100% biosourcées. 211
IV-1. Tensioactif biosourcé. 211
IV-2. Microcapsules 100% biosourcées. 214
IV-2.1. Taille et morphologie. 214

IV-2.2. Structure chimique. 221
Conclusion 226
Bibliographie 227

Introduction

L'objectif de cette partie est l'étude de la formation de microcapsules à coeur huileux et à membrane polyamide 4,4 par polycondensation interfaciale.

Le cahier des charges du projet dans lequel s'inscrit cette thèse établit la nécessité d'obtenir des microcapsules ayant des caractéristiques particulières permettant ensuite leur application sur textile. Ainsi, en vue de leur dépôt et accroche sur le textile, leur taille moyenne doit être inférieure à 5 µm. Cette taille implique en effet un rapport taille microcapsules/diamètre des fibres (entre 10 et 20 µm) permettant une bonne fixation des microcapsules. De plus, les microcapsules de diamètre inférieur à 5 µm n'étant pas détectables au toucher, les qualités sensorielles du textile restent inchangées. Enfin, avec de tels diamètres, les microcapsules devraient être suffisamment résistantes mécaniquement pour résister au foulardage.

Ces microcapsules ne doivent pas contenir de formaldéhyde (REACH) et malgré tout avoir des propriétés mécaniques et thermiques permettant l'utilisation de la technique du foulardage pour les dépôts textiles (résistance à des températures maximales de 150°C et une pression de 1 bar). Les polyamides, qui présentent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques (contrainte de rupture en traction comprise entre 55 et 100 MPa, allongement à la rupture en traction compris entre 30 et 300%, température de fusion comprise entre 170 et 320°C), nous sont apparus comme une alternative intéressante pour remplacer le polymère à base de formaldéhyde actuellement utilisé par Euracli. La littérature présente de nombreux exemples de microcapsules à base de polyamide : PA 6,10, aromatiques… [1-4].

Enfin, plutôt que de limiter nos travaux à la seule exigence de REACH concernant le formaldéhyde, nous avons inscrit nos travaux dans le développement de la chimie verte en utilisant des monomères biosourcés pour la synthèse de microcapsules.

Les deux monomères biosourcés que nous avons retenus sont le chlorure de succinyle et le 1,4 diaminobutane. Jusqu'à ce jour, ces monomères n'ont jamais été utilisés pour de telles applications.

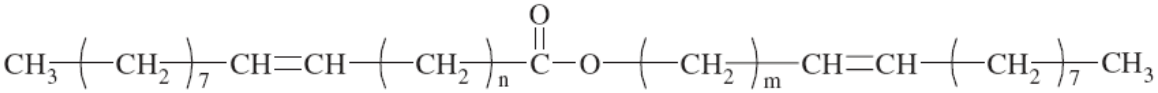
La synthèse par polycondensation interfaciale procède en deux étapes essentielles :

- la phase d'émulsification, essentielle pour les caractéristiques finales des microcapsules en termes de taille et distribution de tailles. Elle passe par le contrôle des paramètres de procédés et de formulation.

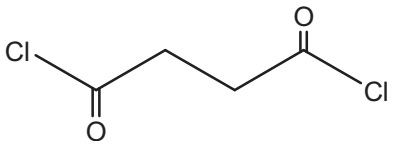
- la phase de synthèse de microcapsules pour laquelle les paramètres à définir sont les concentrations des monomères, le rapport molaire des monomères, le coefficient de partage du monomère hydrophile, le débit d'addition et le temps de réaction.

Notre travail s'est donc organisé autour de ces 2 étapes en vue de répondre au cahier des charges. Le premier indicateur de l'adéquation entre les microcapsules obtenues et le cahier des charges concerne la taille et la distribution de tailles. Il était également nécessaire de caractériser la structure chimique des microcapsules, ainsi que leurs propriétés thermiques. Ce point était d'autant plus important qu'il n'y a aucune information sur ces données dans la littérature.

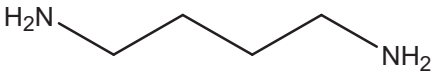
Les microcapsules ayant pour application finale des cosmétotextiles, l'huile de jojoba nous a été recommandée par Euracli pour ses propriétés hydratantes [5]. La formule développée de l'huile de jojoba est donnée ci-dessous (n=7-13 et m=8-14 avec n+m=21). Ses spectres sont donnés en annexes (Annexe III-6, Annexe III-7, Annexe III-8).



Le chlorure de succinyle, contenant 4 atomes de carbone a pour formule :



Le 1,4 diaminobutane est une diamine contenant aussi 4 atomes de carbone. Sa formule est la suivante :



La réaction de polycondensation mise en jeu est détaillée ci-dessous [6]:

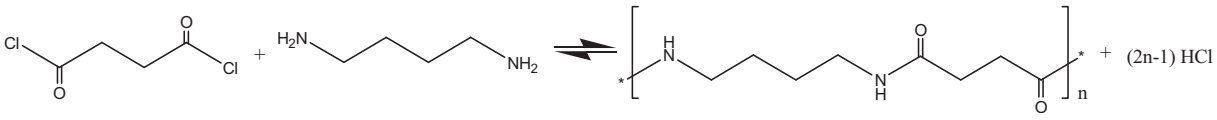


Figure 1 – Réaction de polycondensation entre le chlorure de succinyle et le 1,4 diaminobutane.

Les émulsions ne sont pas stables thermodynamiquement et sont donc stabilisées par un tensioactif. Dans notre cas, l'émulsion doit être stable au moins jusqu'à la formation de la membrane primaire des microcapsules.

L'émulsion étant directe, elle doit être stabilisée par un tensioactif dont le HLB est compris entre 10 et 16. Pour affiner le choix du tensioactif, nous avons utilisé le critère du HLB requis par l'huile. Une étude permettant d'obtenir le HLB requis par l'huile et la concentration en tensioactif nécessaire à l'obtention d'une émulsion stable a été réalisée et le tensioactif adapté à notre système a été choisi en accord avec l'expertise d'Euracli.

I- L'émulsion.

Cette première étape doit conduire à l'obtention d'une émulsion stable dont les gouttelettes contiennent le chlorure de succinyle et l'huile de jojoba. La phase d'émulsification est primordiale car elle définit la taille et la distribution de taille des microcapsules [7-15] qui doivent à peu de différences près correspondre à la taille et distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion. Pendant cette étape d'émulsification, ce sont les paramètres de procédés et de formulation qui vont déterminer la taille et la distribution de taille des microcapsules [16].

Les paramètres influençant la formation et les caractéristiques des microcapsules sont nombreux (la nature de la phase organique, le rapport volumique phase aqueuse/phase organique, la concentration en monomères, la nature et la concentration du tensioactif, la température) [16]. Le rapport volumique phase aqueuse/phase organique (1 :10) et le rapport molaire en monomères (R=5) ayant déjà été optimisés par Soto-Portas pour une émulsion H/E avec la paraffine Linpar comme phase dispersée et le chlorure de sébacoyle et la Jeffamine

D230 [17], ils ne seront pas étudiés ici. Nous nous sommes concentrés sur le choix du tensioactif et de sa concentration, l'influence de la température et la vitesse et la durée d'émulsification.

I-1. Le tensioactif.

La nature et la concentration du tensioactif sont des paramètres primordiaux car ils garantissent la stabilité de l'émulsion. Ils déterminent la taille et la distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion obtenue ainsi que la stabilité de l'émulsion obtenue dans le temps [18, 19]. Le choix du tensioactif adapté au système est fait selon la méthode proposée par Griffin [20] basée sur le critère HLB. Nous avons donc déterminé le HLB requis par notre système puis nous avons ensuite recherché la concentration en tensioactif assurant la stabilité de l'émulsion et la taille des gouttelettes en accord avec le cahier des charges.

I-1.1. Détermination du HLB requis par l'huile de jojoba.

La détermination du HLB requis par l'huile de jojoba se fait expérimentalement en fabriquant des émulsions avec des tensioactifs de HLB différentes. Les émulsions réalisées sont des émulsions directes stabilisées par des tensioactifs de HLB généralement compris entre 10 et 16. Nous avons donc balayé la gamme des HLB compris entre ces deux valeurs en préparant des mélanges à partir de deux tensioactifs très utilisés [11, 21-25] : le Tween 20 (HLB = 16,7) et le Span 80 (HLB = 4,3) à l'aide de la formule suivante :

$$HLB_{mélange} = \frac{x * HLB_a + (100 - x) * HLB_b}{100} \qquad (3.1)$$

Où $HLB_{mélange}$ est la HLB du mélange de tensioactifs

HLB_a est la HLB du tensioactif a

HLB_b est la HLB du tensioactif b

x est la proportion massique du tensioactif a en pourcents.

Pour la formation de l'émulsion, nous avons utilisé le rapport volumique phase aqueuse/phase organique classique de 1 :10 ainsi que le mode, la vitesse et la durée d'agitation utilisés par Soto-Portas (agitation à 4 pales, 1200 tpm pendant 5 minutes) [17]. La concentration en tensioactif est fixée à 1% w/w, valeur classiquement utilisée.

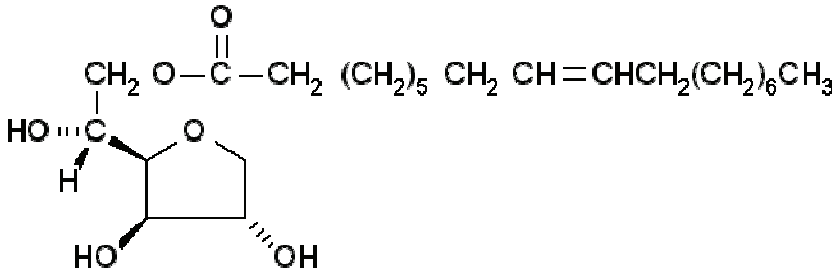
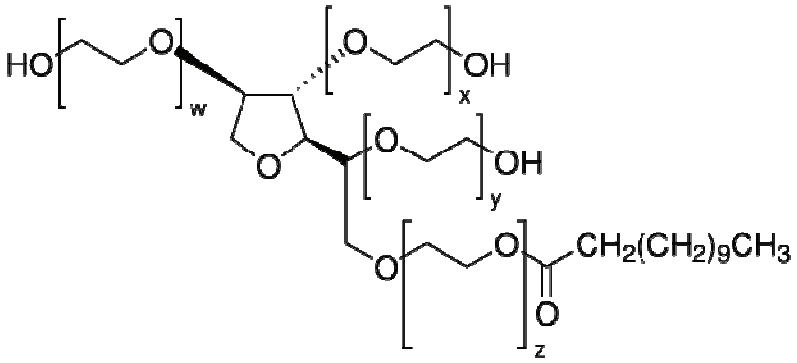


Figure 2 – Structure chimique du Span 80.



w + x + y + z = 20

Figure 3 – Structure chimique du Tween 20.

Le protocole de formation de l'émulsion est la suivant : (Pr E)

7,5 ml d'huile de jojoba sont dispersés dans 37,5 ml de solution aqueuse contenant le mélange de tensioactifs (m = 0.375 g) dont les pourcentages massiques sont définis dans le tableau 1. La vitesse d'agitation (agitation à pales) est fixée à 1200 tpm pendant 5 minutes. Une fois l'agitation stoppée, l'émulsion est transvasée dans une burette graduée et on mesure de manière visuelle la quantité d'huile de jojoba qui créme après 3 minutes.

Emulsion	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}	E_{15}	E_{16}
x (% Tween 20)	37,90	45,97	54,03	62,10	70,16	78,23	86,29	94,35
100-x (% Span 80)	62,10	54,03	45,97	37,90	29,84	21,77	13,71	5,65
$HLB_{mélange}$	9	10	11	12	13	14	15	16

Tableau 1 – Proportions de Tween 20 et de Span 80 selon la HLB du mélange souhaitée pour une concentration totale en tensioactif égale à 1% w/w par rapport à la phase aqueuse.

Emulsion	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}	E_{13}	E_{14}	E_{15}	E_{16}
$HLB_{mélange}$	9	10	11	12	13	14	15	16
Volume d'huile mesuré (ml)	2	2	2	3	5	6	7	7

Tableau 2 – Volume d'huile de jojoba ayant crémé 3 minutes après l'arrêt de l'agitation.

Il apparaît que les valeurs de HLB supérieures à 12 conduisent à des émulsions instables qui crèment presque instantanément avec l'arrêt de l'agitation.

Afin de déterminer plus finement le HLB requis par l'huile de jojoba, nous avons utilisé le Turbiscan MA 2000 (Formulaction) pour les émulsions E_9 à E_{12}. Cet appareil permet, par mesure de la lumière rétrodiffusée à intervalle de temps constant, de rendre compte des phénomènes de crémage, sédimentation, floculation ou coalescence.

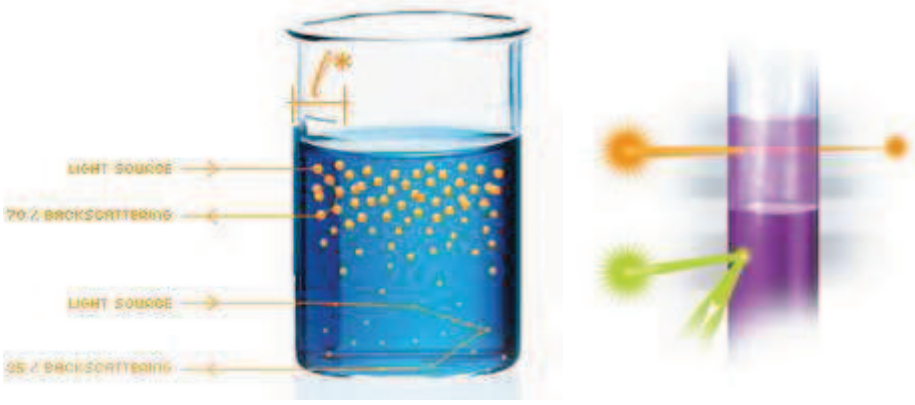


Figure 4 – Schéma du principe de mesure utilisé par le Turbiscan MA2000 [26].

Les photons émis par une source infra-rouge à λ=850 nm sont envoyés sur l'échantillon. Après avoir été diffusés de multiples fois par les particules (ou les gouttes) de la dispersion, ces photons sortent de l'échantillon et sont détectés par les 2 détecteurs de la tête de lecture Turbiscan™ (à 135° de la source lumineuse pour les échantillons opaques). Le tube contenant la dispersion est scanné de haut en bas à intervalle de temps régulier, ce qui permet de déceler les phénomènes d'instabilités de l'émulsion au cours du temps. L'intensité de la lumière rétrodiffusée est fonction du diamètre des particules selon la formule (3.3).

$$BS \approx \left[\frac{1}{l^*}\right]^{1/2} \tag{3.2}$$

$$\text{avec } l^* = \left[\frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s}\right] \tag{3.3}$$

Avec BS : Backscattering (intensité rétrodiffusée)

g : facteur d'asymétrie

Q_s : efficacité du facteur de dispersion

d : diamètre (µm)

Φ : concentration (fraction volumique en %)

l* : longueur de transport moyenne des photons (µm)

Pour une émulsion stable, le pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction du temps ne varie pas et le signal est plat signifiant l'absence de crémage et de sédimentation (Figure 5 (a)). Dans le cas d'une instabilité due à une augmentation de taille (coalescence ou floculation), le pourcentage de lumière rétrodiffusée devient de plus en plus faible à cause de l'augmentation de taille (cf. équations (3.2) et (3.3) et Figure 5 (b)). Enfin, si l'émulsion sédimente ou crème, il se produit un gradient de concentration sur la hauteur du tube. Dans le cas du crémage, les gouttelettes de l'émulsion remontent à la surface. La concentration en gouttelettes diminue donc progressivement lorsque l'on se rapproche du fond du tube. Selon

l'équation (3.2), le pourcentage de lumière rétrodiffusée diminue au cours du temps au fond du tube alors qu'il augmente en haut du tube (Figure 5 (c)).

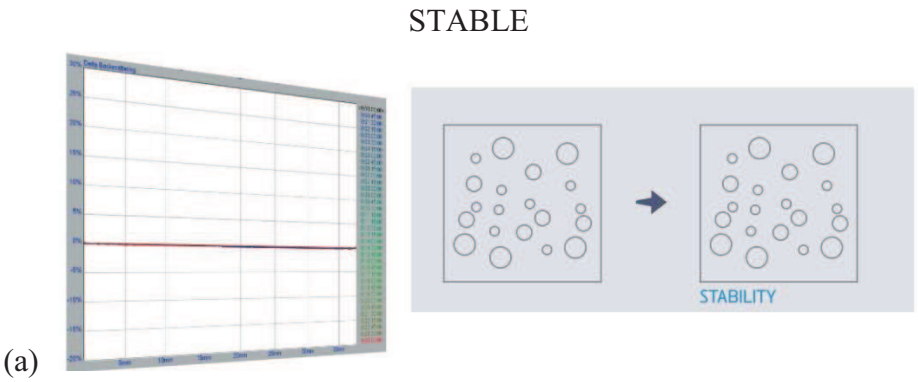


Figure 5 – Différentes variations possibles de lumière rétrodiffusée selon la stabilité des émulsions. (a) stable ; (b) instable : phénomènes de coalescence/floculation ; (c) instable : phénomènes de sédimentation et crémage [26].

Le protocole utilisé est le protocole opératoire (Pr E) mais avec une concentration en tensioactif de de 1%, 5% puis 10% w/w. Une fois l'émulsion créée (après 5 minutes d'agitation), environ 5 ml sont prélevés immédiatement à l'aide d'une seringue puis injectés dans le tube de mesure placé dans le Turbiscan. Une mesure est effectuée toutes les minutes pendant 20 minutes. Nous avons ainsi analysé les émulsions préparées avec des concentrations en tensioactif égales à 1%, 5% et 10% w/w par rapport à la phase aqueuse.
Les figures 6, 7, 8 et 9 présentent les courbes d'intensité de lumière rétrodiffusée en fonction de la profondeur du tube pour les émulsions contenant 5% w/w de tensioactif par rapport à la phase aqueuse.

Lorsque l'émulsion est introduite dans le tube, il est possible que l'interface liquide/air (haut du tube) ne soit pas nette à cause de bulles ou de présence de solution le long des parois du tube. Ceci explique les turbulences observées au plus haut du tube (ménisque plus ou moins bien défini).

L'évolution de la courbe dans le bas du tube, entre 10 et 40 mm, montre la diminution de l'intensité rétrodiffusée, caractéristique des phénomènes tels que la coalescence ou la floculation.

Dans le haut du tube, entre 40 et 50 mm, l'évolution de l'intensité rétrodiffusée montre que les gouttes ont tendance à crémer à cause d'une densité plus faible de l'huile par rapport à l'eau. Les courbes montrent donc bien que les 2 phénomènes impliqués dans l'instabilité de l'émulsion H/E sont : la coalescence des gouttes et le crémage.

Ces phénomènes d'instabilité de l'émulsion sont observés quelle que soit le HLB mais avec une intensité et une rapidité plus ou moins importante (Figures 6, 7, 8 et 9). Le HLB du tensioactif qui permet l'obtention de l'émulsion la plus stable dans le temps est le HLB requis par l'huile de jojoba dans notre système.

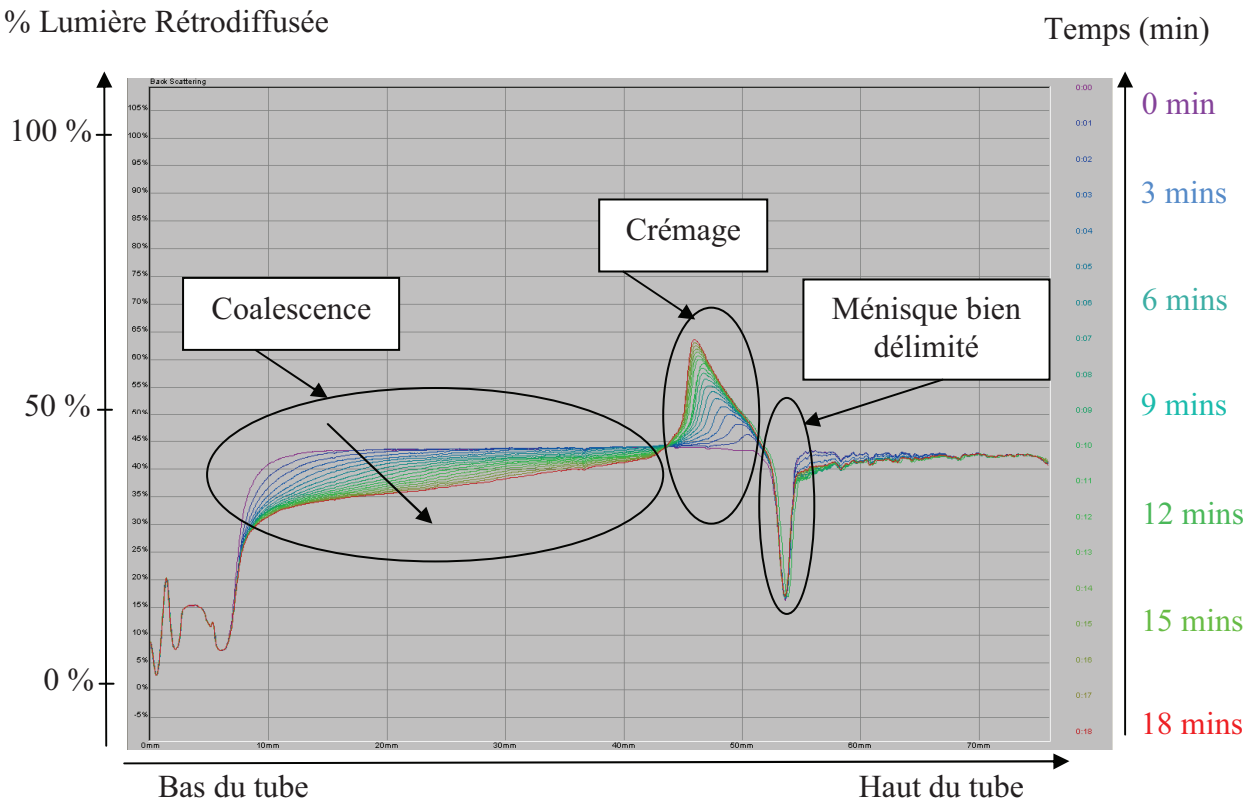


Figure 6 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba E_9. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

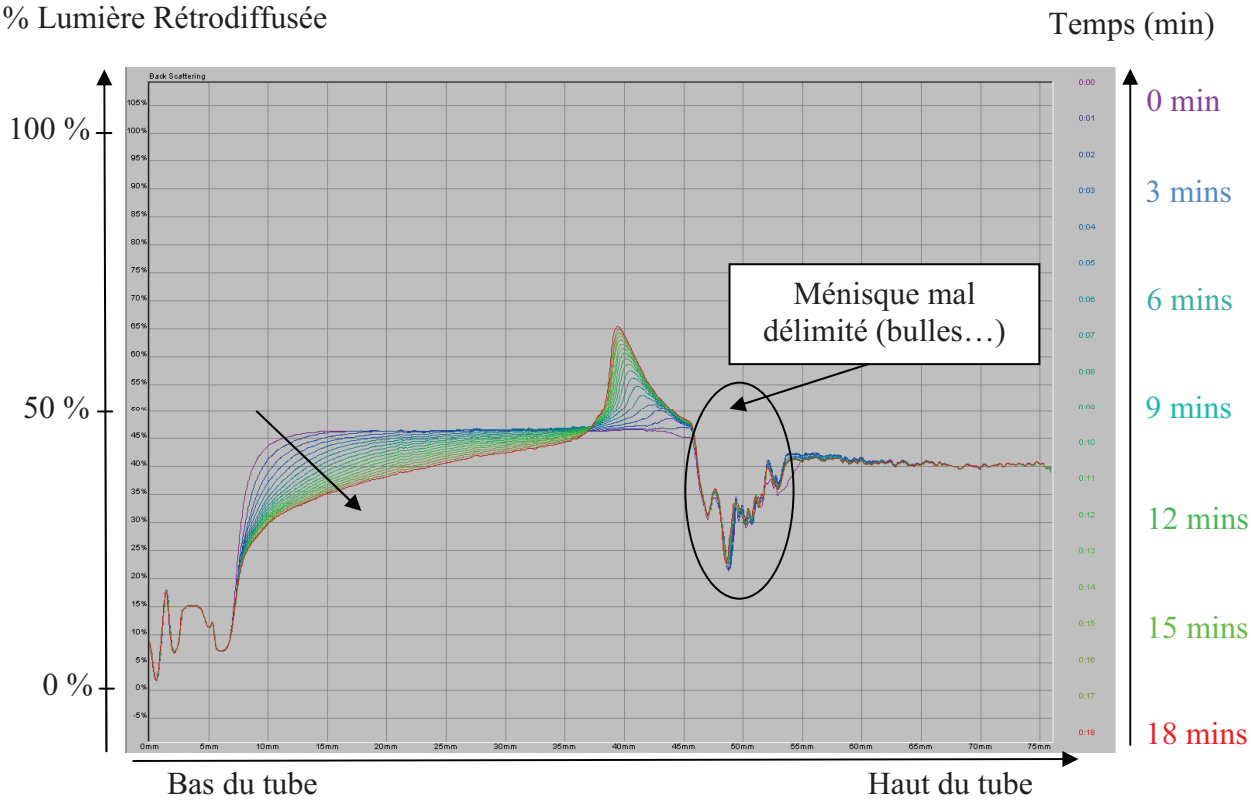


Figure 7 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba E_{10}. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

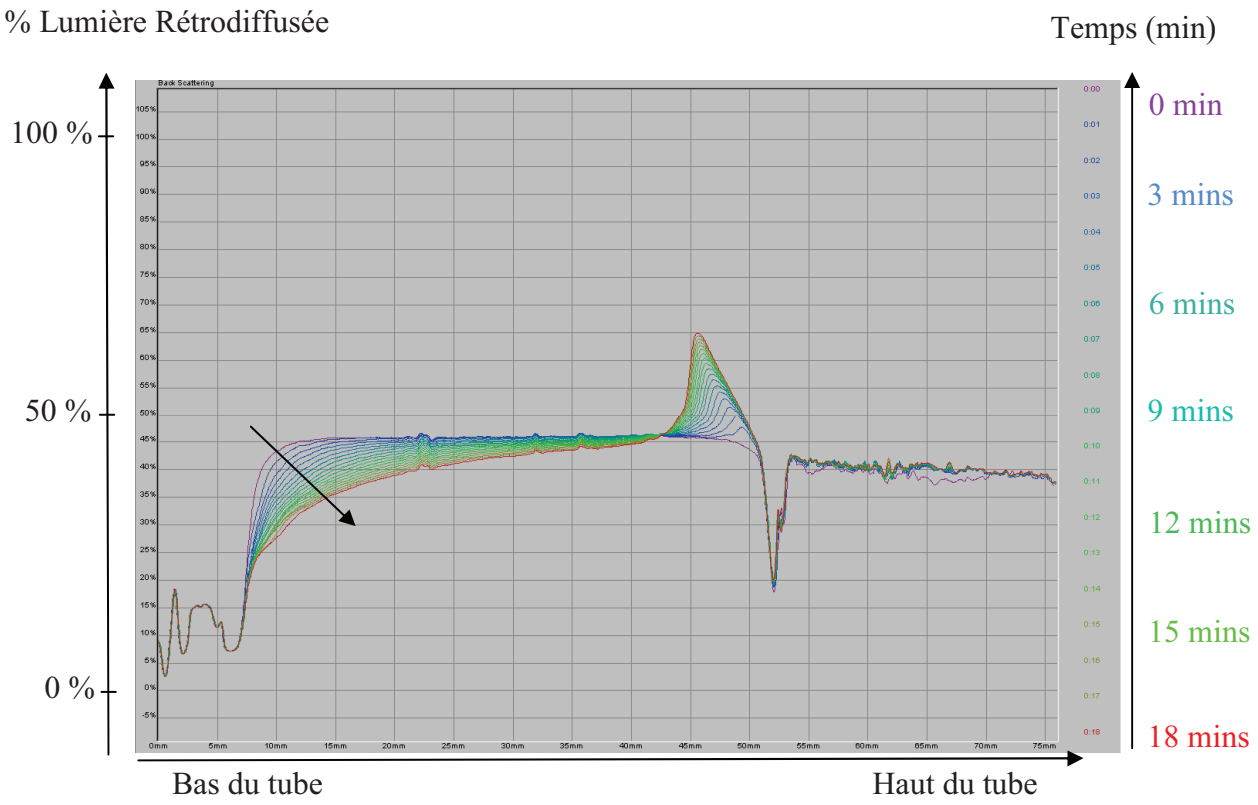


Figure 8 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba E_{11}. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

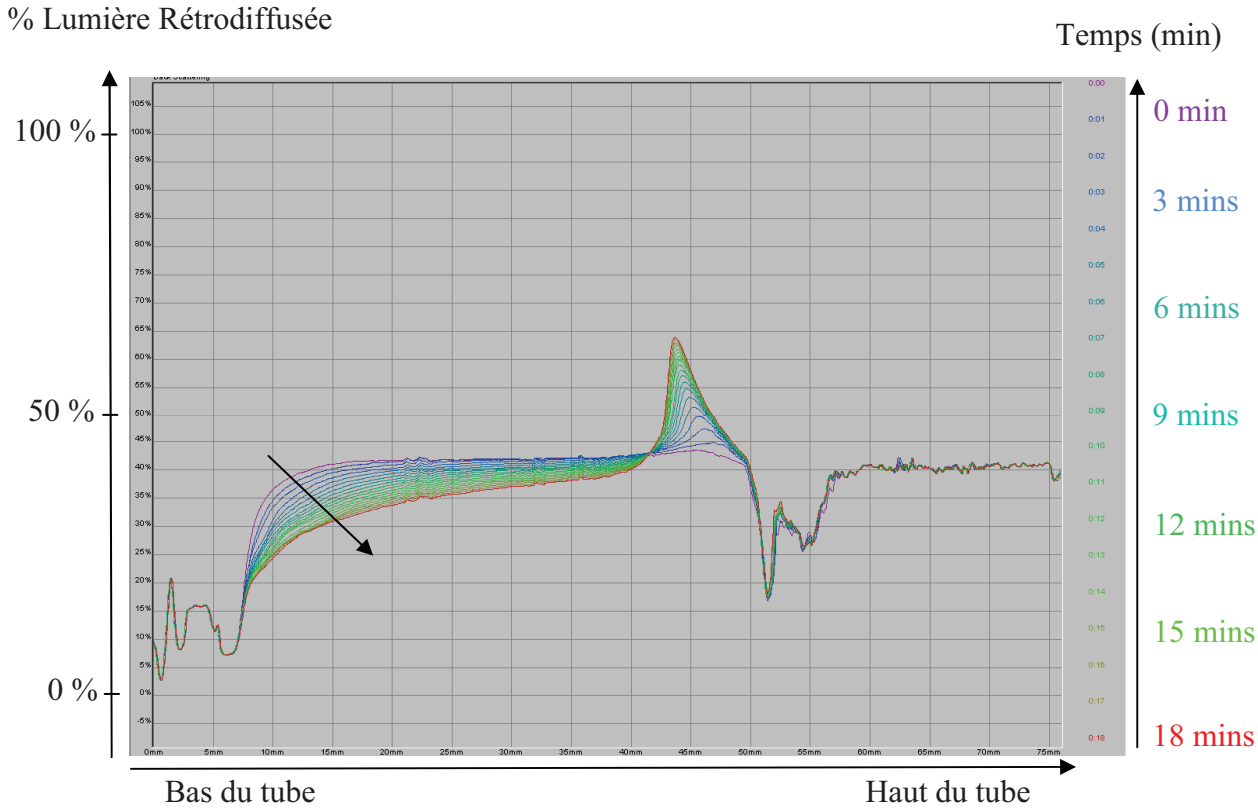


Figure 9 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba E_{12}. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

Afin de pouvoir comparer l'intensité des phénomènes d'instabilité mis en évidence par l'analyse de la lumière rétrodiffusée, nous avons reporté sur la figure 10 les valeurs d'intensité de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube rempli des émulsions obtenues avec les HLB égaux à 9, 10, 11 et 12 pour t=0 et t=10 min. La HLB apportant la meilleure stabilité de l'émulsion est celle pour laquelle la différence d'intensité entre t=0 et t=10 minutes est la plus faible.

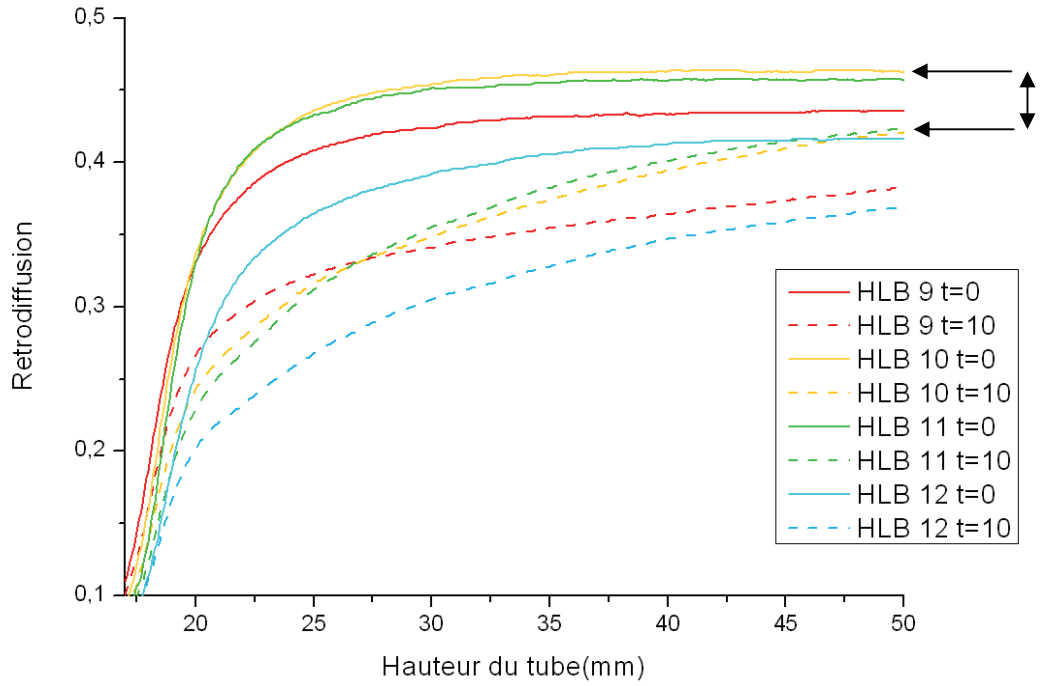


Figure 10 – Intensité de la lumière rétrodiffusée le long du tube pour les émulsions eau/huile de jojoba en fonction du HLB du tensioactif, pour t=0 et t=10 minutes.

Les courbes qui présentent la différence la plus faible entre t=0 et t=10 minutes sont celles de l'émulsion obtenue avec un HLB égal à 10.

Le HLB requis par l'huile de jojoba est donc égal à 10. Il nous faut donc rechercher un tensioactif dont le HLB est égal à 10.

I-1.2. Choix du tensioactif

Le tensioactif que nous cherchons doit avoir un HLB environ égal à 10 et doit résister à des températures avoisinant les 150 °C lors de l'application des microcapsules sur textile.

Le tensioactif utilisé par Euracli pour l'encapsulation d'huile de jojoba pour des applications textiles est un copolymère anhydride maléique/méthyle vinyle éther (AMMVE) de chez International Specialty Product (ISP) (Figure 11). Son HLB est égal à 10, sa température de transition vitreuse est de 155°C et sa masse molaire moyenne en poids est de 218 000 g/mol. Il se présente sous forme de poudre blanche à température ambiante. Dans un premier temps, nous avons utilisé ce tensioactif en utilisant le protocole utilisé par Euracli pour sa dissolution dans l'eau.

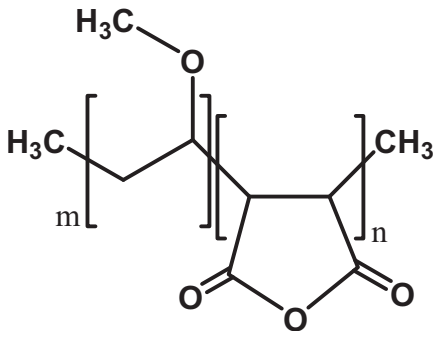


Figure 11 – Formule développée du tensioactif copolymère AMMVE.

Ce tensioactif (AMMVE) est tout d'abord solubilisé dans l'eau à 80°C. Une fois la solution refroidie, le tensioactif est neutralisé par une solution d'ammoniaque à 25 - 30% jusqu'à pH = 7.

La présence du groupement anhydride maléique dans la structure chimique du tensioactif fait qu'il a deux acidités dues aux deux pKa de l'acide maléique (pKa1 = 1,83; pKa2 = 6,59) [27]. Une fois solubilisé dans l'eau et selon le pH de la solution, le tensioactif AMMVE est partiellement hydrolysé et peut donc se trouver sous les deux formes décrites dans la figure 12.

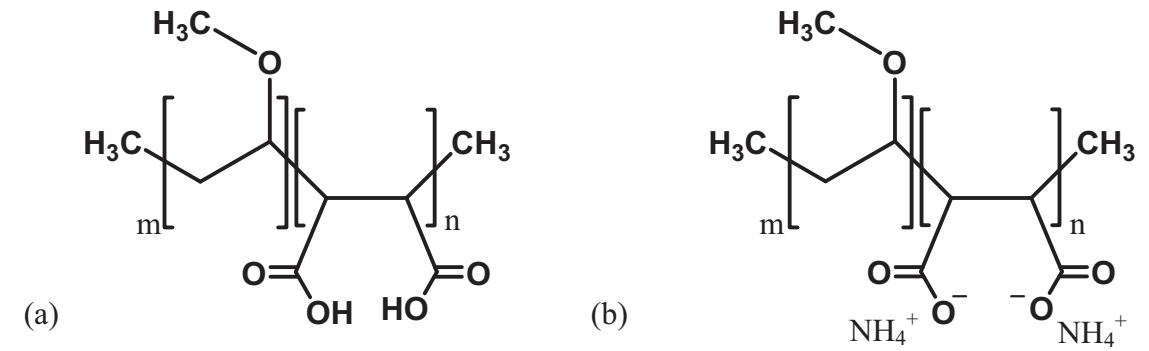


Figure 12 – (a) Forme moléculaire $AMMVE_m$ et (b) forme ionique $AMMVE_i$ du tensioactif du AMMVE hydrolysé.

Après avoir vérifié le HLB requis par l'huile de jojoba, nous avons déterminé la concentration minimale en tensioactif permettant de stabiliser l'émulsion. Ainsi, nous avons testé les concentrations de 1% w/w, 4% w/w et 8,5% w/w par rapport à la phase aqueuse.

Avec une concentration en tensioactif égale à 1% w/w par rapport à la phase aqueuse, nous observons sur la figure 13, qu'au fur et à mesure du temps, il y a coalescence des gouttelettes d'huile et crémage de celles-ci. Cette quantité de tensioactif n'est donc pas suffisante à la stabilisation de l'émulsion eau/ huile de jojoba. A 4% w/w de tensioactif par rapport à la phase aqueuse (figure 14), nous observons que les phénomènes de coalescence et de crémage sont nettement moins importants. Enfin, à 8,5% w/w par rapport à la phase aqueuse, nous observons la disparition de ces phénomènes d'instabilité (figure 15). Cette concentration nous permet donc l'obtention d'une émulsion stable pendant au moins 18 minutes. Nous avons donc retenu la concentration de 8,5 % w/w pour la formulation des microcapsules.

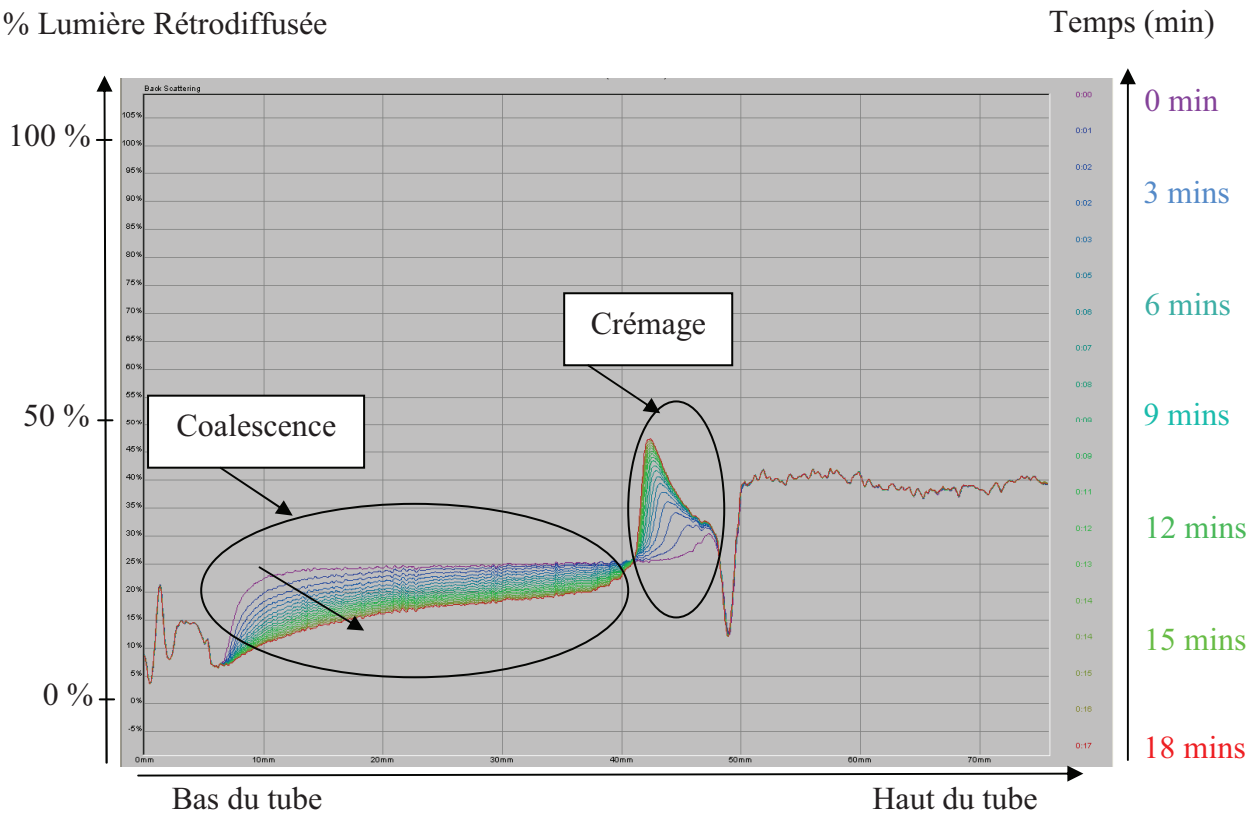


Figure 13 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 1% w/w de copolymère AMMVE. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

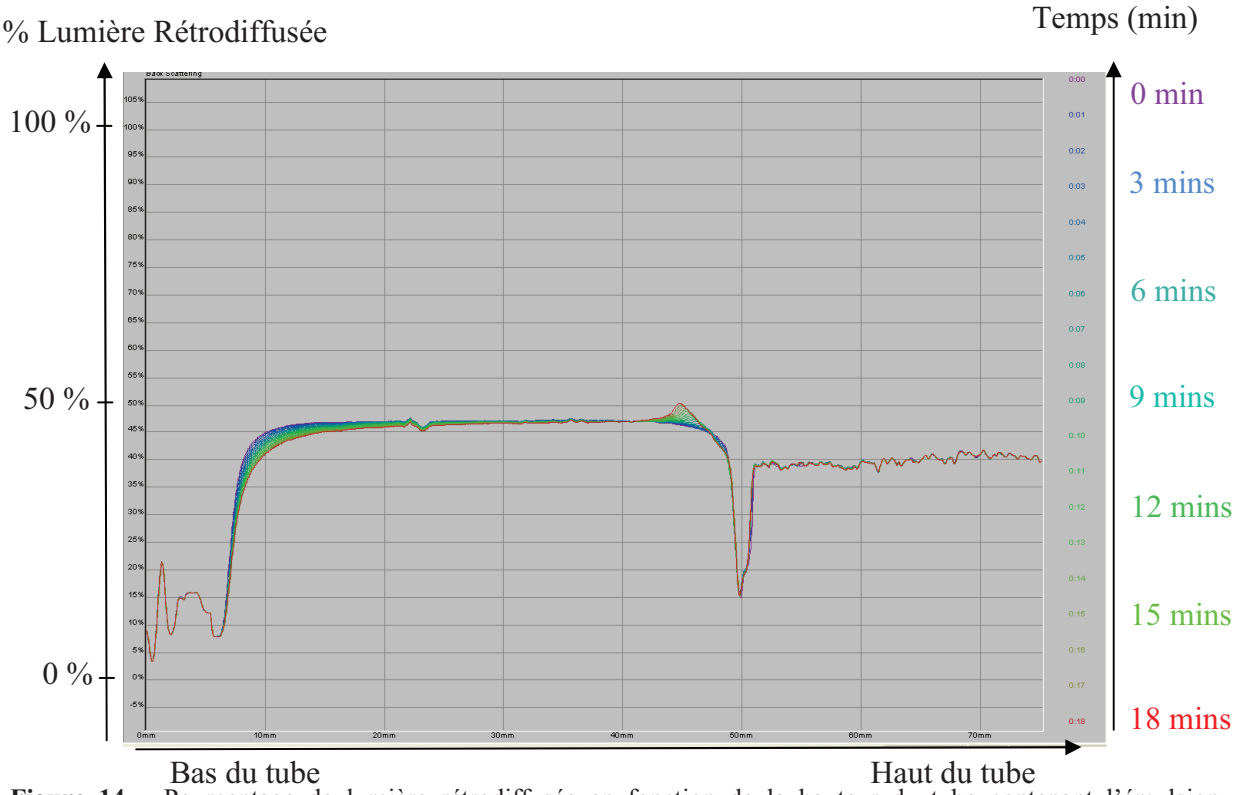


Figure 14 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 4% w/w de copolymère AMMVE. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

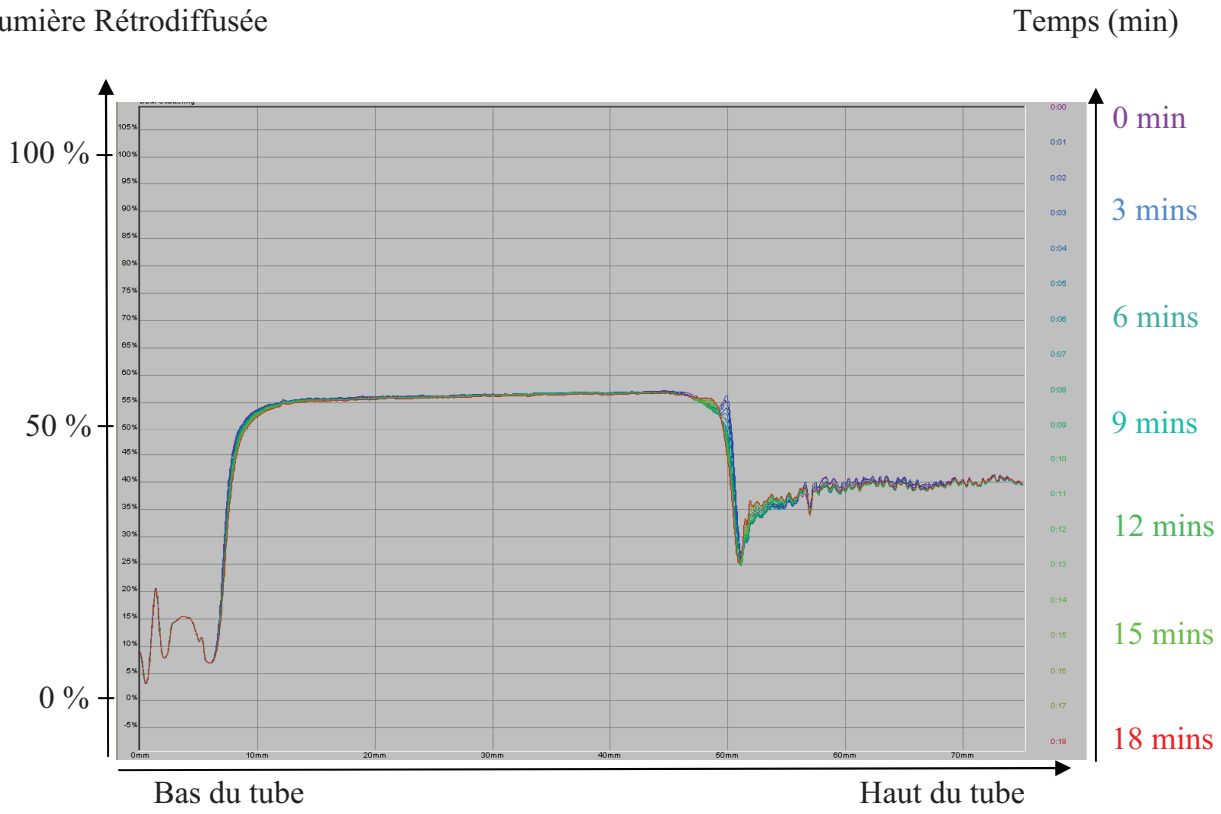


Figure 15 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 8,5 % w/w de copolymère AMMVE. Mesures effectuées toutes les minutes pendant 18 minutes.

I-1.3. Caractéristiques physico-chimique du tensioactif.

I-1.3.1. Structure chimique du tensioactif.

Le tensioactif utilisé étant un copolymère sur lequel nous n'avons que très peu d'informations, nous l'avons analysé pour déterminer sa structure chimique et caractériser ses propriétés thermiques.

Nous avons dans un premier temps caractérisé le tensioactif AMMVE dans sa forme brute (non hydrolysée) par spectroscopie Infra Rouge à l'aide d'une pastille KBr.
D'après les tables de corrélation en spectroscopie infra-rouge, le C=O stretching d'un anhydride comporte 2 bandes : une entre 1775 et 1740 cm^{-1} et une seconde entre 1830 et 1800 cm^{-1}. Si l'anhydride est cyclique, les bandes d'absorptions peuvent être déplacées vers les valeurs plus élevées. Le C-O stretching est quant à lui attendu entre 1300 et 900 cm^{-1}.

Les pics à 1777 et 1845 cm^{-1} présents sur le spectre peuvent donc être attribués au C=O stretching et la bande comprise entre 1100 et 1300 cm^{-1} peut correspondre au C-O stretching de l'anhydride et de l'éther. La bande située autour de 1443 cm^{-1} peut être attribuée aux CH_2, celle autour de 1366 cm^{-1} aux CH_3 et celle autour de 2900 cm^{-1} au C-H streching. Le tensioactif AMMVE brut est donc bien sous la forme anhydride.

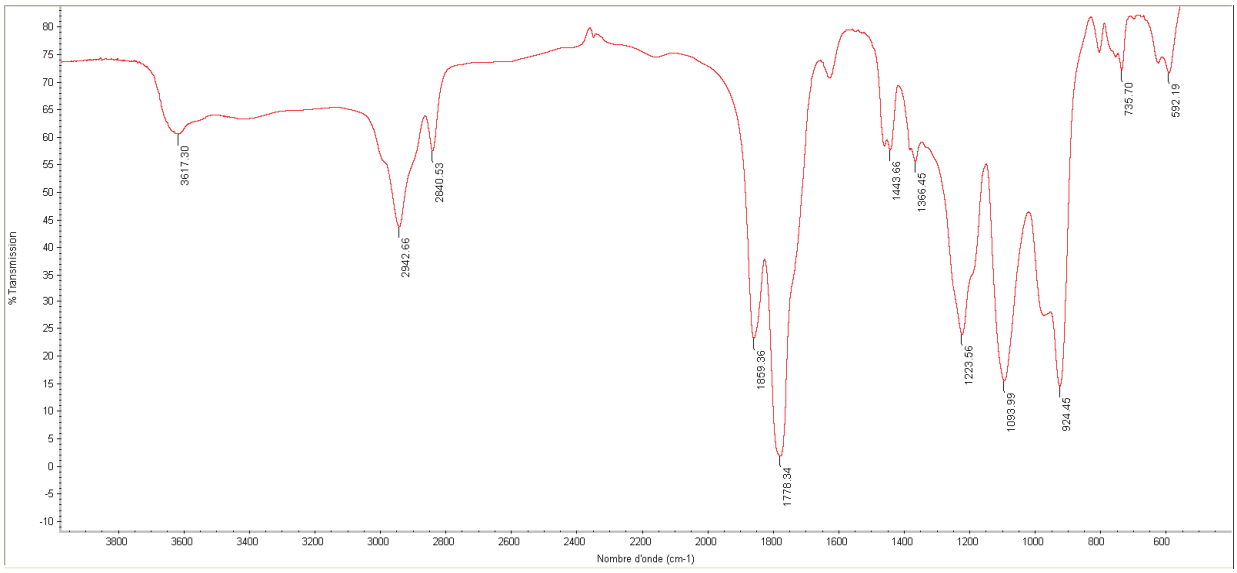


Figure 16 – Spectre infra rouge du tensioactif AMMVE brut (sous forme poudre) à l'aide d'une pastille KBr.

Nous avons ensuite caractérisé le tensioactif AMMVE par RMN ^{13}C à 400 MHz dans D_2O afin de connaître les déplacements chimiques caractéristiques de ce copolymère et de pouvoir les identifier dans le cas où ils apparaitraient sur les spectres de caractérisation RMN de la membrane des microcapsules.

Nous avons représenté sur la figure 17 les deux formes possibles du motif de répétition. En effet, lors de la solubilisation du tensioactif dans D_2O, une partie des fonctions anhydrides sont hydrolysées. La solution de tensioactif contient alors les deux formes présentées sur la figure 17.

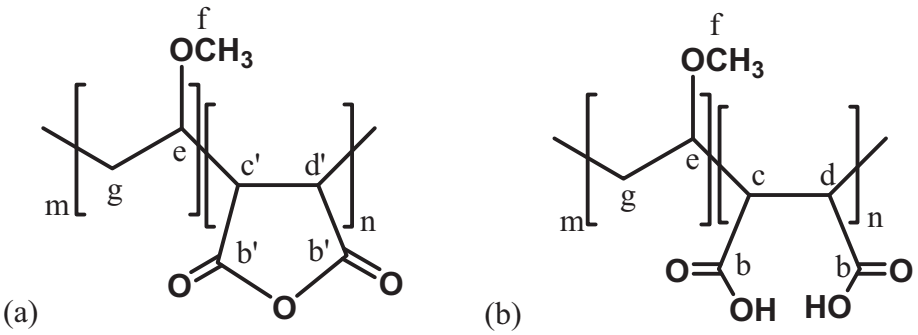


Figure 17 – Deux formes possibles du motif de répétition du tensioactif AMMVE. (a) forme anhydride $AMMVE_a$, (b) forme acide carboxylique $AMMVE_m$.

Afin de privilégier la forme anhydride, il aurait fallu analyser le tensioactif dans un solvant organique anhydride. Cependant, aucun des solvants organiques classiques (DMSO, THF, Chloroforme) n'ont permis sa solubilisation.

Nous avons donc solubilisé et analysé dans D_2O le tensioactif sous sa forme non neutralisée et neutralisée (Figures 18 et 19).

Les déplacements chimiques, les intensités et les attributions des différentes résonances du tensioactif AMMVE dissout dans D_2O et lorsqu'il est respectivement non neutralisé ($AMMVE_{sol}$) et neutralisé par de l'ammoniaque ($AMMVE_{neutr}$) sont présentés en annexe (Annexe III-10, Annexe III-11).

Les résonances b et b' permettent de déterminer le pourcentage molaire de fonctions anhydride et acide. Le pourcentage de fonction anhydride est égal à 52 % pour $AMMVE_{sol}$ et à 49 % pour $AMMVE_{neutr}$. Les résonances cd et c'd' donnent les mêmes résultats. Les résultats pour $AMMVE_{sol}$ et $AMMVE_{neutr}$ étant comparables, ceci montre donc que le ratio anhydride/acide ne change quasiment pas lorsque le tensioactif est neutralisée.

Cependant, lorsque le tensioactif est neutralisé, nous remarquons des modifications des déplacements chimiques des résonances correspondant aux carbones c et d dont les résonances chevauchent celles du carbone f. Ces modifications sont vraisemblablement causées par une variation de pH ($pH(AMMVE_{sol}) = 2,2$ et $pH(AMMVE_{neutr}) = 7$).

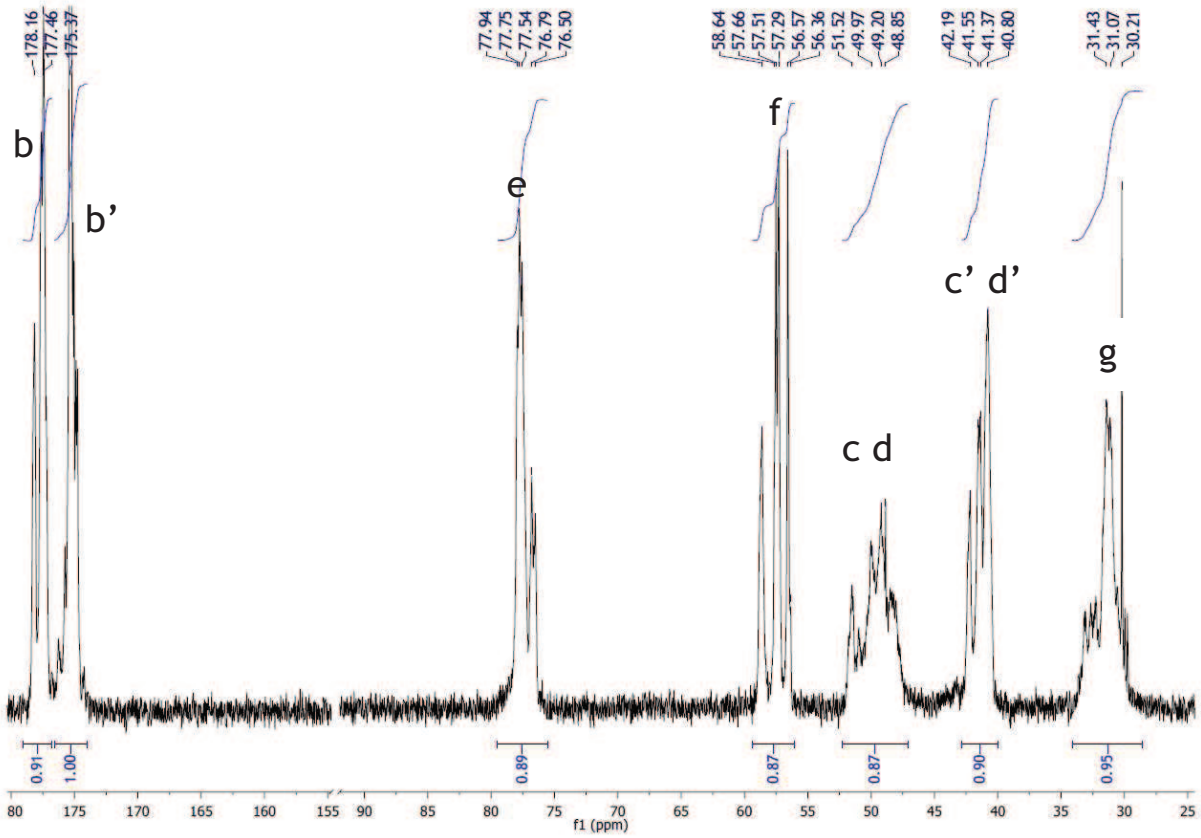


Figure 18 – Spectre RMN ^{13}C quantitatif de $AMMVE_{sol}$ dans D_2O à 300K (spectre non calibré). υ_0=400 MHz.

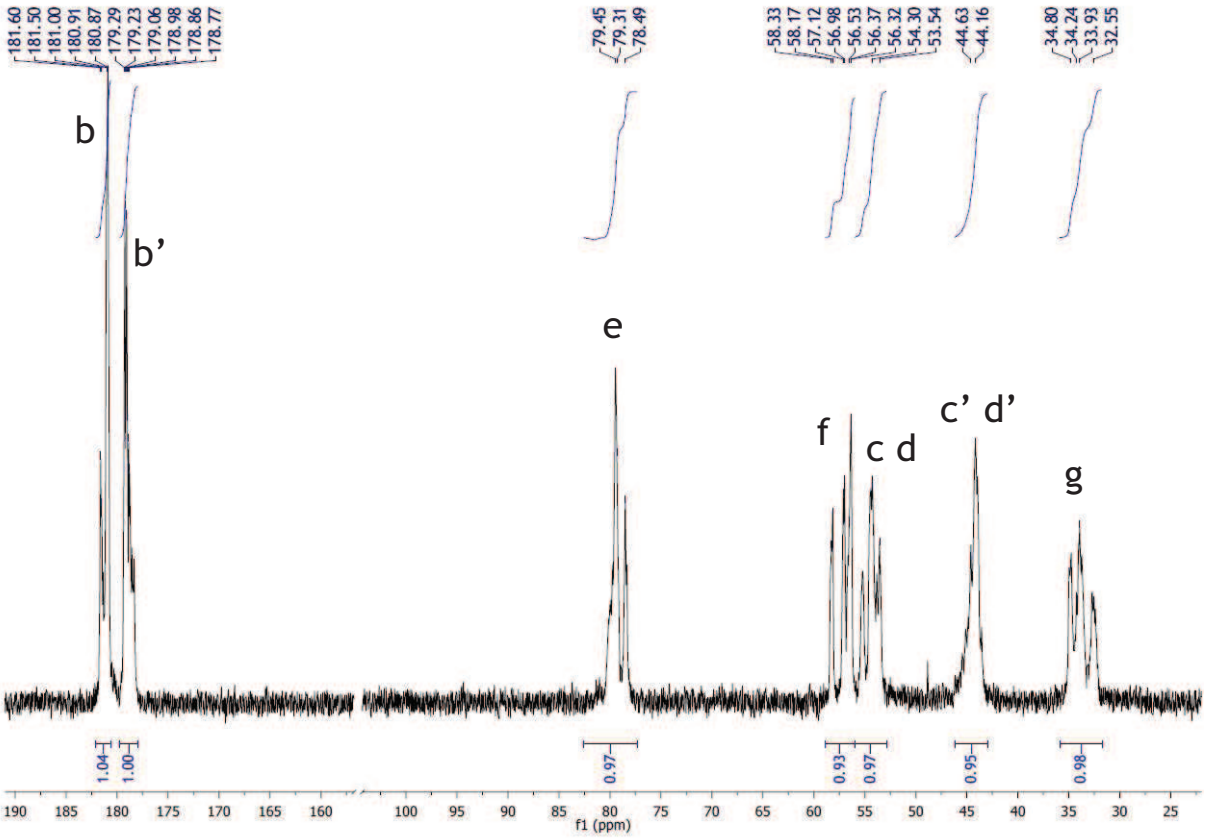


Figure 19 – Spectre RMN ^{13}C quantitatif du $AMMVE_{neutr}$ dans D_2O à 300K (spectre non calibré). υ_0=400 MHz.

Pour le vérifier, nous avons ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans la solution d'$AMMVE_{neutr}$ pour acidifier le pH jusqu'à une valeur environ égale à pH=2. A pH 2, les groupes acides se trouvent sous la forme moléculaire. Nous observons que les déplacements chimiques des différentes résonances du spectre obtenu à pH 2 sont identiques en termes de déplacements chimiques et d'intensité à celles du spectre de l'$AMMVE_{sol}$ (Figure 20). Les changements de déplacements chimiques observés lors de la neutralisation du tensioactif sont donc dus au pH de la solution.

Etant donné la sensibilité à l'hydrolyse des fonctions anhydrides qui peuvent remettre en cause les propriétés tensioactives de l'AMMVE et sa capacité à stabiliser l'émulsion, nous avons également analysé par RMN une solution d' AMMVE non neutralisé 28 jours après sa formation.

On ne remarque aucune modification sur les spectres du tensioactif non neutralisé après un vieillissement de celui-ci pendant 28 jours en solution aqueuse (spectre 2 de la figure 20). Les déplacements chimiques et les intensités des différents pics restent identiques. La structure du tensioactif n'évolue donc pas avec le temps et la solution de tensioactif non neutralisée est donc stable.

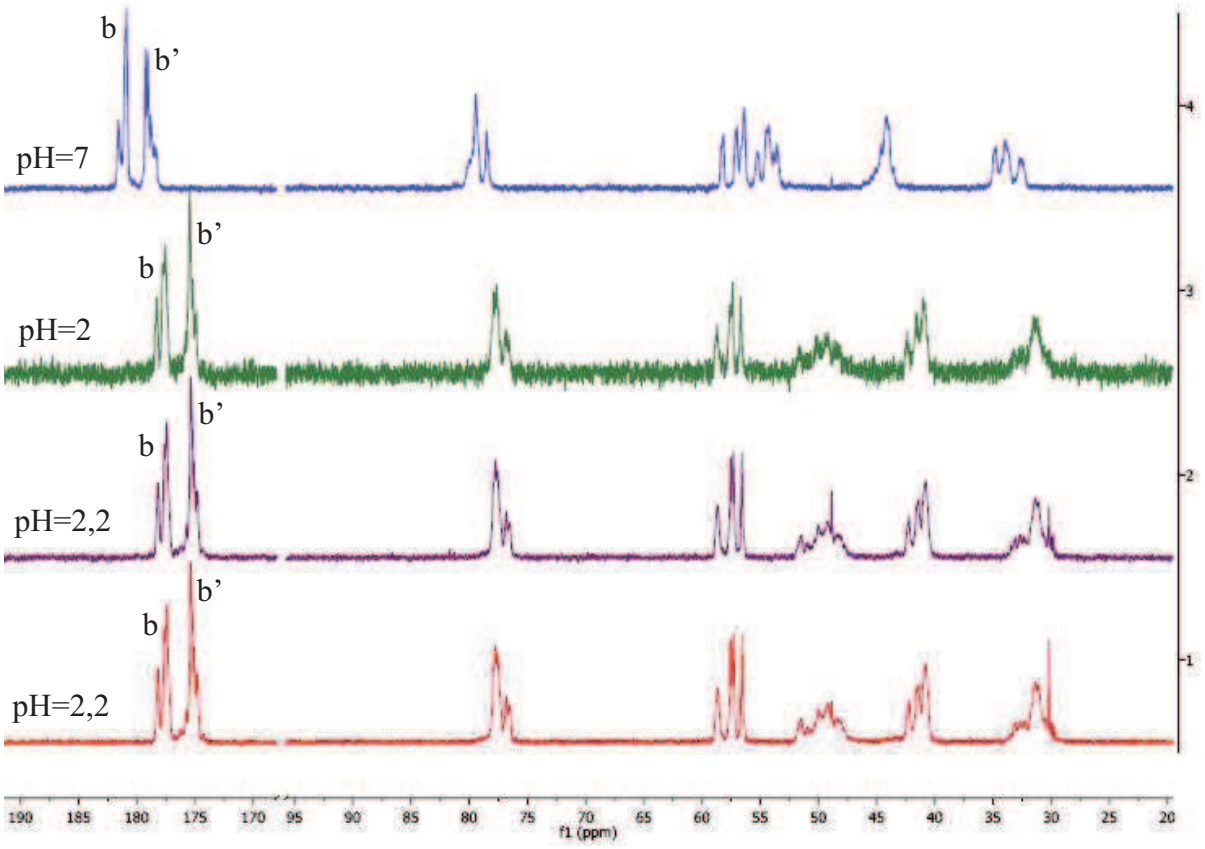


Figure 20 – Comparaison des RMN ^{13}C du tensioactif (1) TA non neutralisé, (2) TA non neutralisé J+28, (3) TA neutralisé + HCl, (4) TA neutralisé.

Les résonances correspondant aux carbonyles de la Figure 20 sont étudiées plus spécifiquement en annexe (Annexe III-12).

Le comportement du tensioactif dans l'eau est important notamment parce qu'il coexiste avec la diamine qui est basique, lors de la réaction de polycondensation et que sa présence peut influencer l'état d'ionisation de la diamine et réciproquement. C'est en effet sous sa forme moléculaire que la diamine réagit avec le chlorure de succinyle. Si la diamine est protonée, elle aura moins d'affinité pour la phase organique et son coefficient de partage, essentiel pour la formation de la membrane sera plus élevé.

$$K = \frac{[A]_{\Theta aqueuse}}{[A]_{\Theta organique}}$$

Dans l'optique de la détermination du coefficient de partage de la diamine en présence de tensioactif (voire I-2.6), nous avons réalisé le dosage de la solution de tensioactif neutralisé par une solution de HCl 1M (Annexe III-10)

Nous pouvons observer sur la courbe de dosage de l'AMMVE neutralisé deux sauts de pH, le premier à $pH_{éq} \approx 6$ et le second à $pH_{éq} \approx 2$. Ces deux $pH_{éq}$ correspondent aux deux pKa de l'acide maléique. A pH = 7, nous pouvons donc considérer que le tensioactif est présent sous la forme anhydride et sous la forme COO^-.

I-1.3.2. Propriétés thermiques.

Après le dépôt des microcapsules sur le textile par foulardage, les microcapsules sont ensuite fixées sur le textile par passage dans un four à 120°C pendant 3 minutes. Au cours du foulardage, les textiles sont trempés dans la suspension de microcapsules qui contient le tensioactif. Celui-ci subit donc ensuite le même traitement thermique que les microcapsules. Il était donc important de déterminer le comportement de l'AMMVE à la température. Nous l'avons donc analysé en ATG et en DSC.
D'autre part, la connaissance de son comportement thermique nous permettra éventuellement de l'identifier sur les thermogrammes des microcapsules lors de l'étude de leur comportement thermique.

L'analyse thermogravimétrique du tensioactif AMMVE est réalisée sur la TGA Q500 de TA Instrument. Les échantillons sont soumis à une rampe de 10°C par minute jusqu'à 800°C sous hélium.

Le thermogramme ATG du tensioactif AMMVE (Figure 21) montre 2 points d'inflexion correspondant à deux pertes de masse. On observe tout d'abord une perte d'environ 3 % de la masse de l'échantillon correspondant à la perte en eau de l'échantillon. Les 2 pertes de masse suivantes commencent autour de 250°C et correspondent à la dégradation du tensioactif. Cette température est largement supérieure à la température de l'étape de fixation des microcapsules (maximum de 150°C). Le tensioactif peut donc être utilisé pour notre application sans que celui-ci ne subisse de dégradation.

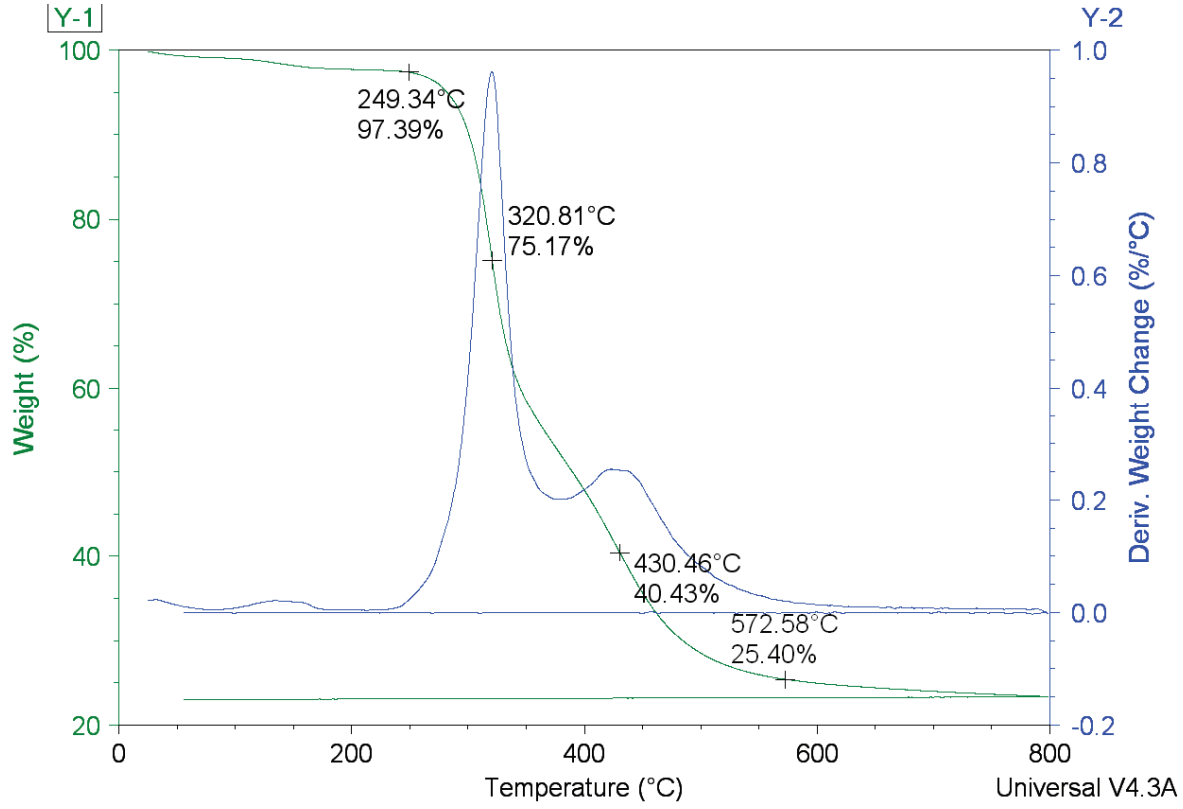


Figure 21 – Thermogramme ATG du tensioactif copolymère anhydride maléique/méthyle vinyle éther.

L'analyse de calorimétrie différentielle à balayage du tensioactif AMMVE est réalisée sur la DSC Q200 de TA Instrument avec des capsules scellées.

Le traitement thermique subi par l'échantillon est le suivant :

Premier passage :

- chauffe de 20°C jusqu'à 250°C à 10°C/min
- maintien pendant 1 minute à 250°C
- refroidissement de 250°C à 20°C à 20°C/min
- maintien pendant 1 minute à 20°C

Deuxième passage :

- chauffe de 20°C jusqu'à 250°C à 10°C/min
- maintien pendant 1 minute à 250°C
- refroidissement de 250°C à 20°C à 20°C/min
- maintien pendant 1 minute à 40°C

Le thermogramme DSC (Figure 22) confirme la présence d'une température de transition vitreuse d'environ 155°C.

L'absence de température de fusion/cristallisation révèle le caractère amorphe de ce copolymère.

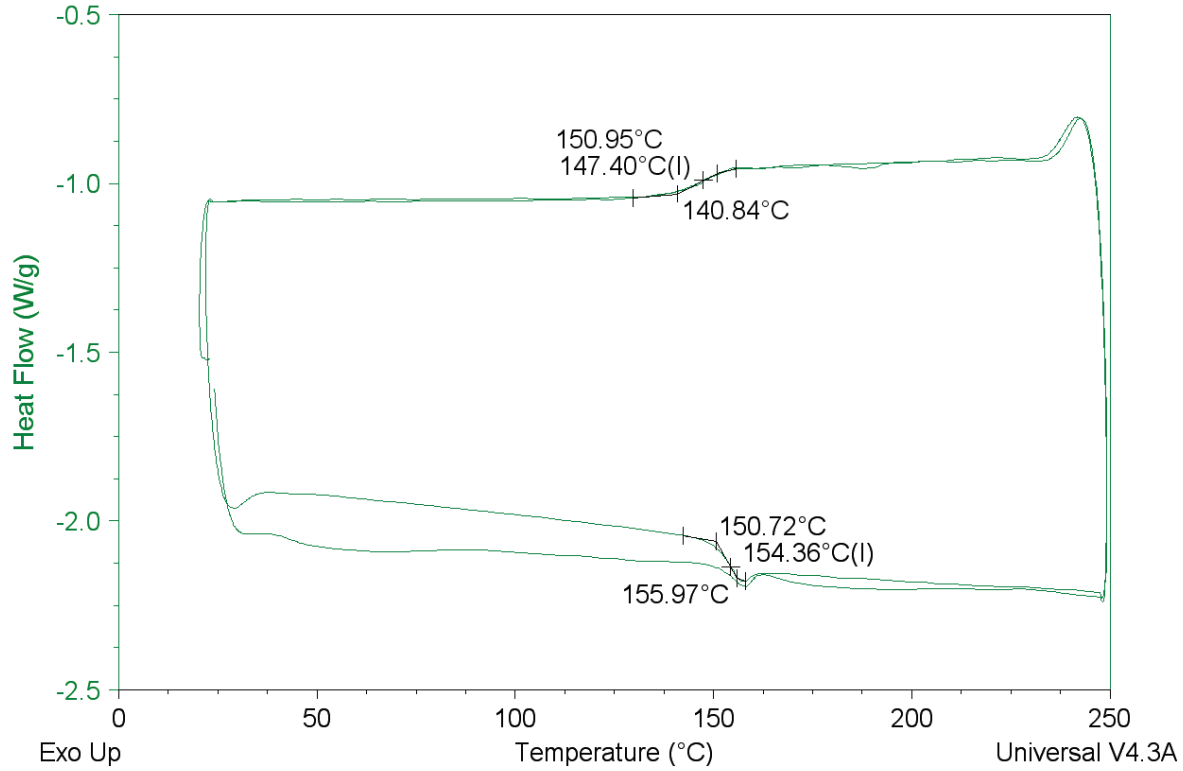


Figure 22 – Thermogramme DSC du tensioactif copolymère anhydride maléique/méthyle vinyle éther.

Il apparaît donc que le copolymère AMMVE est adapté aux conditions utilisées lors de la fixation des microcapsules sur textile.

I-2. Préparation de l'émulsion.

La phase d'émulsification est primordiale car elle définit la taille et la distribution de taille des microcapsules [7-15]. Elles correspondent à peu de différences près à celles des gouttelettes de l'émulsion. Le cahier des charges impose une distribution étroite des tailles de microcapsules ainsi qu'une taille moyenne de 2-3 µm.

Les paramètres essentiels à contrôler sont :

- la vitesse d'agitation
- la durée d'agitation
- la concentration en tensioactif.

Selon la durée et la vitesse d'agitation, de forts échauffements peuvent avoir lieu. Le chlorure de succinyle étant présent dans la phase dispersée au moment de l'émulsification, un contrôle de la température du mélange réactionnel doit être mis en place afin d'éviter au maximum l'hydrolyse du chlorure de succinyle, qui est d'autant plus rapide que sa chaîne carbonée est courte (4 carbones) [28]. Nous utiliserons donc un réacteur double enveloppe.

I-2.1. Le montage expérimental.

Le montage que nous avons utilisé est constitué d'un réacteur double enveloppe, d'un Ultraturrax, d'un agitateur à pales et d'un pousse seringue.

- L'**ultraturrax** est utilisé pour la création de l'émulsion. Par la haute vitesse du rotor, le fluide à cisailler est aspiré automatiquement dans la tête de dispersion et comprimé ensuite à travers les fentes du système rotor/stator (figure 23). Le matériel est ainsi soumis à de très hautes forces de cisaillement et de poussée permettant d'atteindre une dispersion de petite taille (diamètre de goutte autour du micron). Dans l'interstice entre le rotor et le stator, il se forme en plus une haute turbulence donnant lieu à un mélange optimal de la suspension. L'augmentation de la vitesse et de la durée d'agitation entraîne une diminution de la taille des gouttelettes. Cependant, si la vitesse et la durée d'agitation utilisée sont trop élevées, un échauffement peut se produire avec des conséquences sur la stabilité de l'émulsion et l'hydrolyse du chlorure de succinyle présent lors de cette étape. En effet, une augmentation importante de la température entraine une augmentation de l'hydrolyse du chlorure de succinyle ainsi que la déstabilisation de l'émulsion surtout en présence d'un tensioactif non ionique, plus sensible à la température [28-32].
Ainsi, il sera important, lors de l'optimisation des paramètres de trouver un bon compromis entre vitesse/durée d'émulsification et hydrolyse du monomère hydrophobe.

L'ultraturrax que nous avons utilisé est le modèle IKA S25N – 18G. Il permet une vitesse maximale de 24 000 tpm et une plage de travail comprise entre 10 et 1500 ml.

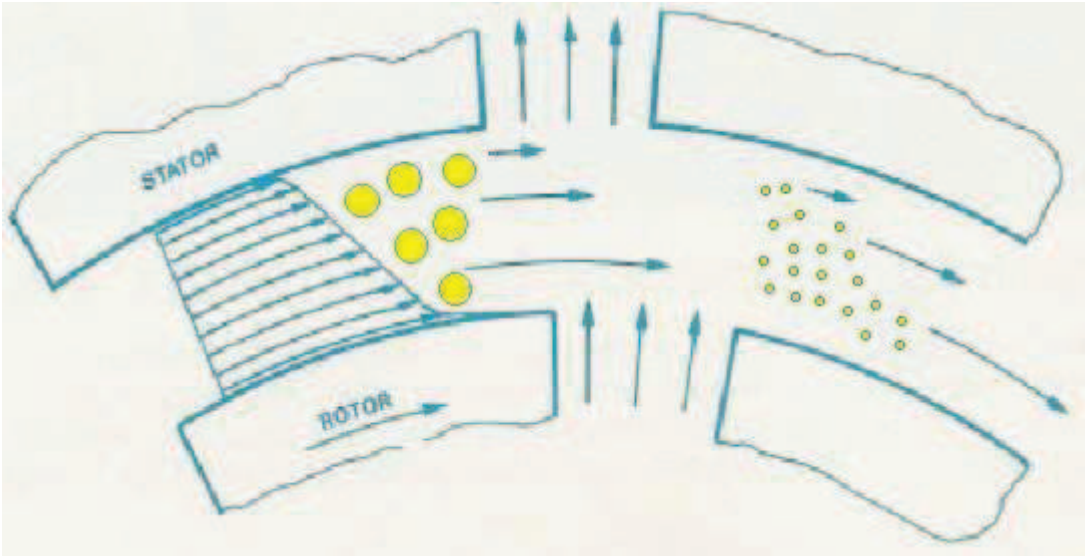


Figure 23 – Principe de dispersion/homogénéisation rotor/stator d'un Ultraturrax.

- Le **réacteur double enveloppe** à bain thermostaté permet de réguler la température du milieu réactionnel. En effet, afin de limiter les échauffements dûs au système d'émulsification favorisant les réactions secondaires (hydrolyse du chlorure de succinyle), il est préférable de contrôler la température à l'aide d'un réacteur double enveloppe [2, 33]. La température du bain doit être choisie en prenant en compte la température de cristallisation de l'huile. L'huile de jojoba a une température de cristallisation de 4°C et une température de fusion de 10°C. La température du bain est donc fixée à 10°C.

- un **agitateur à pales :** Généralement, lors de l'addition du second monomère, la vitesse d'agitation est baissée afin de prévenir la rupture de la membrane primaire, trop fragile à cet état de polycondensation, et ainsi d'éviter une polycondensation anarchique [16, 34]. C'est une phase importante pour le contrôle de la réaction aux interfaces [35-38]. L'agitateur à pales est utilisé pour homogénéiser le mélange lors de la phase d'émulsification et pour aider la diffusion de la diamine pendant la création de la membrane.

- un **pousse seringue** pour l'ajout de diamine. Afin de ne pas créer de gradient de concentration trop important de la diamine dans la phase continue lors de son ajout, ce qui pourrait entrainer des perturbations de l'émulsion et la polycondensation anarchique, nous avons utilisé le pousse-seringue avec un débit de 550 ml/h.

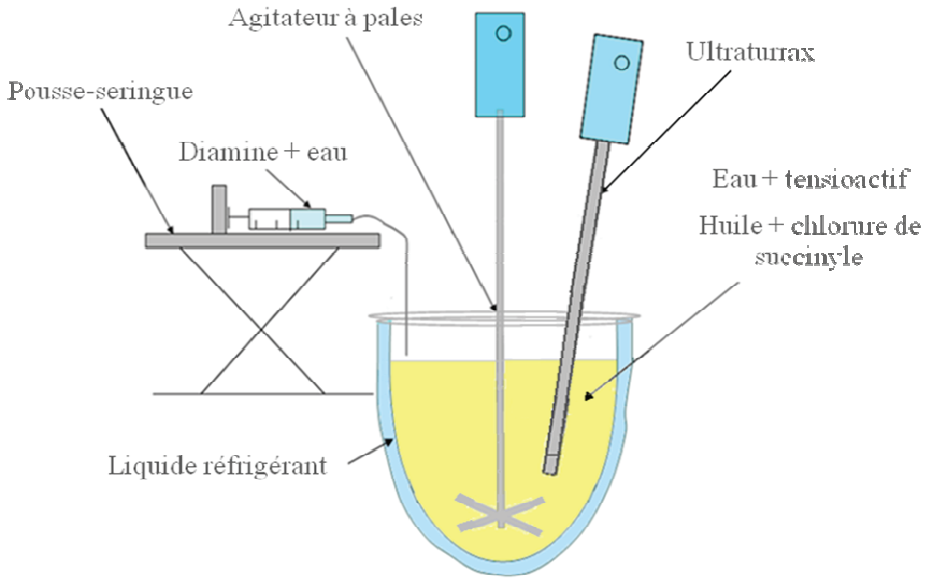


Figure 24 – Schéma du montage utilisé pour la synthèse de microcapsules par polycondensation interfaciale.

I-2.2. Paramètres de procédé.

Une fois le montage expérimental choisi et adapté à notre système, les paramètres de procédé restent à déterminer. Ils doivent tenir compte des attentes du cahier des charges en termes de taille et de distribution de taille et plus particulièrement de la réaction secondaire d'hydrolyse du chlorure de succinyle à éviter au maximum.

I-2.2.1 Rapport des phases.

Dans notre système, les deux phases utilisées sont l'eau et l'huile de jojoba. L'huile de jojoba a été choisie pour ses propriétés hydratantes intéressantes. Elle a une viscosité de 33 mPa. s à 25°C et un point de fusion d'environ 10°C [2, 5, 39].

Le rapport volumique de la phase dispersée sur la phase continue a une influence sur le diamètre des gouttes de l'émulsion. Généralement, plus le rapport est élevé, plus la viscosité de l'émulsion est importante et par conséquent, le diamètre des gouttes est grand [40, 41]. Dans cette étude, nous avons utilisé un rapport de 1 : 10, rapport très souvent utilisé pour la formation de microcapsules par polycondensation interfaciale ou par émulsion-évaporation de solvant [42, 43].

I-2.2.2. Choix de la vitesse d'émulsification

La production d'émulsion peut être réalisée à l'aide de différents systèmes : hélices, mélangeurs statiques, disperseurs à ultrasons, ultraturrax [2, 44, 45]…. Cette étape est primordiale car elle détermine la taille et la distribution de taille des gouttelettes et donc des microcapsules. Dans l'application visée, nous cherchons à obtenir une distribution de taille la plus étroite possible et une taille moyenne de capsules de 2-3 µm. Pour atteindre cette gamme de taille d'émulsion, l'Ultraturrax est apparu plus efficace et plus adapté que l'agitateur à pales. En effet, le test d'émulsion réalisé avec l'agitateur à pales à une vitesse de 1200 tr/min nous donnant une population bimodale et un d(0,5) de 18,42 µm, nous en avons conclu que ce système d'agitation ne permettait pas d'accéder aux tailles et distributions de tailles désirées. Nous avons donc utilisé un homogénéisateur rotor-stator de type ultraturrax (Ultra-Turrax®, S 25 N, IKA) (figure 24).

Nous avons donc étudié la variation du diamètre des gouttes d'émulsion en faisant varier la vitesse d'agitation entre 7000 tpm et 19 000 tpm. La durée d'agitation a elle aussi une influence sur la taille des gouttes mais dans un premier temps, nous avons travaillé avec une durée de 5 minutes. Généralement, l'augmentation de la vitesse d'agitation permet de diminuer le diamètre des gouttes [16, 44, 46, 47]. Il existe cependant une vitesse seuil propre à chaque système à partir de laquelle la taille ne diminue plus.

> Une solution aqueuse de tensioactif à 8,5 % w/w (75 ml d'eau, 6.38 g de tensioactif) est préparée préalablement par dissolution du tensioactif dans l'eau à 80°C puis refroidie à température ambiante. Cette solution est neutralisée par de l'ammoniaque jusqu'à pH = 7.
>
> Cette solution est placée dans le réacteur double enveloppe dont le bain thermostaté est réglé à 10°C. A t=0, l'huile de jojoba (15 ml) est ajoutée et l'ultraturax mis en route à la vitesse souhaitée pendant une durée déterminée.

La taille et la distribution en taille sont mesurées par diffusion statique de la lumière à l'aide du Mastersizer 2000. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 25.

Nous observons que pour une vitesse de 7000 tpm pendant 5 minutes, la distribution est bi modale, avec une première population centrée sur 2 µm et une seconde population centrée sur 10 µm. Lorsque l'on augmente la vitesse d'agitation à 11 000 tpm, la distribution de taille est

très large et se déplace vers les petites tailles. Pour des vitesses égales à 15 000 tpm, 17 000 tpm et 19 000 tpm, la distribution en taille s'affine au fur et à mesure que la vitesse augmente et la taille moyenne des gouttelettes d'huile est constante autour de 2-3 µm.

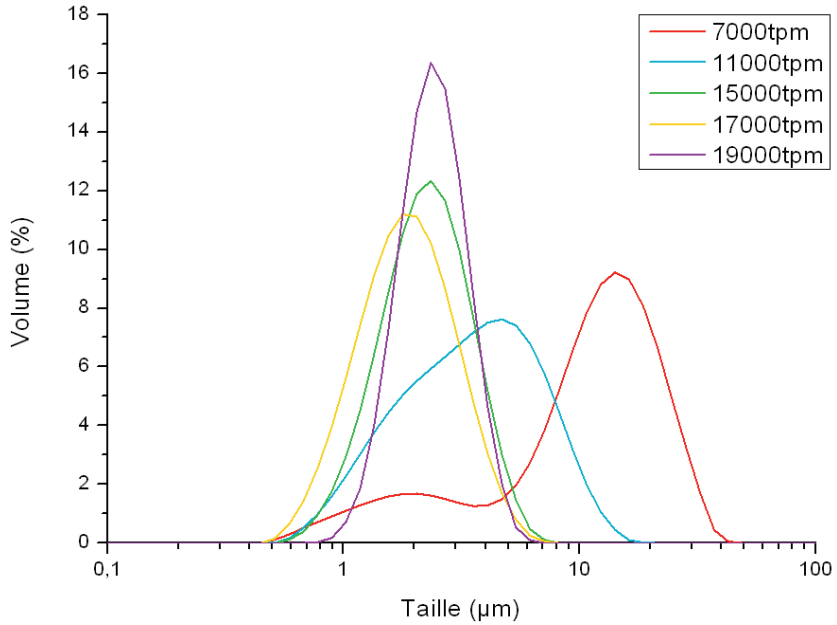


Figure 25 – Distribution granulométrique des gouttelettes d'huile créées à l'aide d'un ultraturax à différentes vitesses d'émulsification. T°C bain = 10°C, $t_{agitation}$= 5 min, $R_{\varphi disp/\varphi cont}$ = 1/10.

Nous avons donc fixé la vitesse d'agitation à 19 000 tpm.

Etant donné l'importance de l'aire de contact entre la phase aqueuse et le mélange huile de jojoba/chlorure de succinyle (faible taille de gouttes) ainsi que la courte chaîne carbonée du chlorure de succinyle, l'hydrolyse de ce dernier est favorisée [28, 30].

Ainsi, une étude de la cinétique d'hydrolyse du chlorure de succinyle est nécessaire afin de s'assurer que la majeure partie des fonctions COCl n'est pas hydrolysée pendant l'étape d'émulsification.

I-2.4. Choix de la durée d'émulsification.

La vitesse d'agitation ayant été fixée pour obtenir un diamètre inférieur à 5µm, le second critère important du cahier des charges est la largeur de la distribution de taille qui doit être la

plus étroite possible. Le paramètre le plus influent sur la distribution de tailles est la durée d'émulsification. Généralement, la distribution s'affine lorsque la durée d'agitation augmente, jusqu'à atteindre un palier à partir duquel la durée n'a plus d'influence sur la distribution de taille car l'équilibre rupture/coalescence est atteint par le système [18, 19, 46].

Nous avons donc étudié l'influence du temps d'agitation sur la taille et la distribution de taille pour les vitesses de 7000 et 11 000 tpm (figure 26).

Les courbes de granulométrie représentant la distribution de taille des gouttelettes pour une vitesse de 7000 tpm montrent une population bimodale qui présente peu de différences lorsque le temps d'émulsification est allongé. Ainsi, lorsque la durée d'émulsification est de 5 minutes, la distribution de taille est comprise entre 0,4 µm et 50 µm. Si cette durée est augmentée à 20 minutes, la distribution de taille s'affine et la distribution de taille est alors comprise entre 0,4 µm et 30µm. Si l'on compare maintenant la distribution granulométrique pour 5 et 10 minutes d'émulsification, elle est quasiment identique.

A 11 000 tpm pendant 5 minutes, la population est monomodale. La durée d'émulsification n'influence que très peu la largeur de la distribution de tailles. On observe par contre un léger déplacement de l'axe du pic. Ainsi, pour une durée d'émulsification de 5 minutes, la distribution granulométrique est centrée sur 6µm, pour une durée de 10 minutes, elle devient centrée sur 3 µm et pour 20 minutes, sur 2 µm.

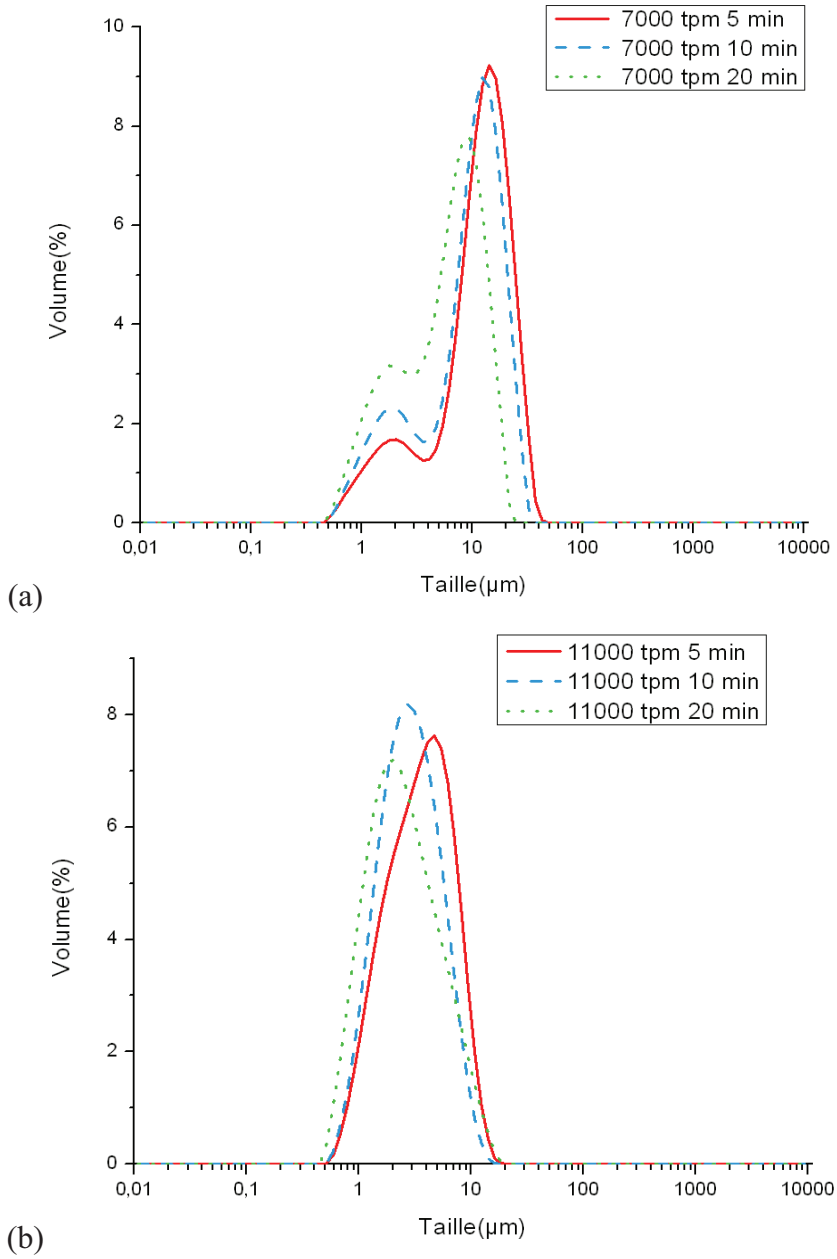


Figure 26 – Distribution granulométrique des gouttelettes d'huile créées à l'aide d'un ultraturax à (a) 7000 tpm et (b) 11000 tpm pour différentes durées d'émulsification. T°C bain = 10°C, $t_{agitation}$= 5 min, $R_{\varphi disp/\varphi cont}$ = 1/10.

Il apparaît donc que la distribution de taille ne varie pas beaucoup avec la durée d'agitation quelle que soit la vitesse.

Dans un souci de gain de temps, il est préférable d'utiliser des durées d'agitation les plus faibles possible. D'autre part, nous devons également considérer l'hydrolyse du chlorure de succinyle. Plus la durée d'agitation est longue, plus le pourcentage d'hydrolyse du chlorure de succinyle est élevé. Nous nous attendons ici à une cinétique d'hydrolyse du chlorure de

succinyle relativement rapide. En effet, la chaîne très courte du chlorure de succinyle et la faible taille des gouttelettes doivent favoriser la réaction d'hydrolyse.

Nous avons étudié la cinétique d'hydrolyse du chlorure de succinyle en mesurant le pH de la phase aqueuse (phase continue) au cours du temps. Nous avons travaillé en absence de tensioactif pour ne pas gêner la mesure du pH.

Le protocole opératoire utilisé est le suivant :

> 75 ml d'eau sont placés dans le réacteur double enveloppe dont le bain thermostaté est réglé à 10°C. 2,3442 g de chlorure de succinyle (30 mmol de fonctions COCl) sont dissout dans 15 ml d'huile de jojoba et cette solution est ajoutée dans le réacteur à t=0. L'ultraturrax est réglé sur 19 000 tpm et une électrode pH plongeant dans l'émulsion permet de mesure le pH de la phase aqueuse.
> Cette étude de cinétique est reproduite plusieurs fois et les résultats sont présentés sur la figure 27.

L'acide chlorhydrique produit lors de l'hydrolyse du chlorure de succinyle dans l'eau donne les espèces H_3O^+ et Cl^-. La valeur du pH mesurée grâce à l'électrode plongeant dans le milieu réactionnel permet de calculer la concentration des ions H_3O^+ pour un temps donné. Sachant qu'un proton provient d'une fonction chlorure d'acide, on détermine ainsi le pourcentage de fonctions COCl hydrolysées.

$$\text{Cl-CO-R'-CO-Cl} + H_2O \rightleftharpoons \text{HOOC-R'-COOH} + H_3O^+ + Cl^- \qquad (3.4)$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \qquad (3.5)$$

$$[H_3O^+] = [COCl]_{consommé} \qquad (3.6)$$

$$\%\ \text{fonctions COCl hydrolysées} = 100 * \frac{[COCl]_{consommé}}{[COCl]^0} \qquad (3.7)$$

$$[COCl]^0 = \text{Concentration en fonctions COCl initiales} = 2 * [CS] \qquad (3.8)$$

On remarque que l'hydrolyse des fonctions COCl est très rapide au cours de la première minute (le pH varie alors de 4,85 à 1,14) (Figure 27). En effet, presque 20% des fonctions COCl sont déjà hydrolysées après 1 minute. Cependant il est difficile d'envisager une durée d'émulsification inférieure à une minute. En effet, aux temps très courts d'émulsification, la distribution de taille des gouttelettes est généralement large [16]. Après la première minute, l'hydrolyse des fonctions COCl est beaucoup plus lente. Ainsi après 5 minutes, entre 20% et 23% des fonctions COCl sont hydrolysées et après 10 minutes, environ 30% des fonctions COCl sont hydrolysées.

Nous pouvons comparer ces valeurs à celles obtenues par Soto-Portas et al [17] à concentration égale en chlorure de sébacoyle (30 mmoles de COCl) dans le cas d'une émulsion de paraffine stabilisée par une solution de PVA à 1% (rapport de phase 1 :10) pour des tailles de gouttes comprises entre 100 et 200 µm. Dans ces conditions, Soto-Portas observe qu'après 5 minutes d'émulsification, 40% des fonctions COCl sont hydrolysées, ce qui est bien supérieur au pourcentage obtenu pour notre système.

Ceci peut s'expliquer par la grande différence de viscosité entre la paraffine (2,86 mPa.s) et l'huile de jojoba (33 mPa.s), cette dernière étant beaucoup plus visqueuse. La viscosité plus importante de l'huile de jojoba pourrait expliquer l'hydrolyse plus lente des fonctions COCl malgré la chaîne carbonée beaucoup plus courte du chlorure de succinyle.

Cette différence peut aussi être expliquée par la présence du tensioactif utilisé. En effet, celui-ci s'adsorbant aux interfaces, Soto-Portas a montré que sa présence favorise les échanges entre les deux phases ce qui provoque donc l'hydrolyse plus rapide du chlorure de sébacoyle.

Ainsi, après cette étude complémentaire, l'agitation à 19 000 tpm pendant 5 minutes semble être un bon compromis permettant l'obtention d'une émulsion monomodale ayant une distribution en taille assez étroite et une quantité de fonctions COCl hydrolysées acceptable d'environ 23%.

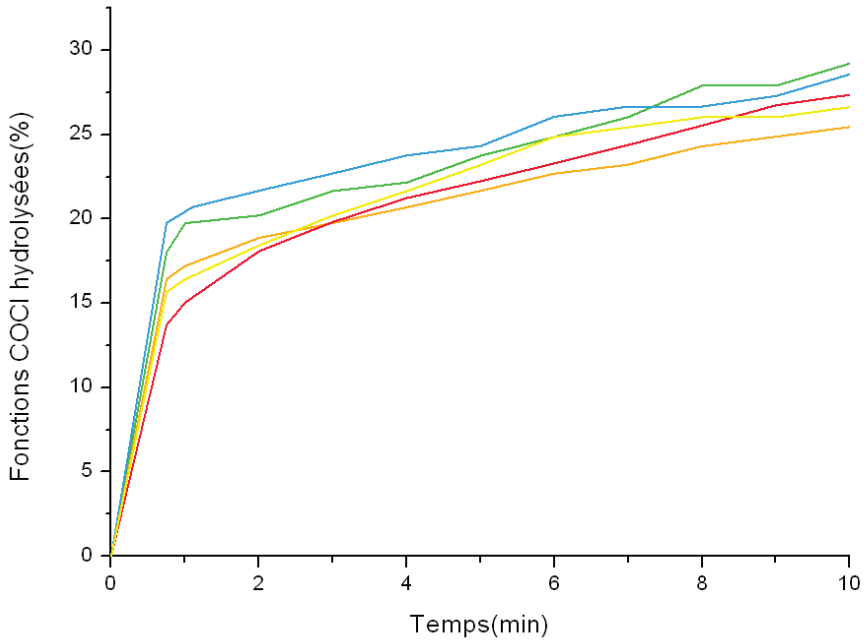


Figure 27 – Cinétique d'hydrolyse du chlorure de succinyle (reproductibilité de la cinétique) réalisée dans le réacteur double enveloppe dont la température du bain est fixée à 10°C.

I-2.5. Influence de la température.

Dans notre système, nous avons décidé d'utiliser un réacteur double enveloppe afin de contrôler la température du milieu réactionnel et de limiter au maximum la réaction d'hydrolyse du chlorure de succinyle. Ceci a été vérifié par une synthèse de microcapsules réalisée dans les mêmes conditions que précédemment mais sans bain thermostaté (figure 28). Nous observons que la distribution granulométrique de la dispersion de microcapsules est multimodale entre 0.5 et 800 µm avec des populations de taille centrée sur 2-3µm, sur 20 µm et une dernière moins importante centrée autour de 200 µm.

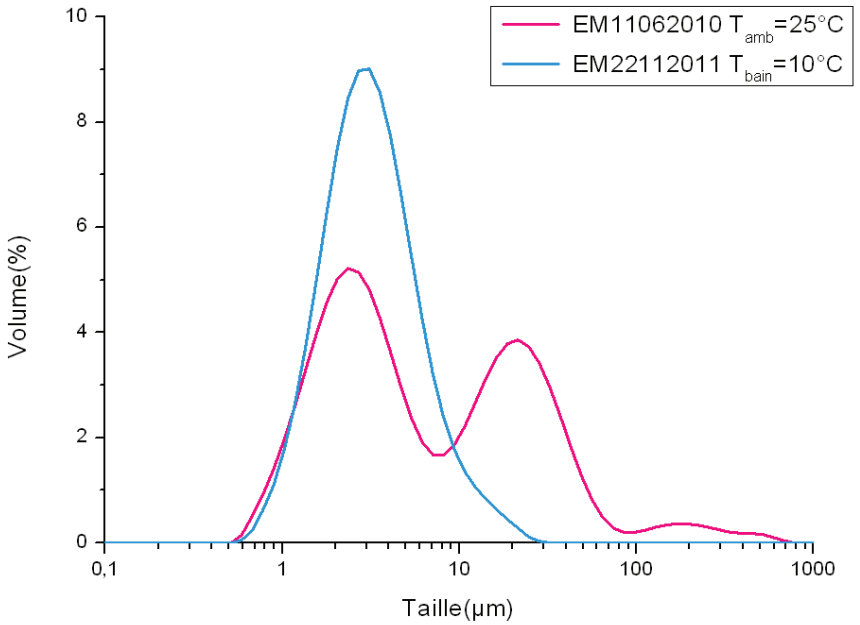


Figure 28 – Distribution granulométrique des microcapsules EM11062010 réalisées à température ambiante (T=25°C) et des microcapsules EM22112011 réalisées avec le réacteur double enveloppe et une température de bain thermostaté de 10°C.

Quand l'émulsification est réalisée avec le bain thermostaté à T=10°C, la distribution de taille des microcapsules obtenues dans les mêmes conditions expérimentales est monomodale et centrée sur 3µm. Nous avons testé la température de 5°C mais cette température est trop proche de la température de cristallisation de l'huile de jojoba (T_c = 4°C) et dans ce cas l'huile de jojoba était mal dispersée.

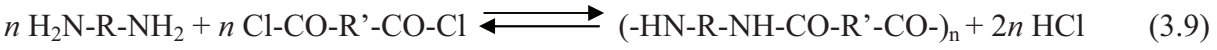
Les conditions opératoires optimales déterminées par ces différentes expériences sont une température de bain thermostaté à 10°C et une phase d'émulsification de 5 minutes réalisée à l'aide d'un ultraturrax à une vitesse d'agitation de 19 000 tpm.

I-2.6. Paramètres de formulation.

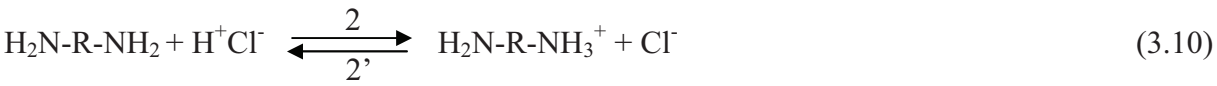
Après avoir déterminé les conditions opératoires permettant d'accéder aux tailles exigées par le cahier des charges, il est important de déterminer les paramètres de formulation permettant la formation de la membrane polyamide des microcapsules.

I-2.6.1. Concentrations et rapport molaire des monomères.

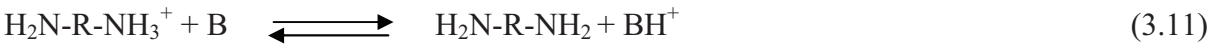
Le chlorure de succinyle étant soluble dans l'huile de jojoba et le 1,4 diaminobutane soluble dans l'eau, la polycondensation interfaciale s'effectue à l'interface entre ces deux phases. Afin de neutraliser l'acide chlorhydrique formé par la réaction de polycondensation, nous utiliserons un excès de diaminobutane (B), plutôt qu'une base organique.



$$n\ H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + n\ Cl\text{-}CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-}Cl \rightleftharpoons (\text{-}HN\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-})_n + 2n\ HCl \qquad (3.9)$$



$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + H^+Cl^- \underset{2'}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} H_2N\text{-}R\text{-}NH_3^+ + Cl^- \qquad (3.10)$$



$$H_2N\text{-}R\text{-}NH_3^+ + B \rightleftharpoons H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + BH^+ \qquad (3.11)$$

Cet excès de diaminobutane permet de conserver une partie des fonctions amine disponibles pour la réaction de polycondensation. La consommation de la diamine par la réaction de polycondensation interfaciale provoque le déplacement de la réaction 2 dans le sens 2'. Ainsi, l'existence des fonctions amines protonées ne limitent pas la formation du polymère. Ceci permet l'obtention d'un degré de polymérisation plus élevé grâce à une plus grande quantité de diamine disponible pour la réaction de polycondensation [48]. En effet, le coefficient de partage et la diffusion de la diamine sont tels qu'une faible quantité de diamine est présente en phase organique, lieu de la réaction de polycondensation. En augmentant la concentration initiale de diamine, on augmente donc la quantité de diamine présente à l'interface.

Nous avons décidé pour ce paramètre de nous appuyer sur les travaux d'optimisation réalisés par Soto-Portas pendant sa thèse [17]. Nous utiliserons donc une concentration en diaminobutane de 1 mmol/l et un rapport $[NH_2]/[COCl]$ égal à 5.

I-2.6.2. Coefficient de partage du 1,4 diaminobutane.

La croissance de la membrane polyamide qui a lieu dans la phase organique est influencée par le coefficient de partage de la diamine, par sa diffusion ainsi que par le

gonflement de la membrane [35, 38]. Le coefficient de partage est un paramètre important pour les réactions interfaciales.
Le coefficient de partage correspond au rapport entre la concentration du diaminobutane dans la phase aqueuse et la concentration du diaminobutane dans la phase organique à un instant donné. Ce n'est pas une constante d'équilibre.

$$K = \frac{[A]_{\Theta aqueuse}}{[A]_{\Theta organique}} \qquad (3.12)$$

Ainsi, plus K est faible, plus l'amine diffuse vers la phase organique, provoquant ainsi la formation d'une membrane épaisse mais poreuse. Plus K est élevé, moins la diamine diffuse vers la phase organique, plus la membrane est fine [48].

Ce coefficient de partage dépend donc fortement de la nature chimique et de la concentration du monomère, de la nature du solvant, du pH de la phase aqueuse (plus il est acide, plus la diamine reste dans la phase aqueuse), du tensioactif, de la température [33].

La détermination du coefficient de partage se fait par dosage acide-base du diaminobutane résiduel dans la phase aqueuse après un temps donné.

Le protocole opératoire suivant a été utilisé afin de déterminer la valeur du coefficient de partage du 1,4 diaminobutane pour notre système.

> 6,67 g de 1,4 diaminobutane sont solubilisés dans 75 ml d'eau et placés dans une seringue sur le pousse-seringue. 75 ml d'eau sont placés dans le réacteur double enveloppe thermostatée à 10°C. A t=0, 15 ml d'huile de jojoba sont ajoutés dans le réacteur et l'ultraturax est réglé à 19 000 tpm pendant 5 minutes. A la fin de cette phase d'émulsification, l'ultraturax est arrêté, l'agitateur à pale mis en route à 450 tpm et la diamine est ajoutée à une vitesse de 550 ml/h. Une fois toute la diamine ajoutée, l'agitation est poursuivie pendant 15 minutes. Un prélèvement est effectué et mis à centrifuger pendant 1 minute à 7500 tpm. 20 ml de la phase aqueuse sont récupérés et dosés par du HCl à 1 M.

Nous avons effectué deux essais qui sont tout à fait reproductibles et le volume équivalent est 18,6 ml (Annexe III-14).

Le coefficient de partage K est égal à 1,16. Ceci signifie qu'après les 15 minutes d'agitation, environ 8% de la quantité de diaminobutane se trouve en phase organique.

Pour avoir un comparatif, nous avons réalisé la même expérience avec de l'héxaméthylène diamine (HMDA) (8,79 g dans 75 ml d'eau), une diamine comportant une chaîne carbonée plus longue (6 carbones) que celle du 1,4 diaminobutane (4 carbones).
Le coefficient de partage de la HMDA pour notre système est de 0,65, ce qui signifie qu'après les 15 minutes d'agitation, environ 13 % de la quantité de diamine se trouve en phase organique. La chaîne carbonée de l'HMDA étant plus longue que cette du diaminobutane, elle a donc plus d'affinité avec la phase organique.

Il aurait été aussi intéressant d'étudier l'influence du tensioactif sur ce coefficient de partage. Cependant, notre tensioactif présentant 2 acidités dues à la présence de l'acide maléique, le dosage de la quantité de diamine dans la phase aqueuse devient très complexe et nous n'avons pas pu conclure (Annexe III-15).

II- Les microcapsules.

II-1. Synthèse des microcapsules en polyamide 4,4.

Le montage utilisé pour réaliser la synthèse des microcapsules est décrit en I-2.1, et par la figure 24.
Les paramètres utilisés pour la synthèse des microcapsules sont récapitulés dans le Tableau 3.

n_{DAB}	n_{CS}	[AMMVE] neutralisé	$V_{solution\ TA}$	V_{huile}	T_{bain}	$t_{émulsification}$	$v_{ultraturrax}$	$t_{réaction}$
75 mmol dans 75 ml d'eau C=1 M	15 mmol	8,5% w/w	75 ml	15 ml	10°C	5 min	19 000 tpm	15 min

Tableau 3 – Paramètres utilisés pour la synthèse des microcapsules.

Le protocole opératoire que nous utiliserons désormais pour la synthèse des microcapsules est le suivant (Pr M):

Une solution aqueuse de tensioactif est préparée : 6,38 g de tensioactif sont placés dans 75 ml d'eau et mis sous agitation magnétique à 80°C, le temps nécessaire à l'obtention d'une solution limpide. Cette solution est laissée à refroidir à température ambiante puis neutralisée avec de l'ammoniac 25-30% jusqu'à pH=7. Cette solution est placée dans le réacteur double enveloppe et le bain thermostaté est fixé à 10°C. L'agitateur à pales est mis en route à 450 tpm afin d'homogénéiser la température de la solution aqueuse de tensioactif.
6,67 g de diaminobutane sont dissout dans 75 ml d'eau distillée et la solution est placée dans la seringue du pousse-seringue.

15 ml d'huile de jojoba sont placés dans un becher. 2,35 g de chlorure de succinyle sont ajoutés dans le becher et l'agitation magnétique est mise en route. Après 1 minute d'agitation, la solution huile de jojoba/chlorure de succinyle est ajoutée à t=0 dans le réacteur double enveloppe et l'ultraturrax est mis en route à 19 000 tpm.

Au bout de 5 minutes, l'ultraturrax est stoppé et l'addition du 1,4 diaminobutane à l'aide du pousse seringue à 550 ml/h peut commencer.

Au bout d'environ 10 minutes, lorsque toute la solution de diaminobutane a été ajoutée dans le réacteur, la réaction continue pendant 15 minutes.
La valeur du pH de la dispersion en fin de réaction est de 9,7.

Les paramètres de synthèse et les conditions opératoires optimales déterminées, nous allons maintenant caractériser les microcapsules obtenues ainsi que la membrane polyamide 4,4.
Nous avons caractérisé la taille, la distribution de tailles des microcapsules ainsi que leur morphologie. Ainsi, il est possible de savoir si les choix effectués dans les différents paramètres permettent d'obtenir des microcapsules répondant au cahier des charges. D'autre part, la membrane polyamide des microcapsules est récupérée et caractérisée.

II-2. Taille et de distribution de tailles.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser la taille et la distribution de taille des microcapsules. La caractérisation par microscopie optique présente l'avantage d'être rapide et de donner une première idée de la taille des microcapsules obtenues. Cependant, afin d'avoir une vision représentative de la dispersion, il est important qu'un grand nombre de microcapsules soit analysé. Ainsi, la taille et la distribution de taille des microcapsules ont été déterminées par granulométrie à l'aide du Mastersizer 2000 de Malvern Instrument.

La mesure fondée sur la théorie de Mie et de Fraunhofer permet d'analyser en théorie des particules de diamètres compris entre 0,02 et 2000 µm. En pratique, nous avons retenu le modèle mathématique de Fraunhofer (voir fit Annexe III-2) qui permet un bon « fit » avec les résultats expérimentaux. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :
- les particules sont opaques, sphériques et ont un diamètre supérieur à celui de la longueur d'onde utilisée (laser HE-NE, $\lambda = 632,8$ nm).
- lorsque le rayon laser rencontre la particule à analyser, il est diffracté.

D'autre part, les résultats étant présentés en fonction du pourcentage en volume, il est important de noter que ces valeurs ne sont pas représentatives de la proportion en nombre des microcapsules. En effet, plus la taille des microcapsules est grande, plus l'intensité diffractée est élevée.

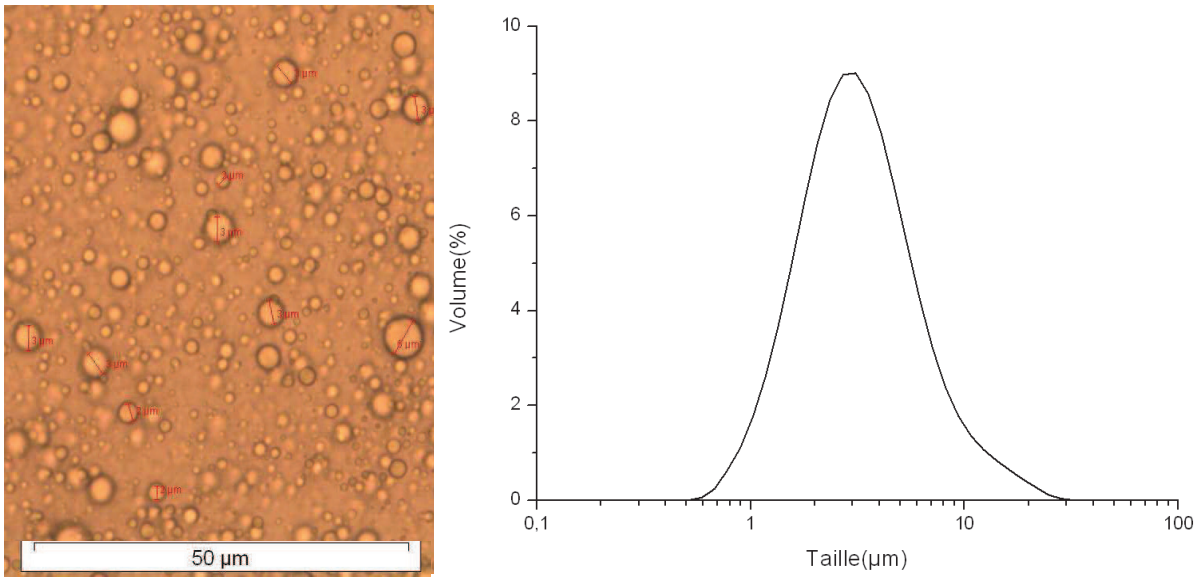


Figure 29 – Analyse microscopique et granulométrique des microcapsules EM22112011.

La figure 29 montre la distribution monomodale des microcapsules EM22112011 obtenue par granulométrie en comparaison avec ce qui est observé par microscopie optique. La microscopie optique est aussi un bon moyen de vérifier la pertinence des données obtenues par diffusion de la lumière

La courbe granulométrique montre une population de microcapsules de taille comprise entre 0,6 µm et 30µm avec une taille moyenne d'environ 3 µm. En microscopie optique, nous observons des microcapsules dont la taille varie entre 1 et 5 µm. Ce cliché ne présente aucune microcapsule de taille supérieure à 5µm. Ces résultats confirment les résultats de granulométrie. En effet, en diffusion de la lumière, la proportion de microcapsules donnant un signal pour d>10µm est très minoritaire.

La distribution de taille peut être évaluée à partir d'un paramètre donné par le logiciel : le span.

$$\text{Span}=\frac{(d(0.9)-d(0.1))}{d(0.5)} \qquad (3.1)$$

avec d(0.9) : 90% des microcapsules ont une taille se situant en dessous de d(0.9)

d(0.1) : 10% des microcapsules ont une taille inférieure à d(0.1).

d(0.5) : 50% des microcapsules ont une taille inférieure à d(0.5).

Une distribution de taille étroite est caractérisée par une faible différence entre d(0.9) et d(0.1) c'est-à-dire une valeur de span tendant vers 0. Les microcapsules EM22112011 (figure 29) ont un span égal à 1,89 et un d(0.5) de 3,05 µm.

Afin de vérifier la reproductibilité de la synthèse, nous avons reproduit la synthèse dans la même journée (figure 30) et à des dates différentes (figure 31). Les figures 30 et 31 montrent que les synthèses sont reproductibles, la seule variation (indiquée par une flèche sur la figure 30) venant d'un épaulement plus ou moins marqué pour les tailles de capsules se trouvant autour de 10µm. Cependant cette population relativement faible en volume correspond à une minorité de microcapsules, l'intensité diffractée étant d'autant plus élevée que le diamètre est élevé.

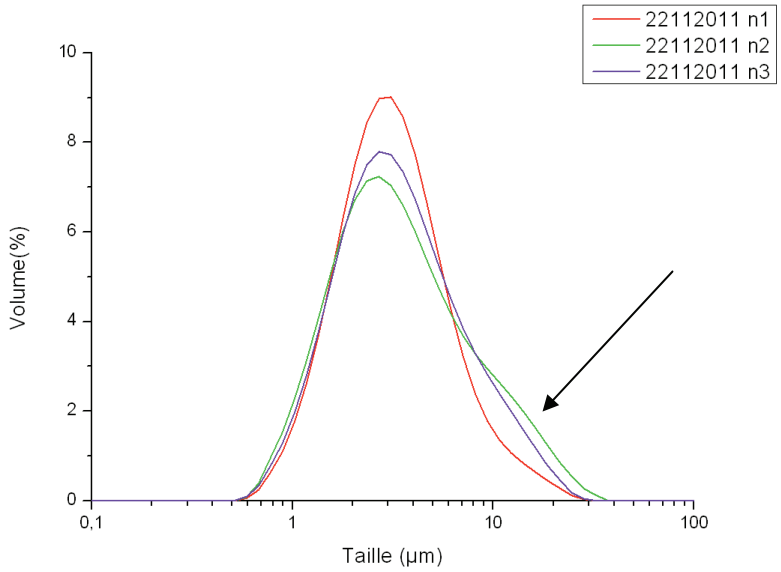


Figure 30 – Distribution granulométrique montrant la reproductibilité de 3 synthèses de microcapsules réalisées le même jour dans les mêmes conditions opératoires.

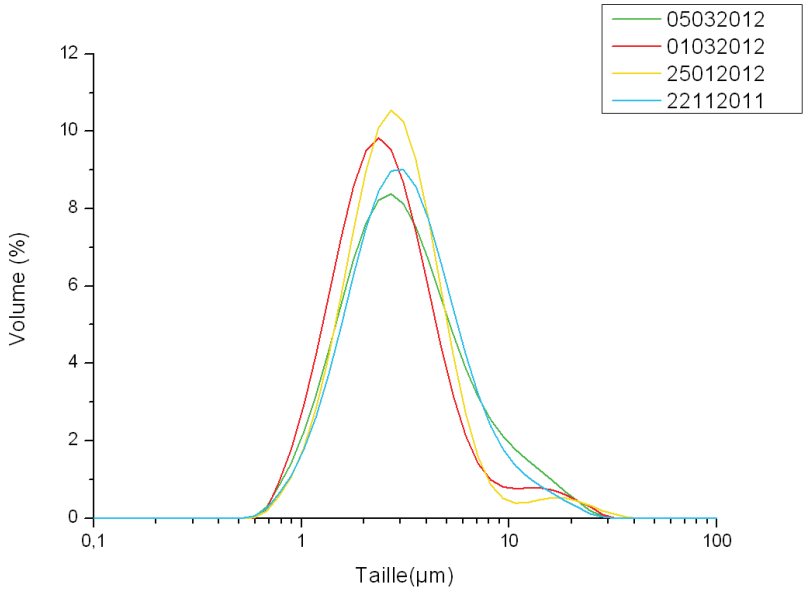


Figure 31 – Distribution granulométrique de différentes synthèses de microcapsules réalisées dans les mêmes conditions opératoires.

II-3. Morphologie

Les techniques telles que la microscopie électronique à balayage et la cryo-microscopie électronique à balayage permettent d'obtenir des informations visuelles sur la morphologie des microcapsules. La nature du polymère, sa cristallinité et son hydrophobie, influence beaucoup cette morphologie [49]. La rugosité de la surface des microcapsules est considérée comme le résultat de leur caractère cristallin [50] alors que la microstructure ou la porosité de surface des microcapsules dépend principalement de la cinétique de formation des microcapsules [36-38].

Les clichés MEB sont réalisés à l'aide d'un MEB Hitachi S800 avec une tension d'accélération des électrons de 5kV et les clichés de cryo MEB sont réalisés à l'aide du MEB FEI Quanta 250 FEG avec une plateforme cryogénique Gatan alto 1000E.

La dispersion de microcapsules E22112011 diluée 10 fois et déposée sur wafer. Une fois séchée, le dépôt est métallisé sous vide avant d'être observé.

Le cliché (a) permet d'avoir une vision globale de la distribution de taille des microcapsules. Les microcapsules sont assez homogènes en taille (autour de 3µm), ce qui correspond aux mesures granulométriques et de microscopie optique. Le cliché (b) montre certaines microcapsules (les plus blanches) libérées du tensioactif filmogène alors que certaines y sont

engluées (les plus foncées). Sur les clichés (c) et (d) nous pouvons voir que les microcapsules obtenues ont une forme plutôt sphérique et la membrane apparait lisse et sans porosité.

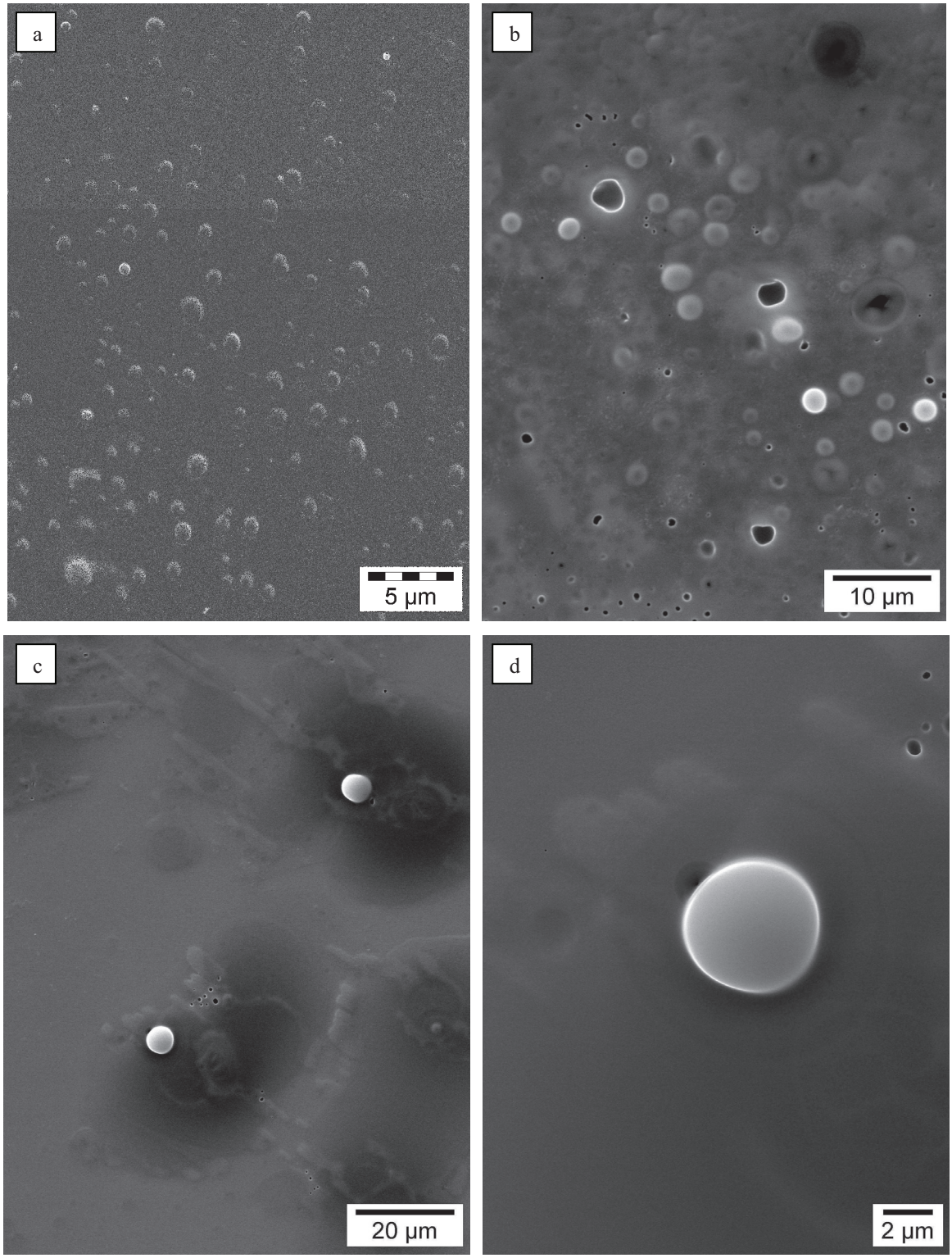


Figure 32 – Clichés MEB des microcapsules EM22112011 en solution diluée 10 fois, déposées sur wafer et métallisées.

Afin de mieux discerner la membrane et de pouvoir évaluer son épaisseur, nous avons observé la dispersion de microcapsules EM22112011 sans dilution au cryoMEB.

Une goutte de la dispersion est déposée dans le creux d'un support circulaire. Ce dernier est congelé dans l'azote pâteux puis introduit dans la chambre de pressurisation où une partie de l'échantillon congelé est arrachée à l'aide d'un scalpel. En réalisant ceci, nous espérons pouvoir casser quelques capsules afin d'observer la membrane. L'échantillon est ensuite introduit dans la chambre d'observation et placé en mode « high vacuum ».

Les clichés du cryoMEB (Figure 33) montrent de nombreuses microcapsules ainsi que de nombreuses empreintes de taille comparable à celles des microcapsules. Celles-ci proviennent des microcapsules arrachées lors de la préparation de l'échantillon. Ces microcapsules manquantes doivent être présentes sur la partie arrachée de l'échantillon. Les clichés (a) et (b) donnent un aperçu de la distribution de taille des microcapsules. Les plus grosses ont un diamètre d'environ 5 µm. Ces observations sont donc en accord avec les mesures réalisées en diffraction de la lumière et en microscopie optique. Les clichés (c) à (f) permettent de discerner la membrane des capsules du cœur correspondant à l'huile de jojoba cristallisée et de confirmer la structure core/shell des microcapsules. Il semble également que la membrane ne présente pas de porosité interne. Ceci peut être expliqué par le mécanisme de formation de la membrane. En effet, en premier lieu, les molécules de diamine diffusent vers l'interface et y rencontrent une forte concentration de chlorure de succinyle. La membrane primaire ainsi formée, constituant la couche au contact de la phase aqueuse, est donc généralement assez fine et dense [36-38, 51-53].

Grâce aux clichés (e) et (f), nous pouvons estimer grossièrement l'épaisseur de la membrane à environ 0,35 µm.

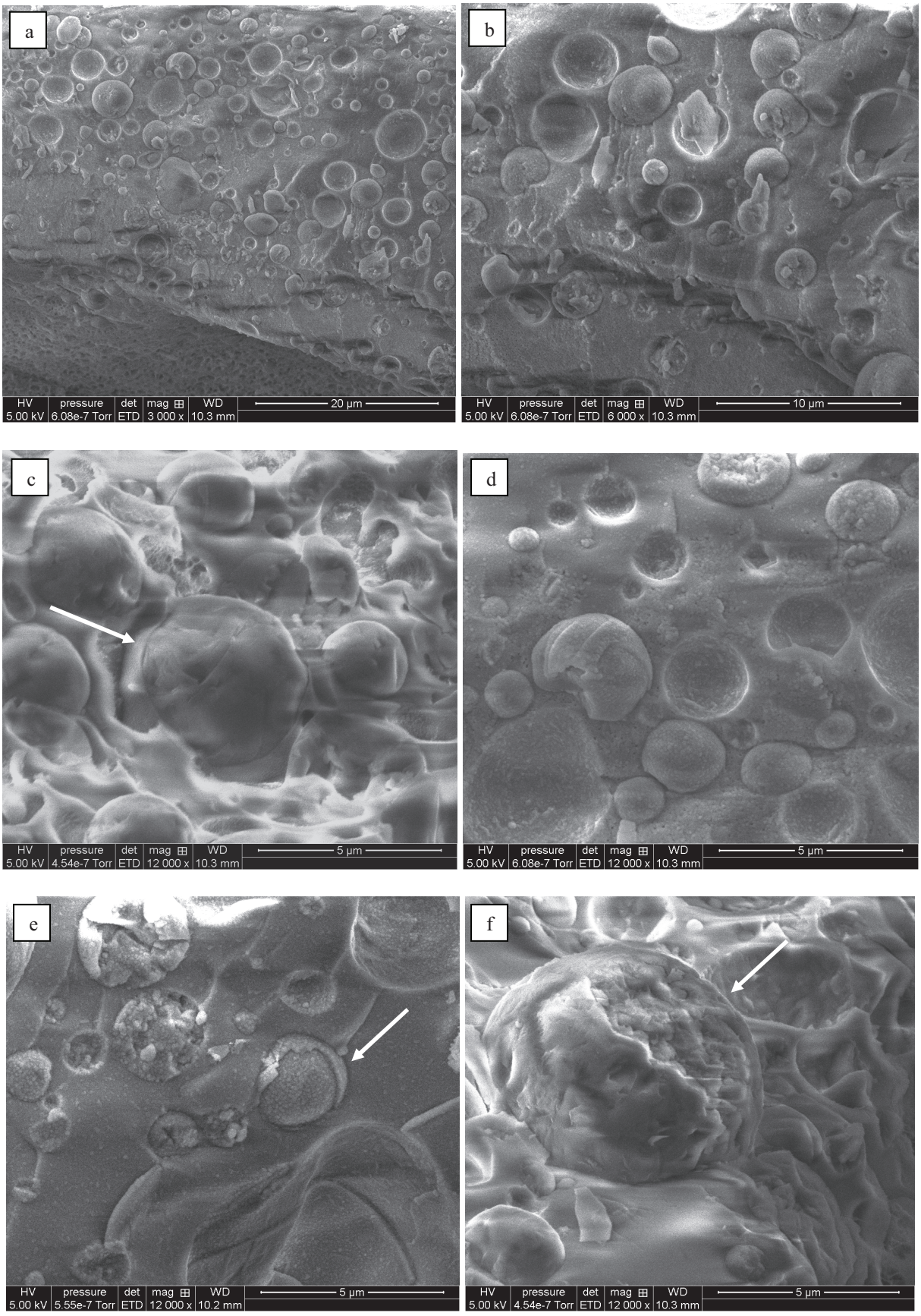


Figure 33 – Clichés CryoMEB de la dispersion des microcapsules EM22112011 pure congelée à l'azote pâteux.

II-4. Stabilité des microcapsules dans le temps.

Le suivi de la taille et de la morphologie des dispersions de microcapsules dans le temps permet d'évaluer leur stabilité dans le temps et de comprendre et éviter les phénomènes d'instabilité pouvant avoir lieu (porosité, érosion, dégradation ou fracture de la membrane, coalescence, floculation des microcapsules….).
La stabilité des microcapsules en suspension dans leur milieu réactionnel est un paramètre important pour les applications visées. En effet, les microcapsules peuvent ne pas être déposées sur textile immédiatement après leur synthèse. Il est donc nécessaire de vérifier notamment qu'elles ne floculent pas et qu'elles ne se dégradent pas au stockage.

Après leur synthèse, les microcapsules sont placées dans des flacons en verre conservés à température ambiante, température à laquelle sont généralement stockés les échantillons dans l'industrie. Environ toutes les semaines pendant 8 mois, un prélèvement est effectué afin de mesurer, par diffraction de la lumière, l'évolution de la dispersion en taille et en distribution de taille en fonction du temps.

II-4.1. Analyses de taille et de distribution de tailles.

La figure 34 présente les courbes granulométriques de EM22112011 à différentes dates. On remarque que la distribution de tailles évolue peu au cours du temps. Après 100 jours de stockage, on observe l'apparition d'une population centrée sur environ 100 µm. Cependant cette population n'apparaît plus pour un vieillissement de 230 jours, ce qui laisse penser à un artéfact probablement dû à la présence de bulles d'air lors de la mesure. On peut tout de même observer que la population sous la courbe présente autour de 10 µm au jour J augmente légèrement avec le temps de stockage.

La dispersion de microcapsule est donc stable sur une durée minimale d'environ 8 mois.

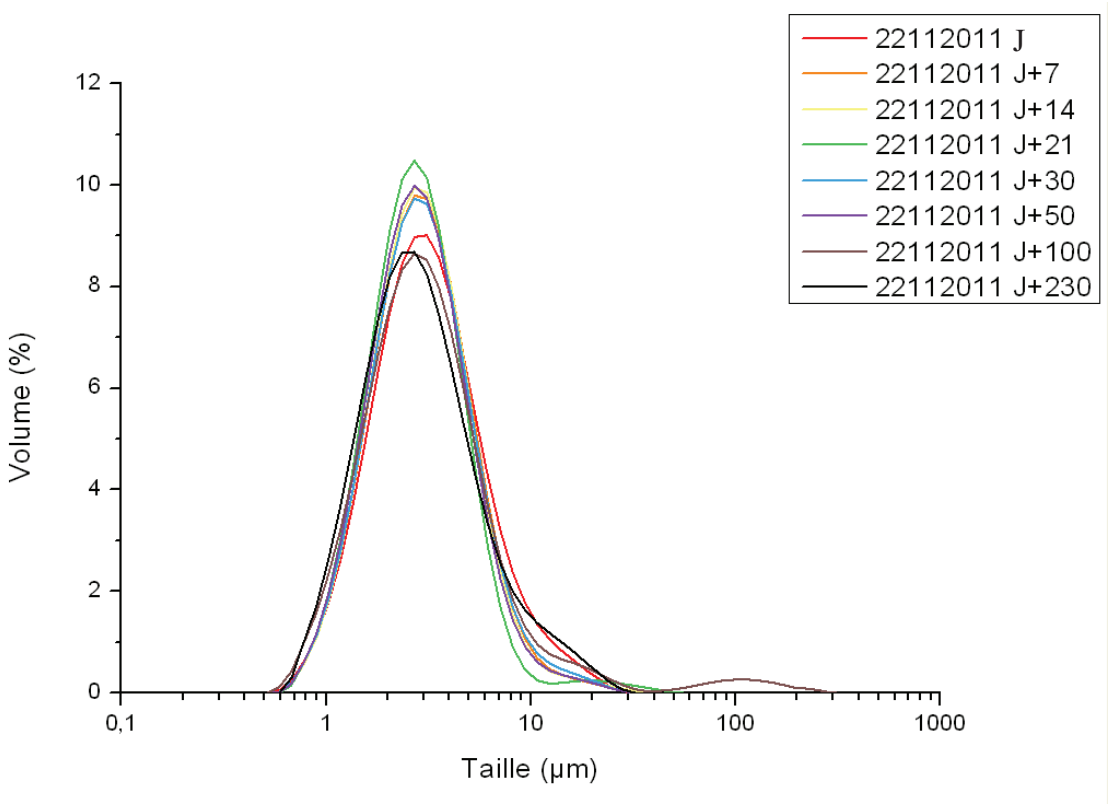


Figure 34 – Distribution granulométrique de la dispersion de microcapsules EM22112011 à différents temps de stockage.

II-4.2. Morphologie

La dispersion de microcapsules EM17032011 est aussi observée au MEB après 15 mois de vieillissement à température ambiante. Ainsi, on peut voir qu'après 15 mois de stockage en dispersion, les microcapsules sont encore présentes dans la dispersion mais certaines sont moins sphériques. Ce changement de forme est certainement dû à un phénomène de coalescence. Ceci est particulièrement visible sur les clichés (b) et (c). Sur le cliché (b), deux microcapsules sont proches l'une de l'autre et sont déformées. Ce type de déformation est caractéristique des étapes du processus de coalescence (Figure 35). Sur le cliché (c), on peut observer plusieurs objets de forme oblongue correspondant à la dernière étape du processus de coalescence

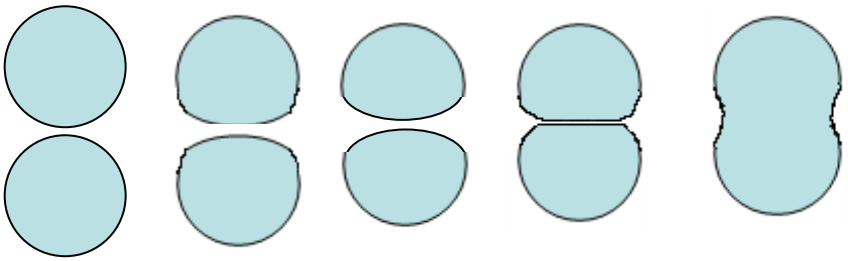


Figure 35 – Représentation schématique de la coalescence des microcapsules lors de leur vieillissement.

Au cours du processus de coalescence, les microcapsules se déforment. Pour que la déformation ait lieu, il faut donc que les membranes soient déformables donc que le polymère la constituant soit assez souple. La membrane est probablement gonflée par l'eau. En effet, les polyamides absorbent environ 10% de leur poids en eau dans l'air. Lorsqu'ils sont en contact permanent avec une phase aqueuse environnante, ce pourcentage peut atteindre des valeurs bien plus importantes. La conséquence majeure d'absorption d'eau par le polyamide est une plastification de ce dernier, ce qui lui donne la souplesse nécessaire aux déformations observées [54].

D'autre part, les liaisons hydrogènes susceptibles de se former entre membranes lors du rapprochement des microcapsules favorisent leur coalescence.

Ce phénomène de coalescence observé en MEB pourrait expliquer l'augmentation de la population de microcapsules autour de 10µm au cours du temps, observée sur les courbes granulométriques (Figure 34). Par ailleurs, la présence des objets non sphériques résultant de la coalescence doit entrainer une erreur sur l'analyse de taille par diffraction de la lumière puisqu'une des hypothèses de la théorie de Mie est la sphéricité.

Le phénomène de coalescence provient d'une déstabilisation du système possiblement causée par le vieillissement du tensioactif. En effet, les fonctions anhydride maléique peuvent sur le long terme être hydrolysées entrainant la modification de l'efficacité du tensioactif à stabiliser.

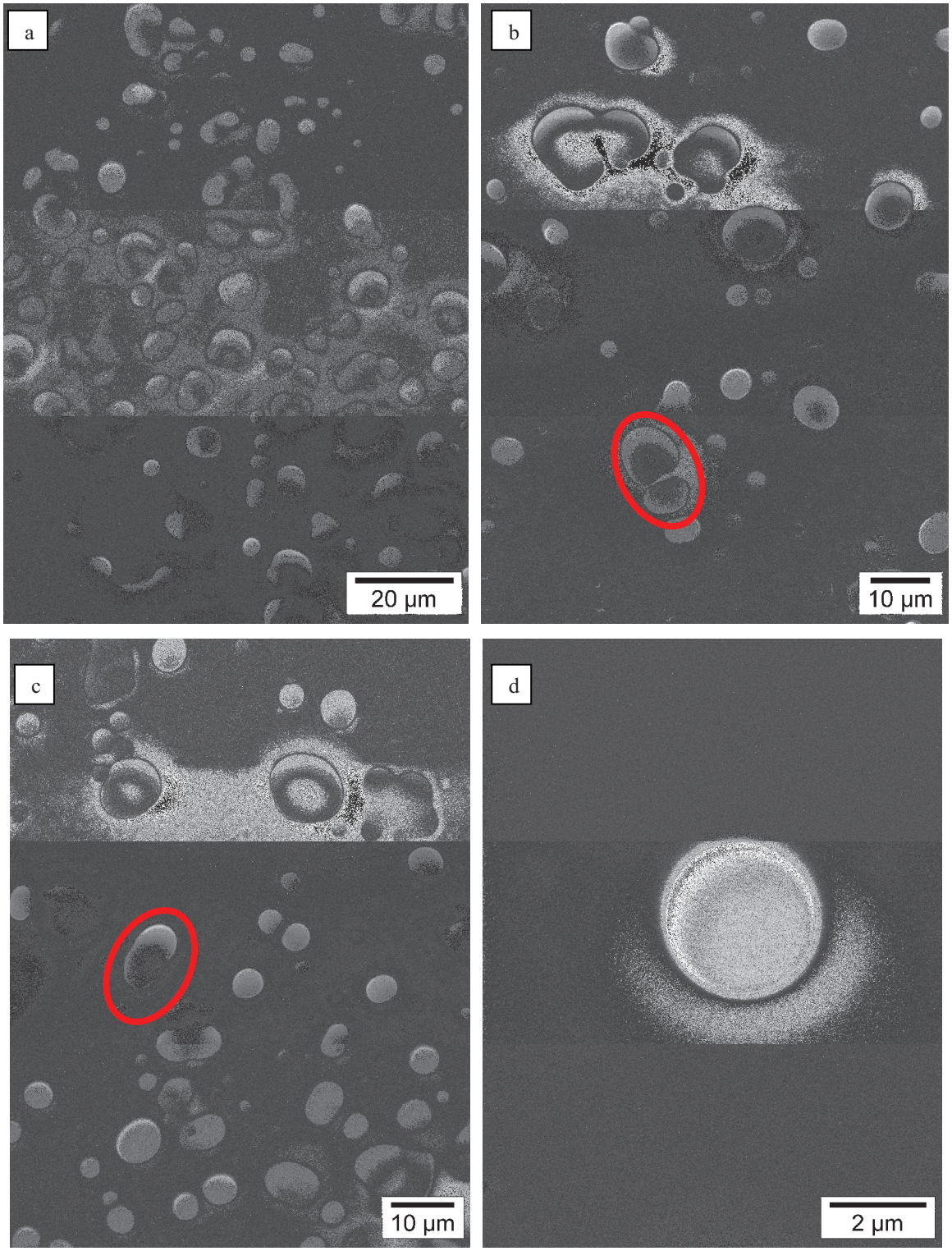


Figure 36 – Clichés MEB de la dispersion de microcapsules EM17032011 après 15 mois de stockage à température ambiante.

III- Structure chimique de la membrane des microcapsules.

Le polyamide 4, 4 constituant la membrane des microcapsules n'ayant jamais été étudié, il est intéressant de caractériser cette membrane afin de déterminer sa structure chimique.
Afin de récupérer cette membrane, les microcapsules sont lyophilisées, lavées au cyclohexane (lavage dans 20 ml de cyclohexane sous agitation pendant 10 mins/centrifugation à 9500 tpm pendant 10 mins) afin d'éliminer l'huile de jojoba, puis séchées. Dans certains cas, les microcapsules sont lavées à l'eau après lyophilisation (3 lavages dans 20 ml d'eau distillée sous agitation pendant 10 mins/centrifugation à 9500 tpm pendant 10 mins) afin d'éliminer les monomères résiduels et une partie du tensioactif.

III-1. Caractérisation IR de la membrane des microcapsules.

Les polyamides sont connus pour être très difficiles à solubiliser à cause des liaisons hydrogènes. Or, la majorité des techniques de caractérisations chimiques sont réalisées en milieu liquide nécessitant donc la solubilisation du polyamide dans un solvant organique. La spectroscopie infra-rouge peut être réalisée en milieu solide, c'est donc une technique intéressante et plus facile à mettre en œuvre pour les microcapsules.

La membrane des microcapsules lavée à l'eau puis au cyclohexane est ensuite séchée sous vide (10 jours à 80°C) est analysée en dispersion dans des pastilles KBr sur le spectromètre FTIR Thermo-Scientific Nicolet iS10.
Bien que l'échantillon ait été séché pendant 10 jours à 80°C dans une étuve à vide, la résolution spectrale n'est pas bonne en raison des bandes d'absorption de l'eau. La membrane semble donc très rapidement reprendre de l'eau, vraisemblablement à cause des nombreuses fonctions amides portées par la chaîne macromoléculaire.

Malgré la présence des bandes d'absorption de l'eau, nous pouvons observer la présence des pics caractéristiques des fonctions amides à 1645 cm^{-1} (C=O stretching), à 1542 cm^{-1} (C-N stretching et N-H bending) et autour de 700 cm^{-1} (OCN bending) [55].
Par ailleurs, les pics à 587 cm^{-1}, 719 cm^{-1} (=C-H bending des fonctions alcène), 1172 cm^{-1} (C-O streching de la fonction ester), 1739 cm^{-1} (C=O streching de la fonction ester), 2052 cm^{-1},

2921 cm^{-1} et 3327 cm^{-1} (=C-H streching des fonctions alcène) montrent la présence résiduelle d'huile de jojoba dans la membrane.

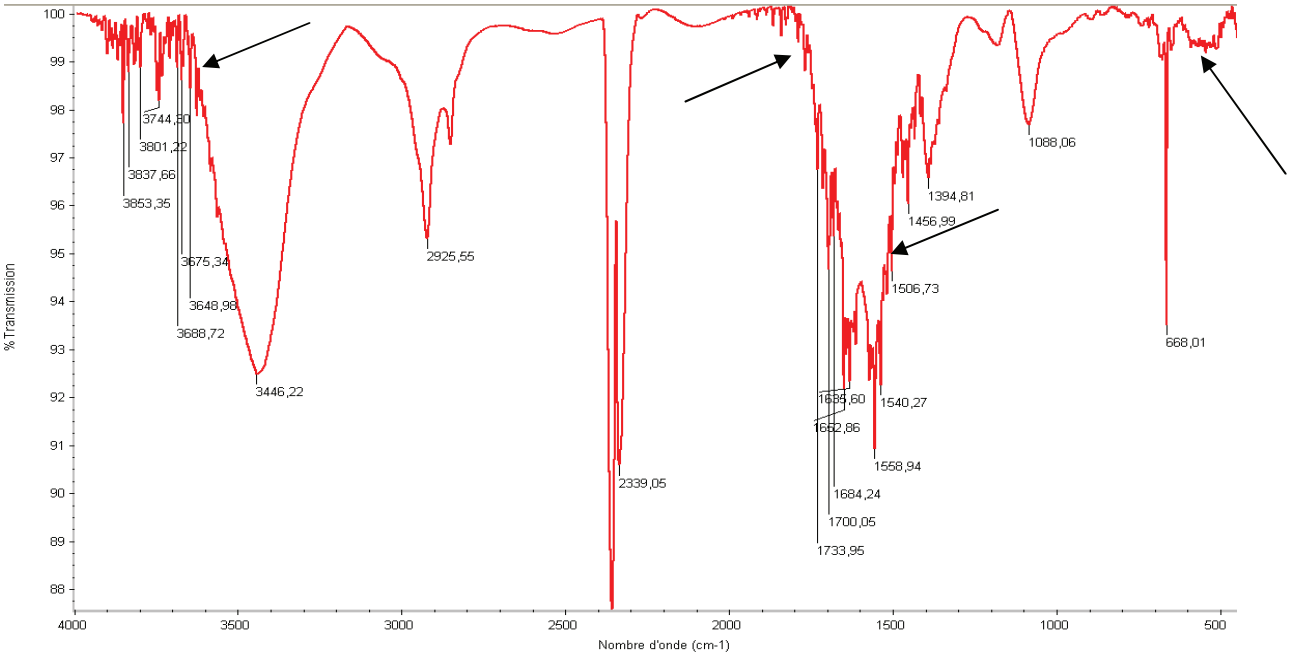


Figure 37 – Spectre IRTF de la membrane polyamide 4,4 des microcapsules EM22112011, lavée à l'eau, au cyclohexane et séchées sous vide à 80°C pendant 10 jours.

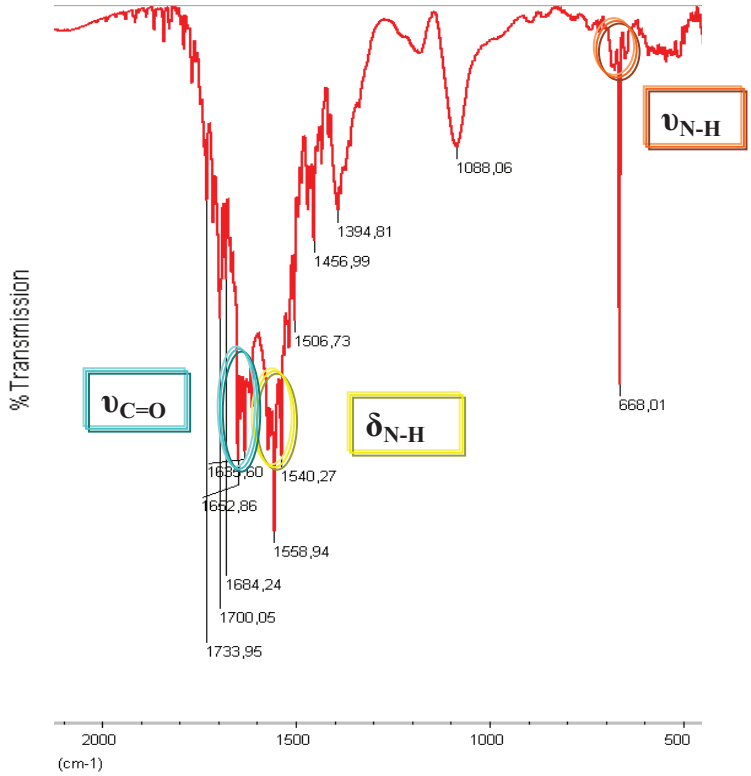


Figure 38 – Zoom d'une partie du spectre IRTF de la membrane polyamide 4,4 des microcapsules, lavée à l'eau, au cyclohexane et séchées sous vide à 80°C pendant 10 jours.

III-2. Caractérisations RMN et MALDI-TOF de la membrane des microcapsules.

Les spectres RMN ^{13}C sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker ADVANCE III 400MHz en utilisant les sondes $BBFO^{+}$ 5mm et BBO 10 mm à 300 K. Le solvant permettant de solubiliser la membrane des microcapsules non lavées est le 1, 1, 1, 3, 3, 3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP). Ce solvant deutéré étant très cher, nous avons utilisé des tubes coaxiaux avec un insert contenant du D_2O pour les réglages du spectromètre.
Une goutte de chloroforme (δ=79,91 ppm) est ajoutée au mélange pour permettre la solubilisation complète de la membrane des microcapsules.

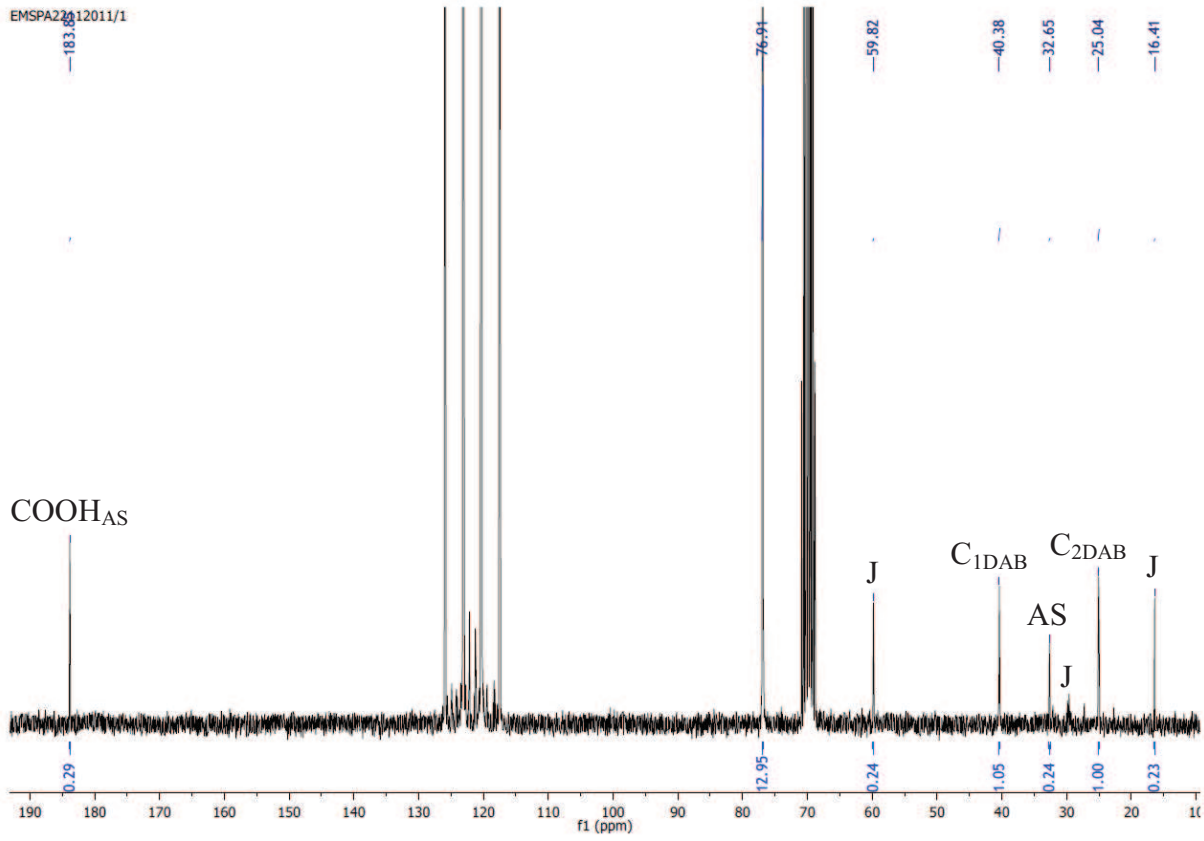


Figure 39 –RMN ^{13}C de la membrane des microcapsules EM22112011 lyophilisées puis lavées au cyclohexane solubilisée dans HFIP. Tube coaxial D_2O, υ_0= 400 MHz, T=300K.

Les résonances observées sur ce spectre sont principalement attribuées aux monomères résiduels et à un reste d'huile de jojoba. Les résonances du polyamide de la membrane sont trop faibles pour être observées.

δ (ppm)	Intensité	Attribution
16,41	0,23	Huile jojoba (J)
25,04	1,00	C_2 DAB
30,72	-	Huile jojoba
32,65	0,24	Acide succinique (AS)
40,38	1,05	C_1 DAB
59,82	0,24	Huile jojoba
183,83	0,29	COOH acide succinique

Tableau 4 – Déplacements chimiques et intensités des résonances RMN ^{13}C des microcapsules EM22112011 lyophilisées puis lavées au cyclohexane solubilisée dans HFIP (spectre calibré avec $TSPD_4$).

Au vu de ces résultats semblables à ceux du modèle PAintNL, nous avons lavé la membrane à l'eau distillée (même procédé de lavage que pour PAint) puis au cyclohexane. Une fois sèchée, la membrane n'est alors plus soluble dans HFIP. Nous avons donc testé d'autres solvants généralement utilisés pour la solubilisation de polyamide: le diméthylsulfoxide, le diméthylformamide, l'acide trifluoroacétique, l'anhydride trifluoroacétique, le m-crésol et un mélange diméthylacétamide/chlorure de lithium (habituellement utilisé pour solubiliser la cellulose) [56-58]. Aucun de ces solvants ne permet la solubilisation de la membrane des microcapsules lavée. Or, nous avons vu dans le cas du PAint que seuls les lavages à l'eau permettaient l'observation des résonances du polyamide 4, 4 constitutif de la membrane.

Nous avons tout de même essayé de caractériser la membrane des microcapsules EM22112011 lyophilisées puis lavées au cyclohexane au MALDI-TOF dans les mêmes conditions que précédemment (matrice dithranol, solvant HFIP, polarité positive avec une tension d'accélération de 20 000 V) (Annexe III-5).
Nous n'observons sur le spectre MALDI que les pics de la matrice dithranol. Il semble donc que la présence des monomères résiduels et du tensioactif AMMVE empêche la désorption de la membrane polyamide.

Ces deux techniques de caractérisation n'étant pas adaptées à notre système non lavé, nous avons essayé d'analyser la membrane des microcapsules solubilisée dans HFIP par SEC.

III-3. Caractérisation SEC de la membrane des microcapsules.

Ayant caractérisé, dans la première partie du chapitre II, les modèles oligomères, il nous a semblé intéressant de caractériser la membrane des microcapsules et de comparer les temps de rétention obtenus pour ces différents échantillons, pour obtenir des informations sur la structure chimique de la membrane polyamide des microcapsules.

Cette caractérisation a été réalisée sur le même appareil et dans les mêmes conditions que pour les modèles (cf chapitre 2).

La membrane des microcapsules lyophilisée et lavée au cyclohexane a été solubilisée dans HFIP (environ 15 mg d'échantillon pour 2,5 ml) et injectés en chromatographie d'exclusion stérique (figure 40, tableau 5).
Nous n'avons pas pu déterminer les masses molaires des modèles oligomères et des microcapsules car la courbe d'étalonnage (calibration réalisée avec du PMMA de masse molaire minimale égale à 800 g/mol) n'était pas dans la gamme de masse de nos échantillons (228,2 à 458,2 g/mol). Cependant, en nous basant sur les temps de rétention, nous pouvons observer que la membrane des microcapsules a environ le même temps de rétention que le modèle oligomère DP_5COOH, ceci signifierait que les oligomères constituant la membrane sont en moyenne des oligomères ayant 2 motifs de répétition (n=2, $\overline{DP_5}$).

La membrane polymère semble donc être constituée d'oligomères de faibles masses molaires, ce qui correspond à ce que nous envisagions étant donné la présence du chlorure de succinyle facilement hydrolysable. Ceci confirme également l'observation réalisée pour le modèle PAintNL dans le chapitre 2 : le MALDI-TOF montre pour ce modèle la présence d'une forte majorité d'oligomère DP_5.

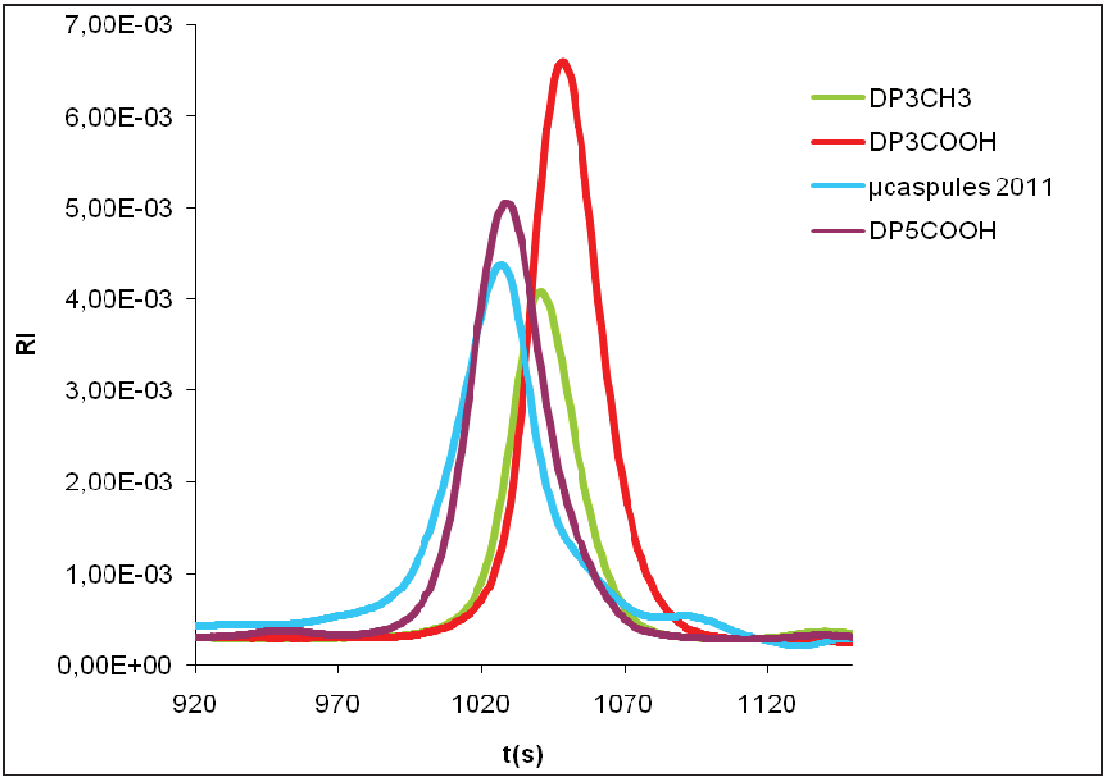


Figure 40 – Chromatogrammes SEC des modèles oligomères et des microcapsules non lavées dans HFIP.

Modèle oligomère	DP_3CH_3	DP_3COOH	DP_5COOH	µcapsules 2011
Masse molaire théorique	228,2 g/mol	288,1 g/mol	458,2 g/mol	Indéterminée
Temps de rétention pour RI_{max}(s)	1041	1054	1035	1033

Tableau 5 – Temps de rétention des modèles oligomères et des microcapsules.

Il apparaît par RMN et MALDI-TOF que la caractérisation des microcapsules est très difficile. La spectroscopie FTIR a permis de confirmer la présence de fonctions amide dans la membrane des microcapsules. La SEC a montré que le $\overline{DP_n}$ du PA 4, 4 est relativement faible ($\overline{DP_n} = 5$).

III-4. Propriétés thermiques (DSC, ATG).

L'objectif de cette étude est d'évaluer le comportement thermique de la membrane des microcapsules.

L'analyse thermogravimétrique des membranes des microcapsules est réalisée sur la TGA Q500 de TA Instrument sous hélium. Les microcapsules lyophilisées et lavées au cyclohexane pour éliminer l'huile de jojoba sont soumises à une rampe de 10°C par minute de 25°C à 800°C.

Nous avons réalisé l'analyse thermogravimétrique sur 3 échantillons EM22112011 provenant de trois synthèses différentes effectuées le même jour afin d'évaluer la reproductibilité du comportement thermique des membranes des microcapsules.
Le comportement thermique des trois échantillons est comparable. Nous observons 6 points d'inflexions à 84°C, 140°C, 192°C, 253°C, 392°C, 454°C. Ainsi, on observe des pertes de masses d'environ 25% avant 200°C. Ces pertes correspondent à une perte d'eau résiduelle (jusqu'à 100°C) et à la perte de l'eau liée (jusqu'à 200°C). On observe ensuite une autre perte de masse assez importante allant de 200°C à presque 350°C. Cette perte correspond à la dégradation des oligoamides de la membrane [47, 59] et peut aussi inclure (changement de pente vers 300°C) la dégradation du tensioactif qui survient entre 300 et 350°C (figure 22) et celle de l'huile de jojoba qui survient entre 325 et 400°C (Annexe III-8). La perte de masse comprise entre 350°C et 500°C correspond également à la dégradation du tensioactif.

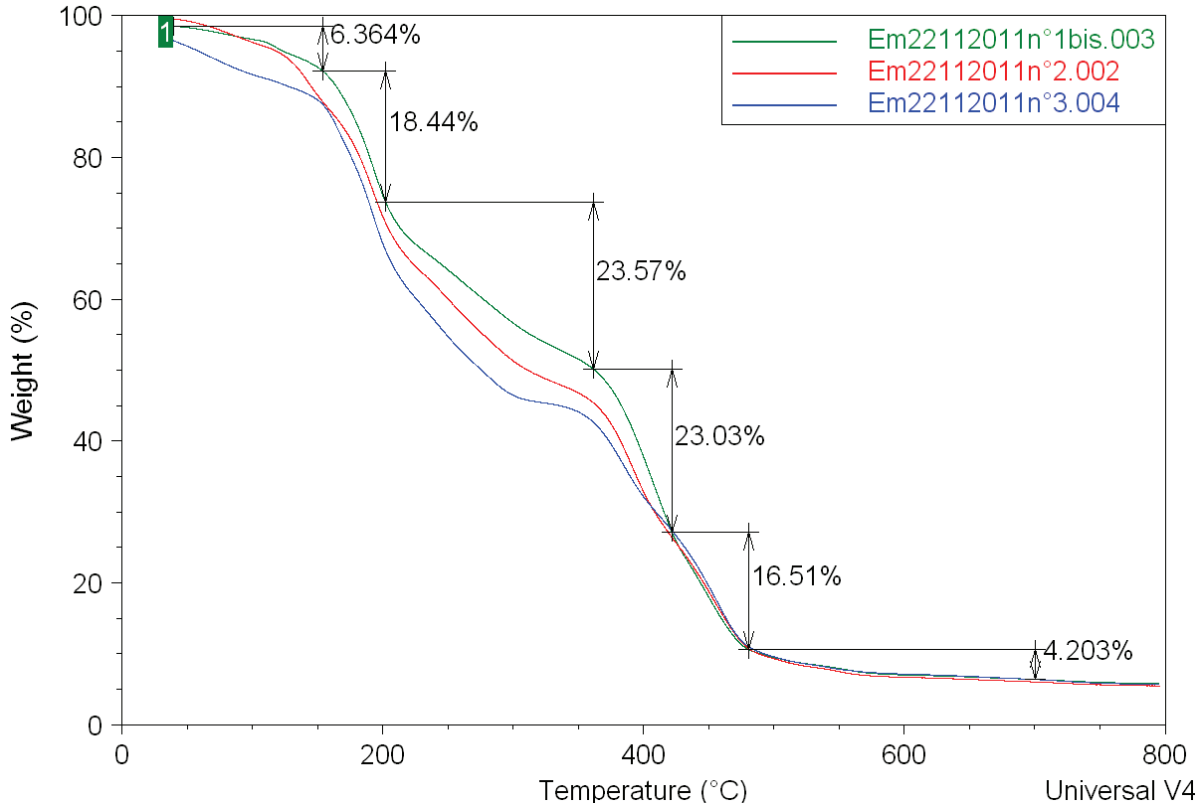


Figure 41 – Thermogramme ATG de la membrane des microcapsules EM22112011 lyophilisées, lavées au cyclohexane et séchées à l'air libre.

L'analyse de calorimétrie différentielle à balayage des membranes des microcapsules est réalisée sur la DSC Q200 de TA Instrument avec des capsules scellées.

Le traitement thermique subi par les échantillons est le suivant :

Premier passage :

- chauffe de 30°C jusqu'à 150°C à 10°C/min
- maintien pendant 1 minute à 150°C
- refroidissement de 150°C à -50°C à 20°C/min
- maintien pendant 1 minute à -50°C

Deuxième passage :

- chauffe de -50°C à 250°C à 10°C/min
- maintien pendant 1 minute à 250°C
- refroidissement de 250°C à -50°C à 20°C/min

Troisième passage :

- chauffe de -50°C à 250°C à 10°C/min

Les thermogrammes des trois lots de microcapsules EM22112011 lyophilisées puis lavées uniquement au cyclohexane (Figure 42) montrent un comportement assez différent les uns des autres. En effet, entre 120°C et 250°C, différents pics sont observés mais le seul pic présent sur tous les thermogrammes est le pic endothermique vers 200°C. Nous pouvons observer d'autre part qu'aucun de ces pics endothermiques n'est observé lors de la seconde montée en température.

Cependant, ces échantillons n'ayant pas été lavés à l'eau, il reste donc des monomères résiduels et du tensioactif. Malgré les lavages au cyclohexane, nous observons toujours la présence de l'huile de jojoba par les pics de cristallisation et de fusion autour de 10°C. Nous avons donc procédé au lavage des microcapsules EM25012012 lyophilisées (3 lavages dans 20 ml d'eau distillée/centrifugation à 9500 tpm pendant 10 min puis 2 lavages avec 10 ml de cyclohexane/centrifugation 9500 tpm pendant 10 min) et répété l'analyse DSC dans les mêmes conditions.

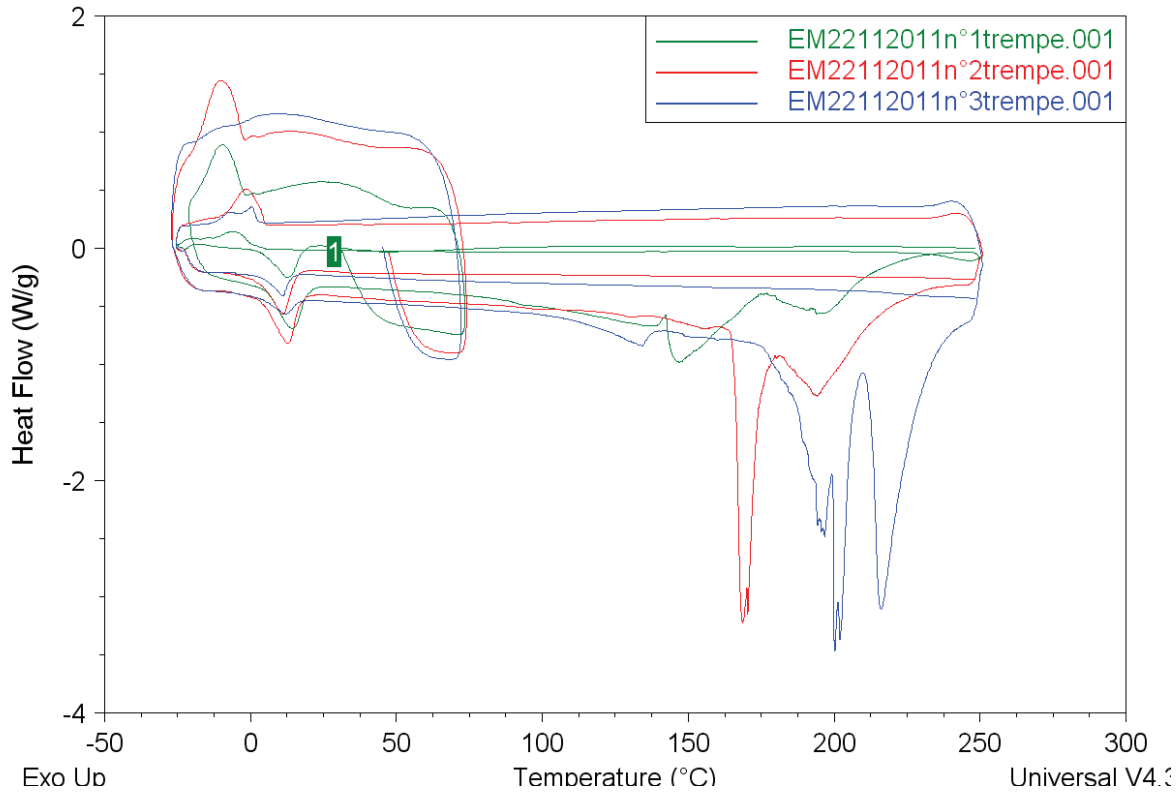


Figure 42 – Thermogramme DSC des 3 synthèses de microcapsules EM22112011 lyophilisées, lavées au cyclohexane et séchées à l'air libre.

La figure 43 montre un thermogramme DSC bien plus propre que les précédents. Nous observons cependant les pics endo et exothermiques autour de 10°C correspondent à la fusion et à la cristallisation de l'huile de jojoba non éliminée par le lavage au cyclohexane.

Grâce à l'enthalpie du pic de fusion de l'huile de jojoba calculée sur le thermogramme (aire sous le pic de fusion= 0,025 joules) et connaissant l'enthalpie de fusion de l'huile de jojoba (ΔH_f = 95,37 J/g, cf annexes), nous avons déterminé la proportion d'huile de jojoba restant dans l'échantillon soit 2,5% massique.

Le premier passage allant jusqu'à 150°C présente un pic endothermique autour de 80°C correspondant probablement à la vaporisation du cyclohexane restant. Lors de la première montée allant jusqu'à 250°C, on observe un pic endothermique autour de 200°C qui n'est plus observé lors de la seconde montée en température. Ce pic correspond donc probablement à la dégradation des différents oligomères polyamide constituant la membrane [59]. La largeur du pic confirmerait la présence d'un mélange de plusieurs oligomères de tailles différentes.

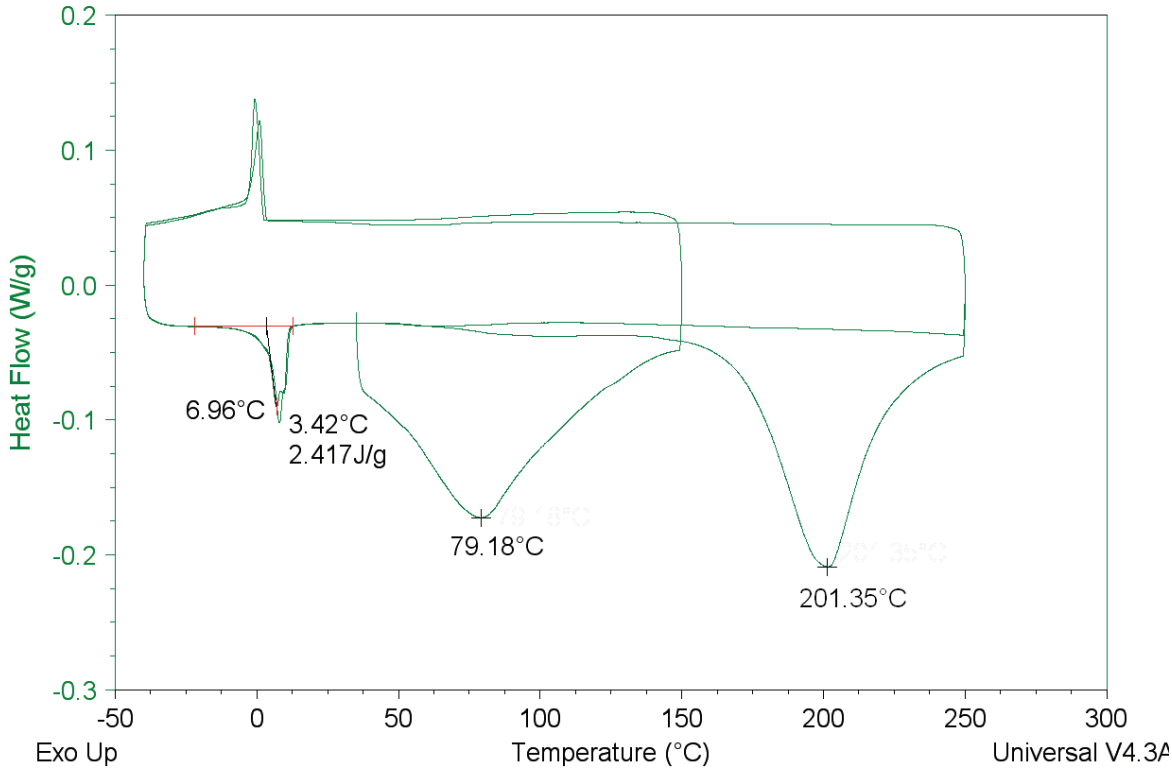


Figure 43 – Thermogramme DSC des microcapsules EM25012012 lavées à l'eau et au cyclohexane et séchées à l'air libre (m=10 mg).

IV- Ouverture : Synthèses de microcapsules 100% biosourcées.

Après cette première étude concernant la synthèse de microcapsules biosourcées en utilisant le tensioactif AMMVE, tensioactif assez complexe à cause de son comportement dépendant du pH et très difficile à éliminer au lavage, nous avons voulu tester la faisabilité d'un système 100% biosourcé en remplaçant ce tensioactif AMMVE par un tensioactif ou mélange de tensioactifs biosourcés.

IV-1. Tensioactif biosourcé.

Etant donné l'étude réalisée précédemment, nous savons que la HLB requise par l'huile de jojoba est égale à 10. Nous avons donc cherché parmi les tensioactifs biosourcés disponibles lesquels pourraient être utilisés.

Nous nous sommes intéressés au Span 60 (sorbitane mono stéarate HLB=4,7), au Span 80 (sorbitane mono oléate HLB=4,3) et au SP70 (stéarate de sucrose, sisterna, HLB=15).

Le SP70 provient de la transformation du sucrose alors que les Span 80 et Span 60 proviennent de la transformation du sorbitol (produit majeur de la photosynthèse).

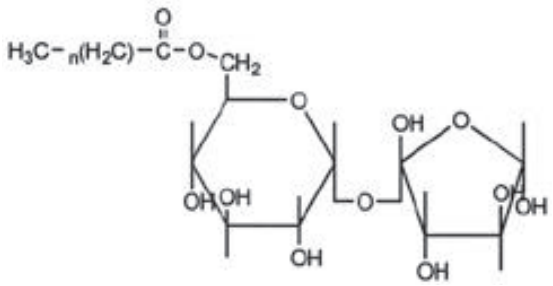


Figure 44 – Structure chimique du SP70 (n= 16). HLB =15.

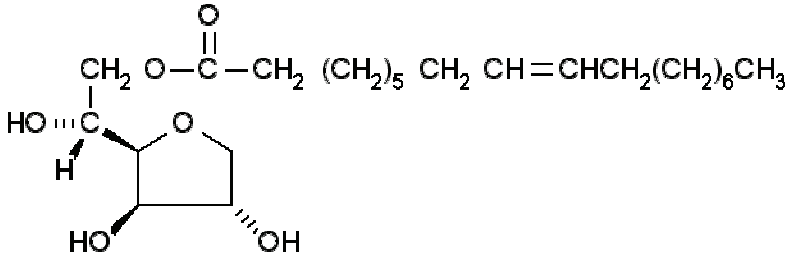


Figure 45 – Structure chimique du Span 80. HLB = 4,3.

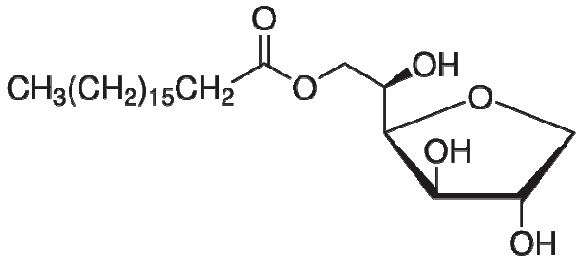


Figure 46 – Structure chimique du Span 60. HLB = 4,7.

Afin d'obtenir la stabilité optimale de l'émulsion eau/huile de jojoba, un mélange de tensioactifs est réalisé afin d'obtenir une HLB égale à 10.

- SP70/Span 60 en proportion 61 : 39 % massique
- SP70/Span 80 en proportion 63 : 37 % massique

Il est important de noter que les mélanges de tensioactifs sont souvent moins efficaces que les tensioactifs utilisés seuls. D'autre part, grâce à leur taille et à leur adsorption plus forte aux interfaces, les tensioactifs macromoléculaires stabilisent mieux les émulsions que les petites molécules de tensioactif [60, 61].

Les émulsions ont été préparées selon le protocole Pr E mais en utilisant cette fois ci l'ultraturrax à 19 000 tpm pendant 5 minutes. Elles ont ensuite été analysées à l'aide du Turbiscan MA2000.

Nous pouvons observer en comparant les deux mélanges de tensioactifs à 2,5 % w/w (SP70/Span60 : 1,53 % w/w/0,98 % w/w et SP70/Span80 : 1,58 % w/w/0,93 % w/w) que le mélange SP70/Span80 permet une meilleure stabilisation de l'émulsion eau/huile de jojoba. En effet, si l'on compare les figures 47 et 48, on observe que dans le cas du mélange SP70/Span60, les phénomènes de coalescence/floculation ainsi que les phénomènes de crémage sont plus importants que pour le mélange SP70/Span80.

Nous avons donc sélectionné le mélange SP70/Span80 et testé une seconde concentration égale à 5 % w/w (figure 49). En augmentant la concentration de tensioactifs nous avons amélioré la stabilité de l'émulsion. En effet, l'émulsion réalisée avec le mélange SP70/Span80 à 5% w/w montre une bonne stabilité sur 37 minutes (Figure 49).
Nous travaillerons donc désormais avec le mélange de tensioactifs SP70/span80 à 5% w/w.

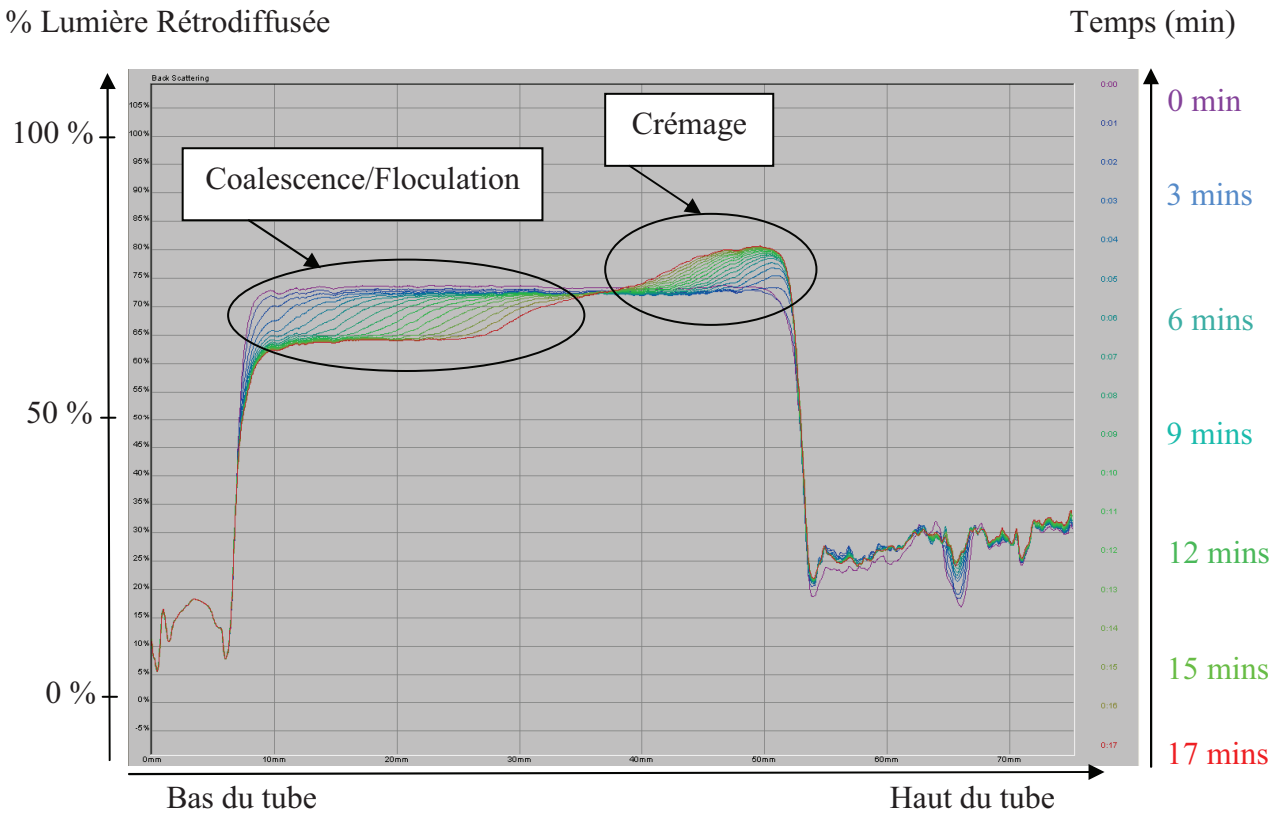


Figure 47 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 2,5% w/w de mélange (SP70/Span60).

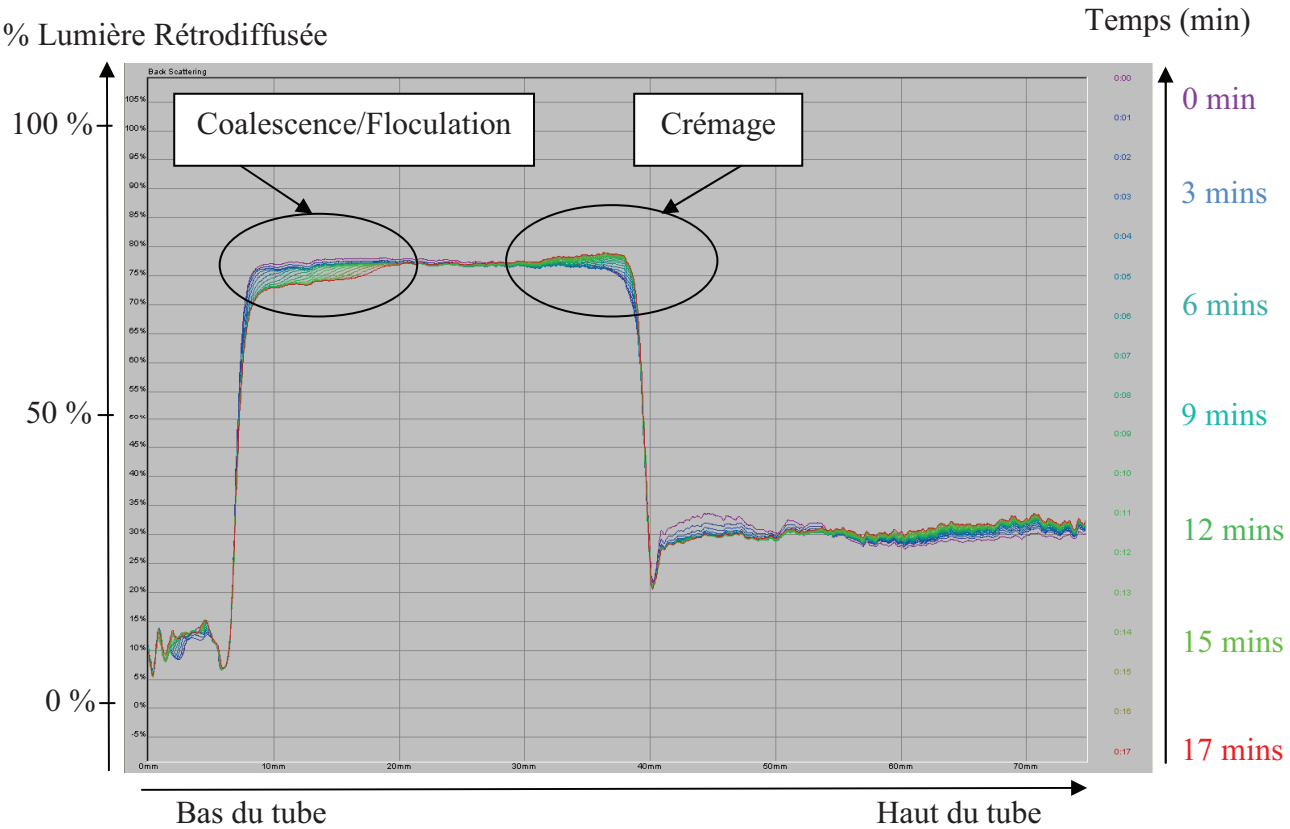


Figure 48 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 2,5% w/w de mélange (SP70/Span80).

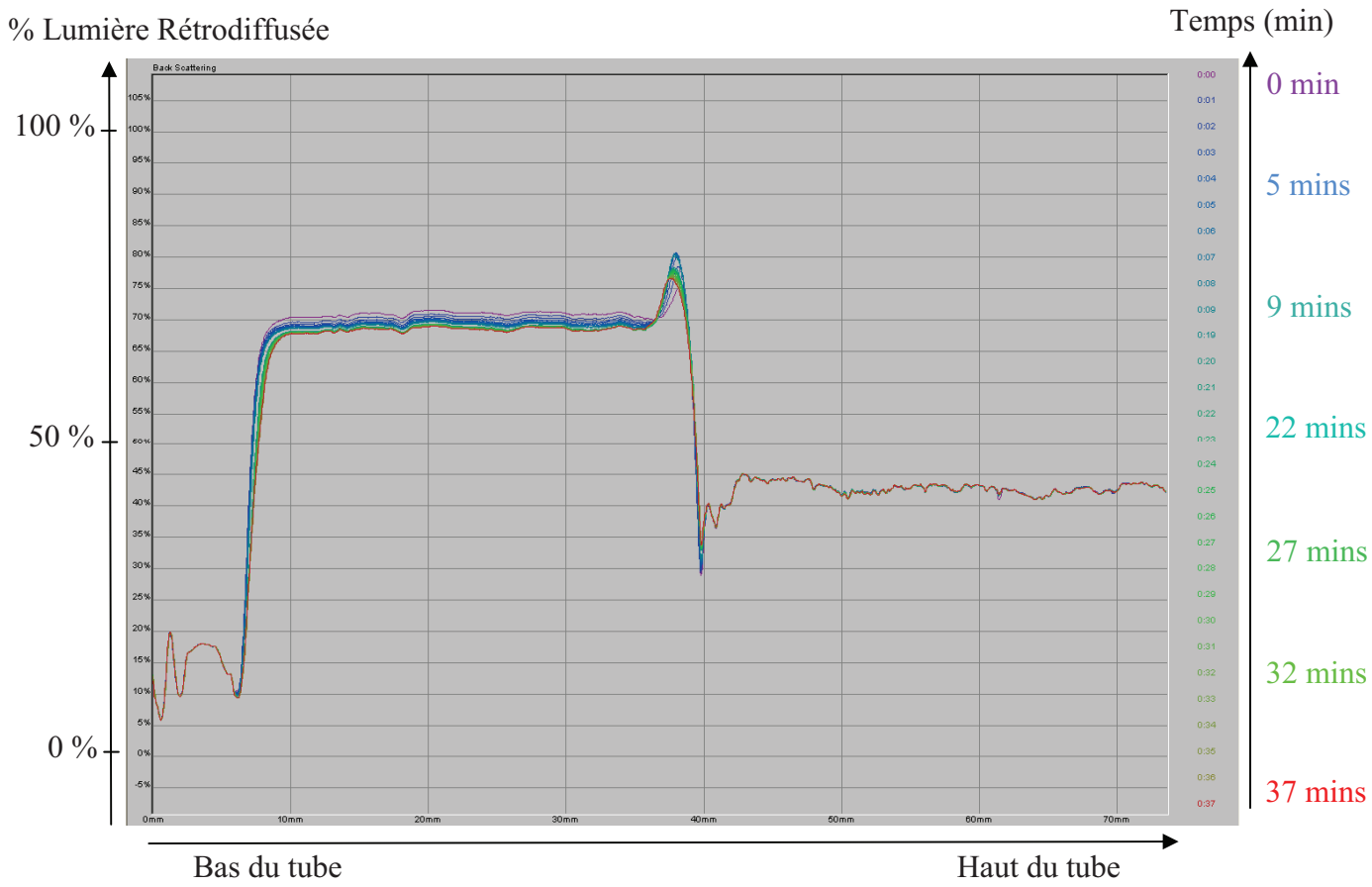


Figure 49 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 5% w/w de mélange (SP70/Span80).

IV-2. Microcapsules 100% biosourcées.

Afin de nous affranchir du tensioactif AMMVE non biosourcé, nous avons trouvé un mélange de tensioactifs biosourcés permettant la stabilisation de l'émulsion H/E. A partir de ce mélange de tensioactifs biosourcés, la synthèse de microcapsules a été réalisée en utilisant le même protocole opératoire qu'auparavant (Pr M, II-1.) et ces microcapsules 100% biosourcées ont ensuite été caractérisées.

IV-2.1. Taille et morphologie.

La première synthèse de microcapsules 100% biosourcées EMB28082011, réalisées à partir du mélange de tensioactifs SP70/Span 80 à 5% w/w dans la phase aqueuse (figure 50), montre une distribution de taille multimodale avec 3 pics centrés sur 0,2µm, 1,5µm et 8µm.

Les microcapsules obtenues ont donc en moyenne des diamètres plus importants que lorsque le tensioactif AMMVE est utilisé.

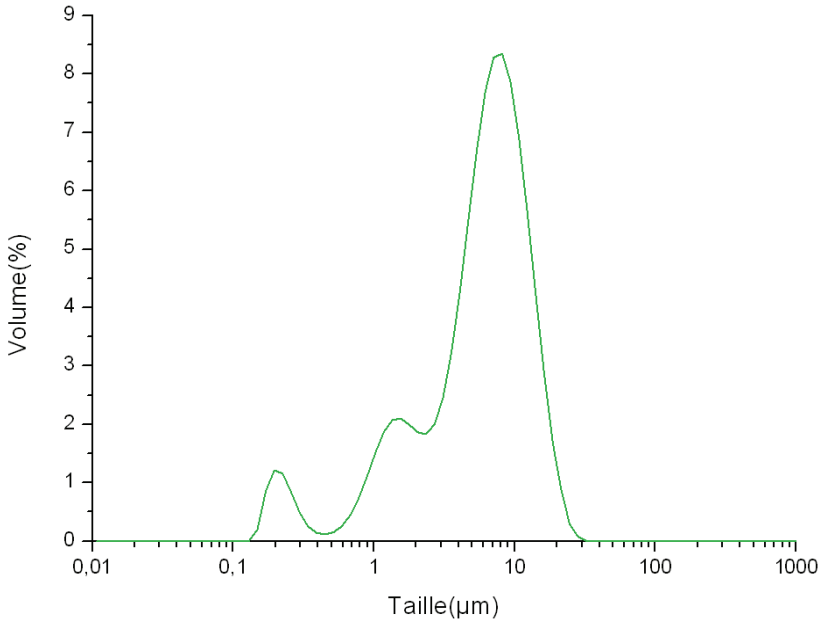


Figure 50 – Distribution granulométrique des microcapsules EMB28082011 synthétisées avec SP70 et Span 80 (5% w/w) dans la phase aqueuse.

A la différence de la formulation réalisée à partir du tensioactif AMMVE, nous remarquons que la phase aqueuse est beaucoup moins visqueuse. Or nous savons que ce paramètre influence la taille et la distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion et donc des microcapsules [62]. Ainsi, lorsque la phase continue est moins visqueuse, de plus petites gouttes d'huile et donc de plus petites microcapsules sont obtenues, ce qui expliquerait la présence de la population centrée sur 0,2 µm. Ceci pourrait donc expliquer la différence de taille et de distribution granulométrique obtenue avec l'AMMVE et le mélange SP70/Span80. Afin d'obtenir une distribution granulométrique monomodale, nous avons décidé de rajouter un épaississant naturel à notre phase aqueuse. Les épaississants sont des molécules qui se dissolvent ou se dispersent aisément dans l'eau pour aboutir à une augmentation très grande de la viscosité, avec, quelquefois, un effet gélifiant. En dehors de ce pouvoir épaississant ou gélifiant, ces macromolécules peuvent jouer des rôles très divers, notamment en tant que stabilisant des émulsions et suspensions, rétenteurs d'eau, complexant des protéines, etc.

Nous en avons sélectionné deux: le guar (50 000 g/mol) et l'alginate de cecalgum S1800 de Systems Bio-Industries (ratio acide manuronique/guluronique de 1,4 soit m/n=1,4).

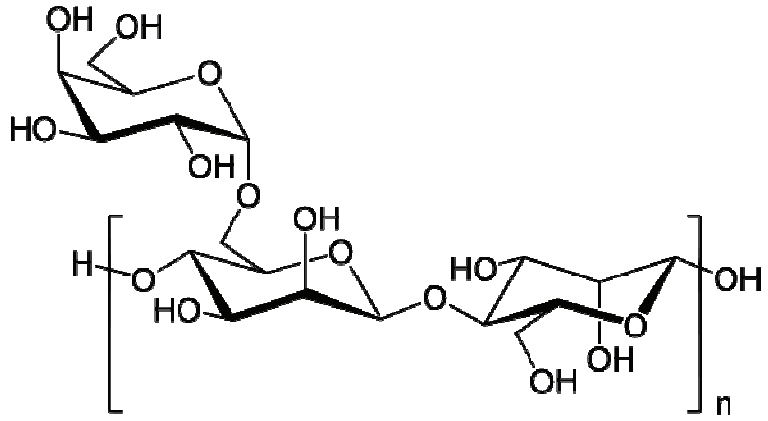


Figure 51 – Structure chimique du guar. Dans notre cas, sa masse molaire est de 50 000 g/mol (n=105).

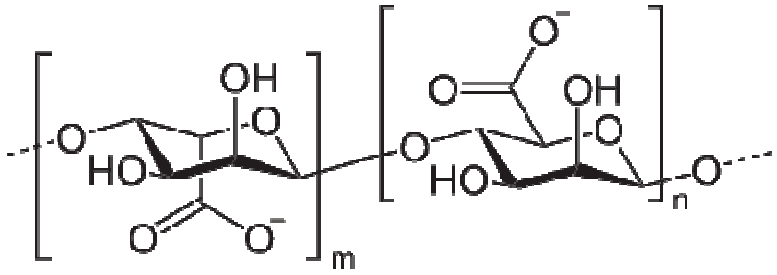


Figure 52 – Structure chimique de l'alginate. Dans notre cas, il s'agit de l'alginate de cecalgum S1800 de Systems Bio-Industries (m/n=1,4).

Ces deux épaississants sont différents par leur structure chimique mais aussi part leur charge. En effet, le guar est un épaississant non ionique, alors que l'alginate est ionique. On peut donc s'attendre à une action différente sur l'émulsion.

Nous avons donc testé ces deux épaississants (Figures 53 et 54). Les microcapsules synthétisées en présence de guar EMB06092011g (Figures 53) ont une distribution granulométrique bimodale comprise entre 0,4 et 100µm. Nous observons deux populations : une petite population centrée sur 1,5 µm et une population beaucoup plus importante centrée sur 20 µm. Il apparaît donc une diminution de la population de plus faible taille et une disparition de la population à 0,2 µm présente pour les microcapsules EMB28082011 synthétisées sans épaississant.

En présence d'alginate de cécalgum (Figure 54), la distribution de taille des microcapsules EMB13092011a comprise entre 0,4µm et 70µm est donc plus étroite mais reste bimodale avec une population centrée sur 1,5µm et une seconde population centrée sur 17 µm. Là encore, l'ajout de l'épaississant a permis l'élimination de la population centrée sur 0,2 µm.

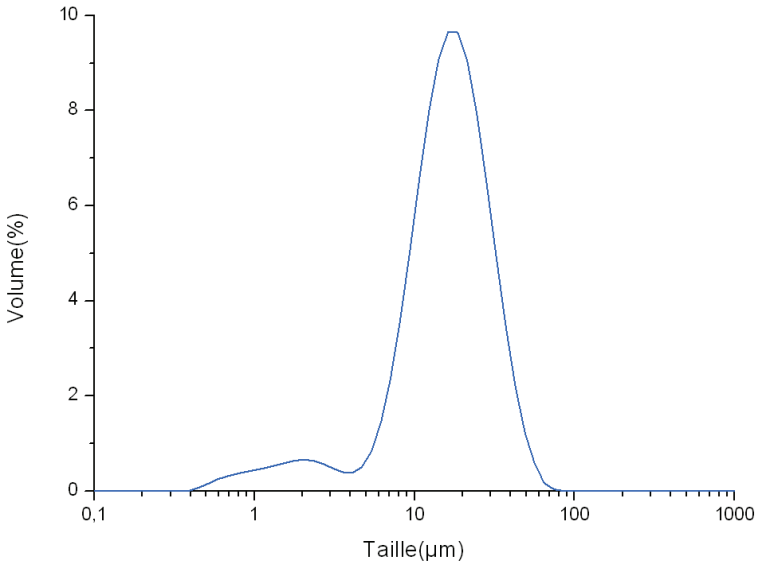


Figure 53 – Distribution granulométrique des microcapsules EMB06092011g (SP70 et 0.5% w/w de guar (50 000 g/mol) dans la phase aqueuse et Span 80 dans l'huile de jojoba).

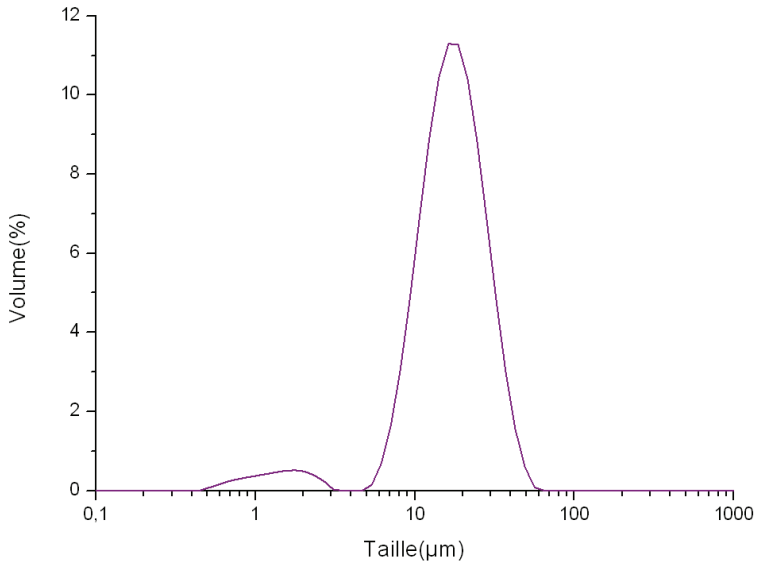


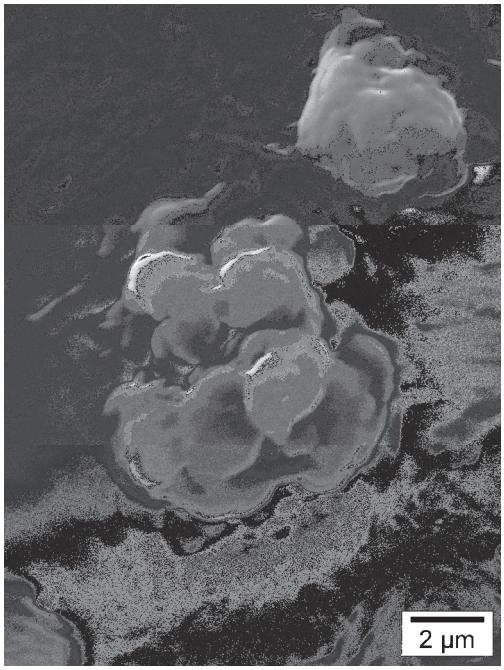
Figure 54 – Distribution granulométrique des microcapsules EMB13092011a (synthétisées avec SP70 et 1% w/w d'alginate de cecalgum S1800 dans la phase aqueuse et Span 80 dans l'huile de jojoba).

L'ajout d'épaississant a donc permis de diminuer la distribution en taille en éliminant la population centrée sur 0,2 µm. Malgré leurs différences de structures et de charges, nous

n'observons que très peu de différences dans la granulométrie des microcapsules obtenues avec ces deux épaississants.

Nous avons ensuite étudié la morphologie des microcapsules EMB31082011 par microscopie électronique à balayage. Les dispersions de microcapsules sont utilisées pures et déposées sur un wafer puis séchées à l'air libre. Elles sont ensuite métallisées et observée à l'aide d'un MEB Hitachi S800 avec une tension d'accélération des électrons de 5kV.

Nous observons donc des microcapsules regroupées sous forme de grappes et recouvertes par le tensioactif filmogène (Figure 55). La dispersion de microcapsules n'ayant pas été lavée, le tensioactif est encore présent lors du séchage et filmifie autour des amas.
Il est cependant possible de distinguer dans ces amas, la présence des microcapsules de même taille (environ 2 µm). Il est important de noter que ces microcapsules ont été observées 7 jours après leur synthèse. Ceci leur laisse donc le temps de floculer si le tensioactif n'est pas assez efficace.

(a) 

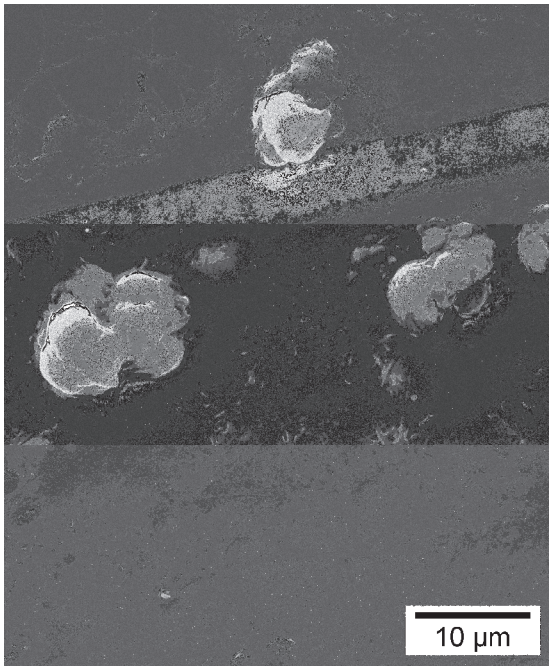
(b) 

Figure 55 – Observation MEB des microcapsules EMB31082011 ((SP70/Span80) sans viscosifiant). Observation faite 7 jours après la synthèse.

Pour les microcapsules EMB06092011g synthétisées en présence de guar, l'observation MEB a été réalisée le jour suivant la synthèse des microcapsules. Il est possible que le tensioactif ait moins tendance à filmifier, ce qui expliquerait l'aspect lisse des capsules. Cependant, ces dernières n'ont pas vraiment une forme sphérique. Elles ont tendance à se regrouper et à coalescer (cercles rouges) pour former de nouvelles capsules plus grosses et moins circulaires. Elles ressemblent beaucoup aux microcapsules synthétisées avec le tensioactif AMMVE et observées au MEB 15 mois plus tard (figure 36). La coalescence est donc plus rapide ici qu'avec l'AMMVE.

Cette coalescence est due à une faible stabilisation du système par le mélange de tensioactifs. En effet, les tensioactifs utilisés pour la fabrication de ces microcapsules ont de faibles masses molaires comparées au tensioactif copolymère anhydride maléique/méthyle vinyle éther. Cela laisserait donc penser qu'il y a compétition entre la répulsion stérique du tensioactif adsorbé aux interfaces et l'attraction des microcapsules entre elles due aux liaisons hydrogènes intermoléculaires. Dans le cas d'un tensioactif polymère, la répulsion stérique étant importante, la stabilité serait gardée beaucoup plus longtemps que dans le cas de petites molécules de tensioactifs [60, 61].

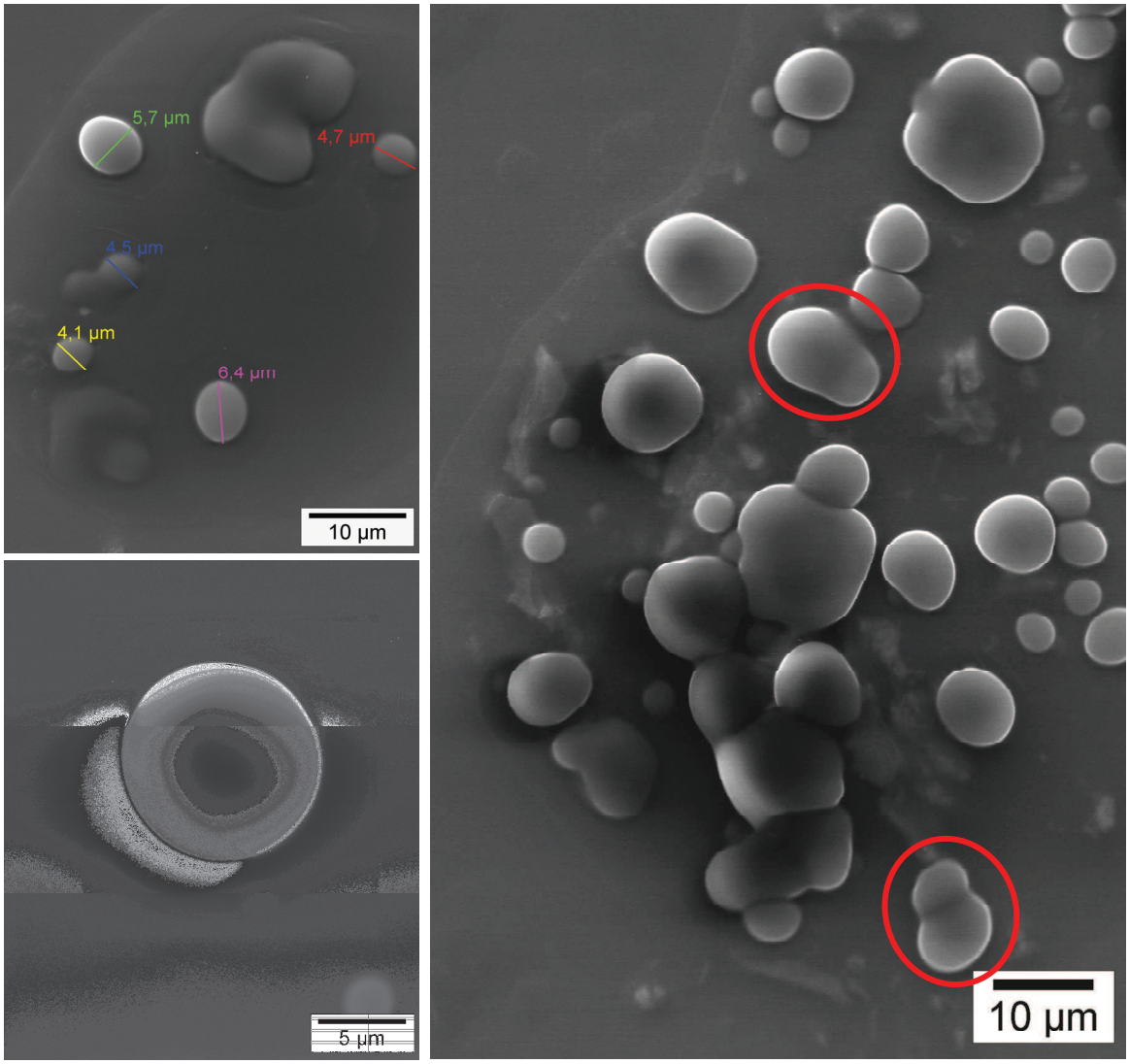


Figure 56 – Observation MEB des microcapsules EMB06092011g (SP70/Span80 et 0.5% w/w de guar (50 000 g/mol)). Microcapsules observées un jour après la synthèse.

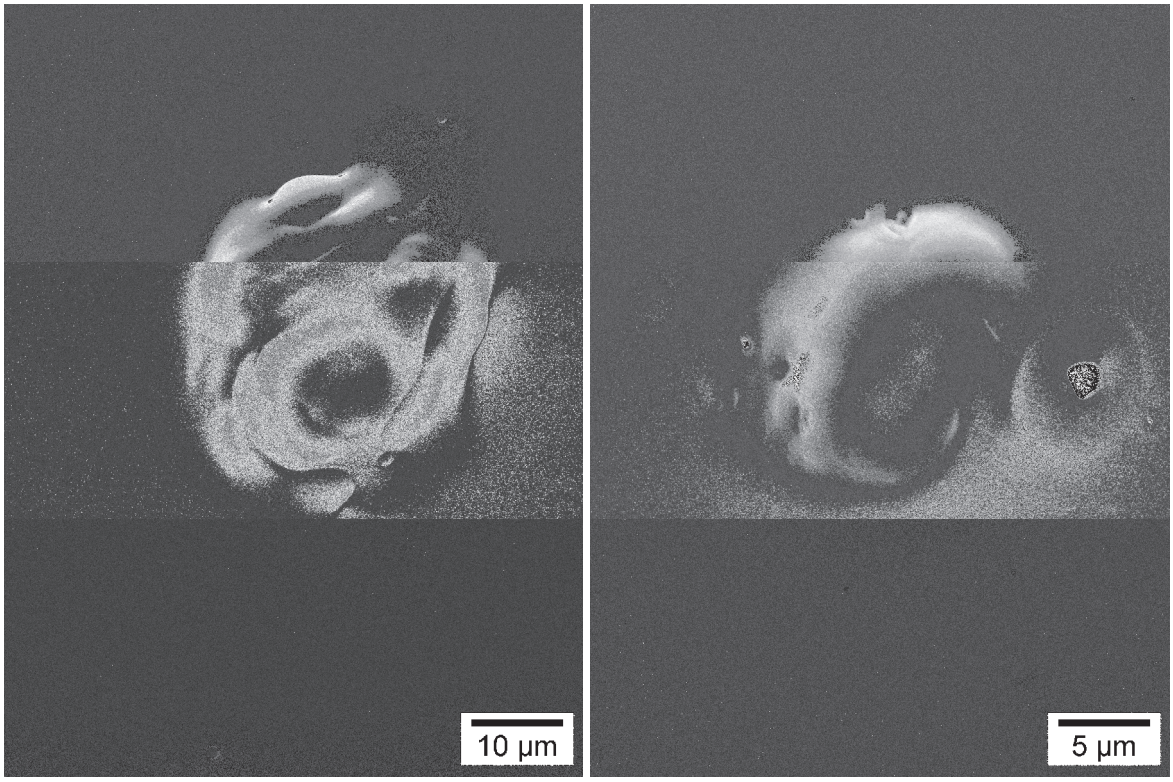


Figure 57 – Observation MEB des microcapsules EMB06092011g (SP70/Span80 et 0.5% w/w de guar (50 000 g/mol)). Observations réalisées 8 jours après la synthèse.

Ces mêmes microcapsules (EMB06092011g) ont été observées 8 jours après leur synthèse dans les mêmes conditions que précédemment. Nous observons cependant, un aspect complètement différent. En effet, comme sur la figure 55, les microcapsules sont recouvertes, d'une épaisse couche qui semble donc être de l'épaississant. Ce dernier recouvre les microcapsules discernables dans les amas créés.

IV-2.2. Structure chimique.

Une fois ces microcapsules synthétisées, nous avons étudié leur membrane polyamide par FTIR. Les microcapsules sont lavées à l'eau (2 lavages/centrifugations) puis au cyclohexane afin d'éliminer d'une part les monomères résiduels et le tensioactif et d'autre part l'huile de jojoba. Le nombre de lavages au cyclohexane est différent pour les deux synthèses car voyant qu'il restait beaucoup d'huile dans l'échantillon EMB06092011, nous avons lavé plusieurs fois l'échantillon EMB13092011 (1 lavage pour la figure 58 et 3 lavages pour la figure 59).

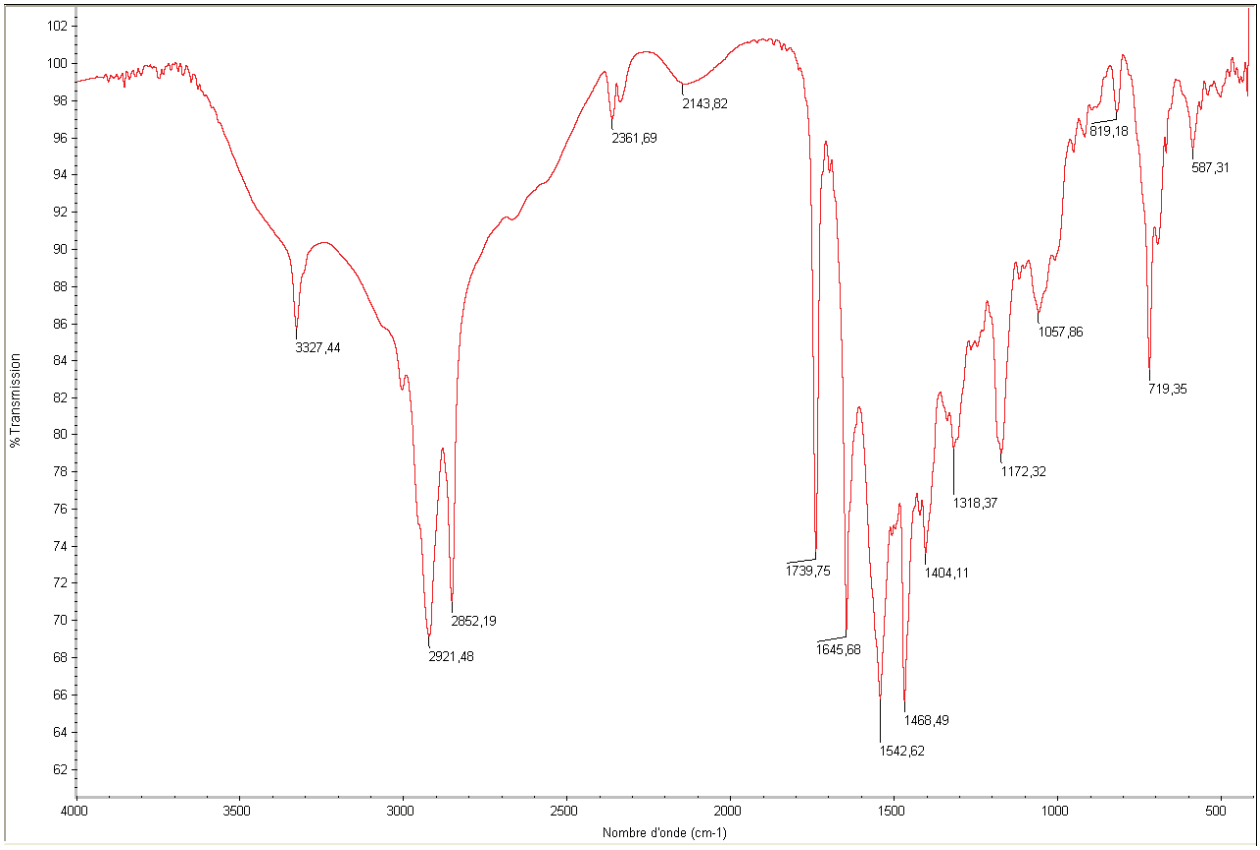


Figure 58 – Spectre FTIR de la membrane des microcapsules EMB06092011g (guar, 2 lavages à l'eau, un lavage au cyclohexane).

Le spectre infra-rouge de la membrane des microcapsules lavées montre la présence de pics caractéristiques présents à 1645 cm^{-1} (vibrations C=O stretching), à 1542 cm^{-1} (C-N stretching et N-H bending) et d'une bande présente entre environ 700 cm^{-1} et 800 cm^{-1} (OCN bending) [55]. Ces pics correspondent aux pics caractéristiques des polyamides.
Par ailleurs, les pics à 587 cm^{-1}, 719 cm^{-1} (=C-H bending des fonctions alcène), 1172 cm^{-1} (C-O streching de la fonction ester), 1739 cm^{-1} (C=O streching de la fonction ester), 2052 cm^{-1}, 2921 cm^{-1} et 3327 cm^{-1} (=C-H streching des fonctions alcène) montrent la présence résiduelle d'huile de jojoba dans la membrane.

Nous remarquons la bonne qualité spectrale comparée à celle du spectre IR de la membrane des microcapsules synthétisées en présence d'AMMVE. Le problème ne viendrait donc pas de l'absorption d'eau par le polyamide mais de l'absorption d'eau par le tensioactif AMMVE lui-même, probablement dû à la présence de fonctions anhydrides.

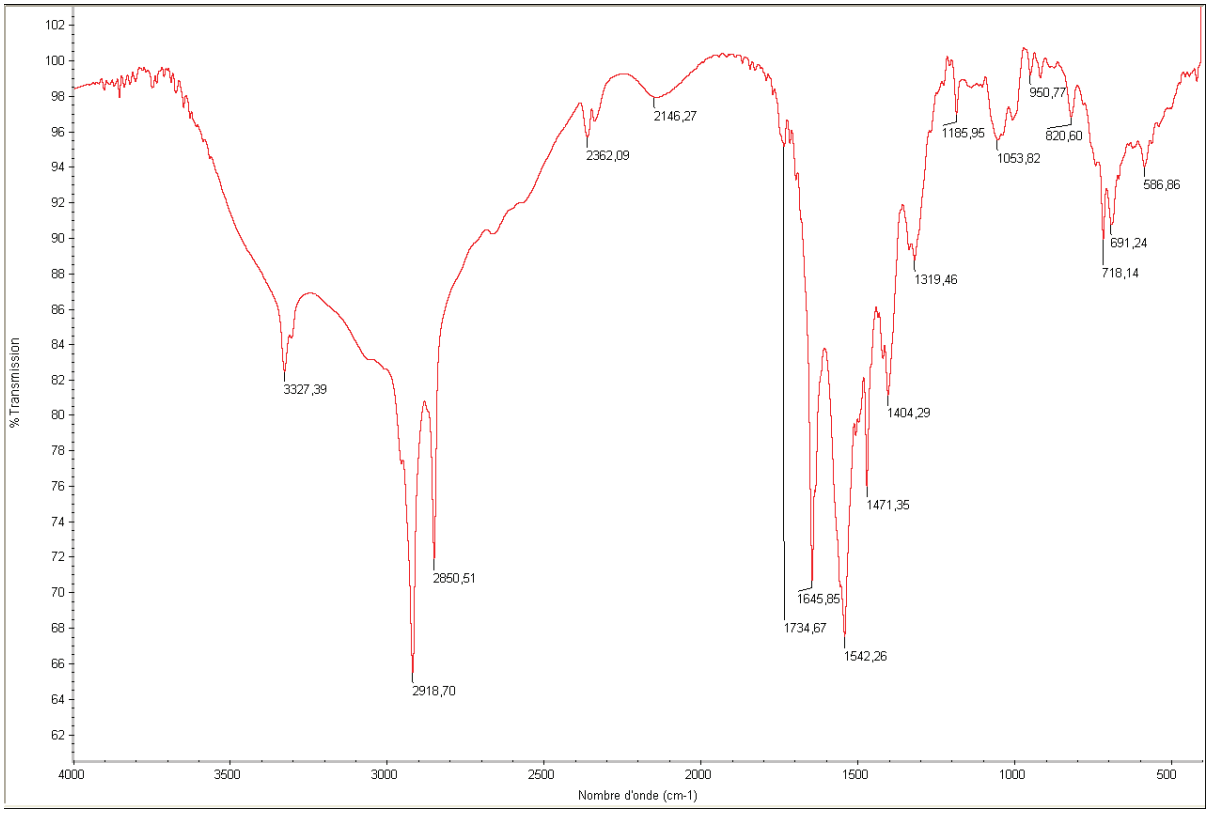


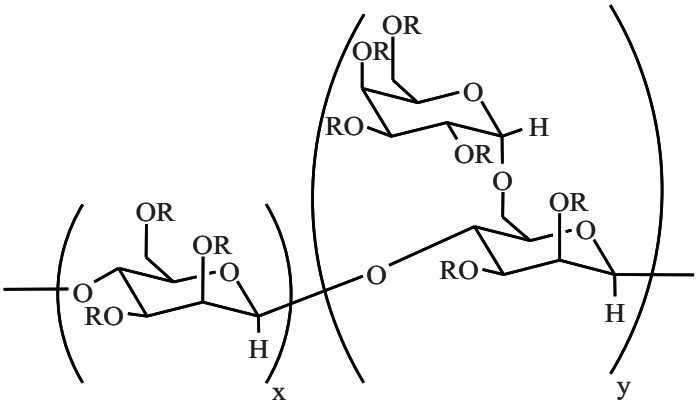
Figure 59 – Spectre FTIR de la membrane des microcapsules EMB13092011 (alginate de cécalgum, 2 lavages à l'eau, 3 lavages au cyclohexane).

Sur ce spectre infra-rouge de la membrane des microcapsules EMB13092011 synthétisées en présence d'alginate de cécalgum (Figure 59), on retrouve les mêmes pics caractéristiques de la fonction amide. On remarque cependant que grâce aux lavages supplémentaires au cyclohexane, une grande partie de l'huile a été éliminée.

Il est donc possible de former des microcapsules 100% biosourcées avec de petites molécules de tensioactifs. Cependant, ces derniers ne garantissent pas une stabilité dans le temps de la dispersion de microcapsules. Il faudrait donc trouver des tensioactifs 100% biosourcés de HLB environ égale à 10 et de masse molaire suffisante pour stabiliser le système.

Nous avions alors pensé à l'utilisation d'un tensioactif guar modifié par estérification des fonctions alcool par le chlorure d'hexanoyle (Figure 60) [63]. En effet, ce polymère naturel modifié par estérification, a une masse molaire assez élevée (61 000 g/mol) et pourrait donc à la fois servir de tensioactif et d'épaississant. Connaissant le degré de substitution (DS=0,36), nous avons pu calculer un HLB d'environ 8. Malgré le fait que ce HLB soit un peu plus faible

que le HLB requis par l'huile de jojoba, la stabilité de l'émulsion réalisée à partir de ce tensioactif guar modifié à 8,5 % w/w par rapport à l'eau, a été étudiée à l'aide du Turbiscan MA2000 (Figure 61).



R = H ou 0=C-C**H**$_2$-(C**H**$_2$)$_3$-C**H**$_3$

Figure 60 – Structure chimique du tensioactif guar modifié, DS=0,36 [63].

D'après cette étude de stabilité, le tensioactif guar modifié utilisé à une concentration de 8,5% w/w permet la stabilisation de l'émulsion eau/huile de jojoba. Cependant, celui-ci présente un pouvoir moussant beaucoup trop important. A la fin de l'étape d'émulsification, nous obtenons une mousse épaisse qui rendra très difficile la diffusion de la diamine jusqu'au chlorure de succinyle.

Nous avons donc décidé de tester ce même tensioactif mais pour une concentration plus faible (2% w/w) afin d'éviter au maximum la création de mousse (Figure 62). Nous obtenons en effet une émulsion beaucoup moins mousseuse mais la concentration en tensioactif ne permet la stabilité de l'émulsion.

Ce tensioactif ne peut donc pas être utilisé pour notre système.

Un autre tensioactif basé sur un squelette dextrane est en cours de synthèse.

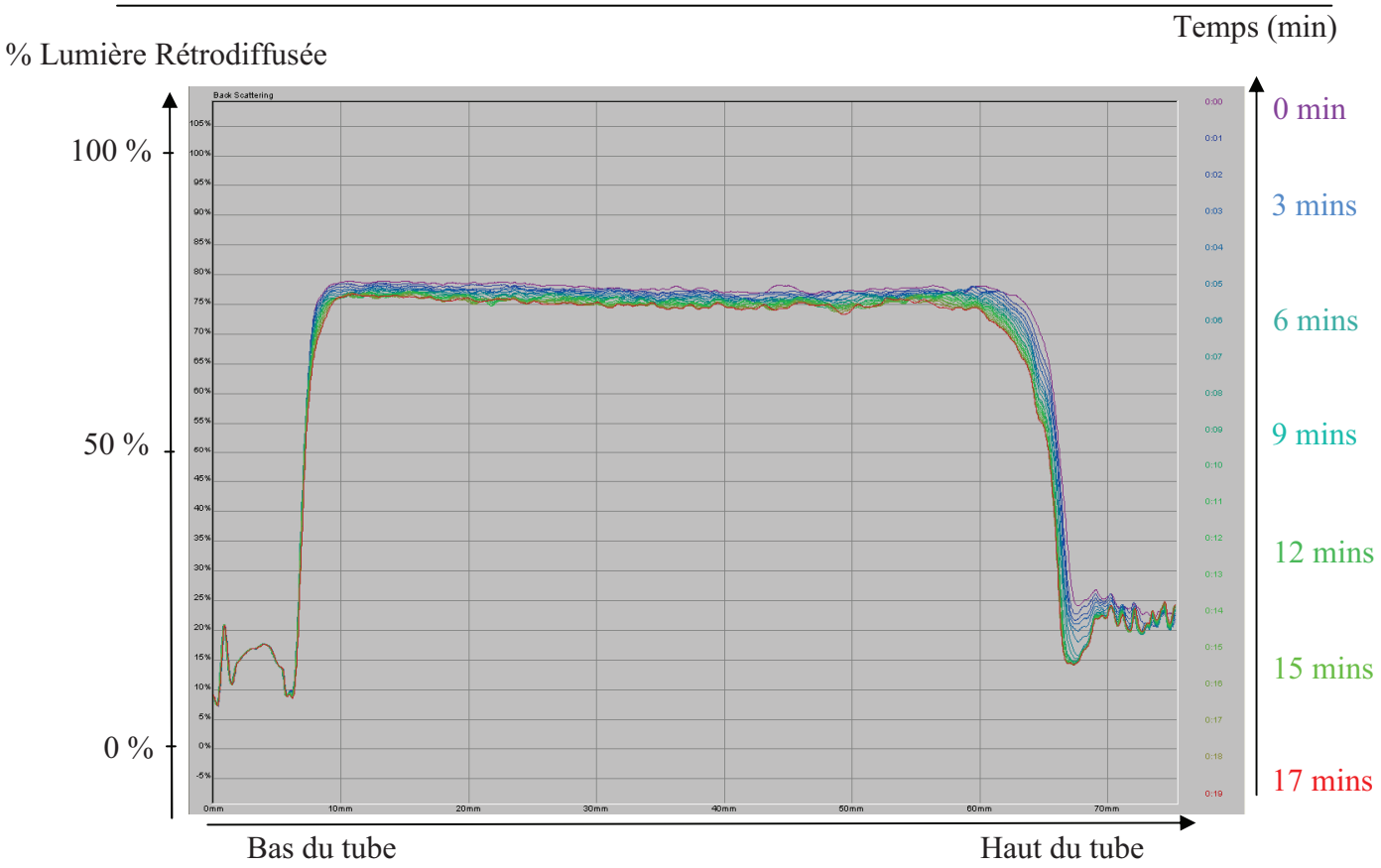


Figure 61 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 8,5% w/w de guar modifié.

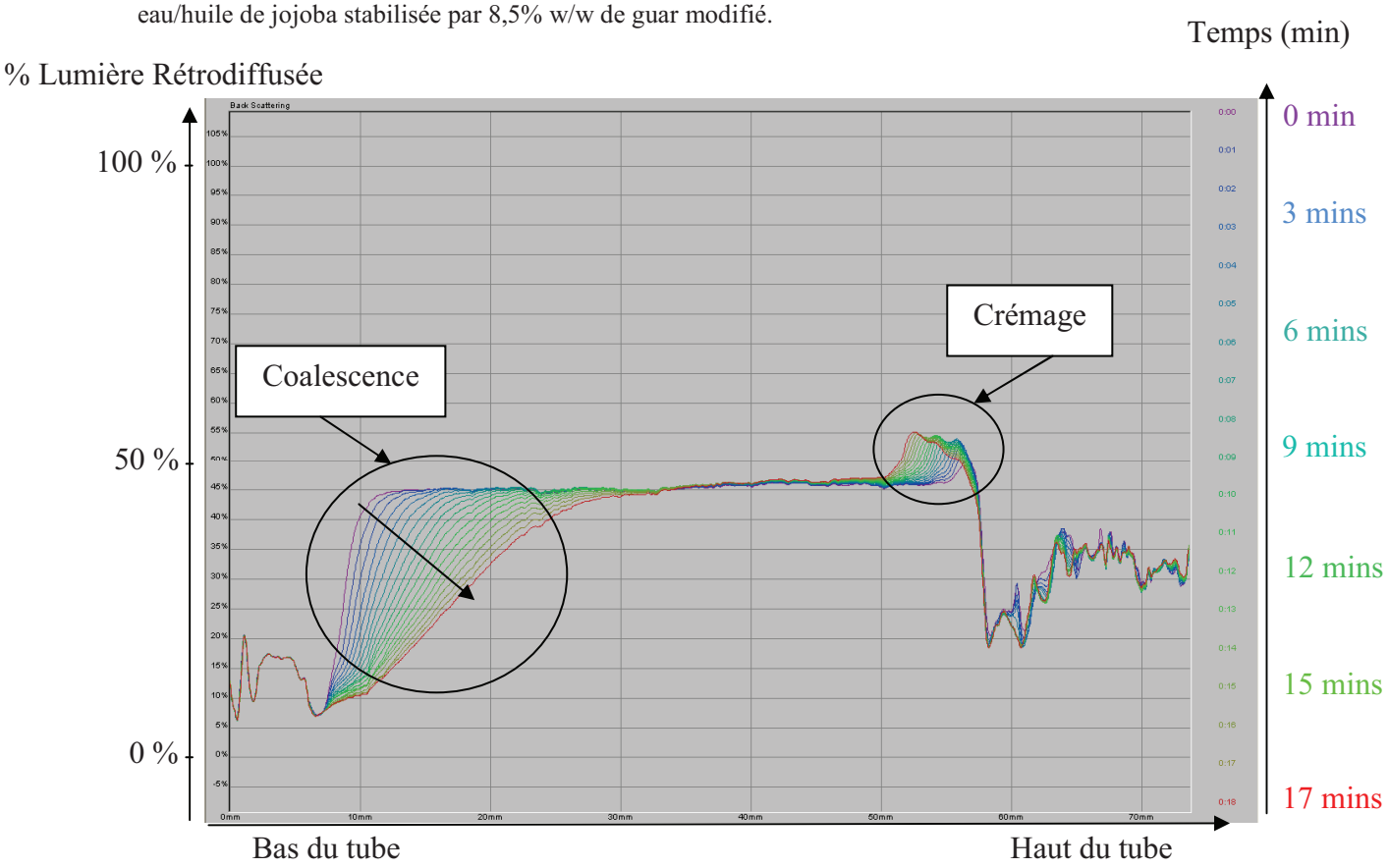


Figure 62 – Pourcentage de lumière rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant l'émulsion eau/huile de jojoba stabilisée par 2% w/w de guar modifié.

Conclusion

Après avoir déterminé le HLB requis par l'huile de jojoba, choisi le tensioactif AMMVE et établi la quantité nécessaire à l'obtention d'une émulsion huile de jojoba dans l'eau, nous avons déterminé les paramètres de procédé et de formulation permettant l'obtention de microcapsules répondant au cahier des charges du projet. Ainsi, à partir des monomères biosourcés 1,4 diaminobutane et chlorure de succinyle, nous avons obtenu des microcapsules polyamide 4,4 sans formaldéhyde, au cœur huile de jojoba, et dont la taille moyenne est d'environ 2-3 µm. Celles-ci sont stables pendant une durée d'au moins 8 mois et sont suffisamment résistantes mécaniquement pour être observées au MEB sous vide poussé. Les clichés MEB et cryoMEB confirment les caractérisations de taille réalisées par microscopie optique et par diffraction de la lumière et permettent d'observer l'absence de porosité de la membrane polyamide et d'évaluer son épaisseur à approximativement 0,35 µm. Après 15 mois de stockage, il est possible d'observer en MEB la coalescence de microcapsules probablement causée par la déstabilisation de la dispersion due à l'hydrolyse des fonctions anhydrides du tensioactif AMMVE.

La membrane des microcapsules a ensuite été étudiée et caractérisée plus en détail. Malgré une mauvaise résolution spectrale due à une présence importante d'eau, la caractérisation IR des membranes lavées à l'eau et au cyclohexane montrent la présence de fonctions amides.

A cause de problème de solubilité, nous avons été contraints d'analyser par RMN, par MALDI-TOF et par SEC les membranes des microcapsules non lavées à l'eau. Celles-ci contenant des monomères résiduels et du tensioactif AMMVE, seule la SEC nous a permis, grâce aux modèles oligomères du chapitre II, d'évaluer le degré de polymérisation du polyamide 4, 4 à 5.

Les caractérisations thermiques ATG et DSC ont révélé le même problème que pour les modèles : à cause de la forte densité en liaisons hydrogène, le polyamide 4, 4 se dégrade avant d'atteindre sa température de fusion.

Après la synthèse et la caractérisation de ces microcapsules, nous allons à présent étudier leur dépôt sur coton et nylon avec et sans agent liant ainsi que leur résistance au test de frottement et au lavage en machine.

Bibliographie

1. Ibrahim Elmouldi, *Synthèse de microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale: etude modèle, application à l'encapsulation d'un anti-inflammatoire*, in *Ecole doctorale Matériaux*. 2010, Université Claude Bernard: Lyon.
2. Persico P., Carfagna C., Danicher L.,Frere Y., *Polyamide microcapsules containing jojoba oil prepared by inter-facial polymerization.* Journal of Microencapsulation, 2005. **22**(5): p. 471-486.
3. Yoshioka Y., Asao K., Yamamoto K.,Tachi H., *New method for fabricating aromatic polyamide particles with a narrow particle size distribution.* Macromolecular Reaction Engineering, 2007. **1**(2): p. 222-228.
4. Essawy H.,Tauer K., *Polyamide capsules via soft templating with oil drops-1. Morphological studies of the capsule wall.* Colloid and Polymer Science, 2010. **288**(3): p. 317-331.
5. Wikipedia. *Huile de jojoba.* [cited.
6. Wittbecker E. L.,Morgan P. W., *Interfacial polycondensation .1.* Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 1996. **34**(4): p. 521-529.
7. Thies C, *Microencapsulation.* Encyclopiedia of Polymer Science Engineering, 1987. **9**: p. 724-745.
8. Griffin W.C., *Encapsulation of flavors*. 1951, [US2556410].
9. Green B.K., Scheleicher, L., *Manifold record material*. 1956, [US2730456].
10. Tsuji K., *Microencapsulation of pesticides and their improved handling safety.* Journal of Microencapsulation, 2001. **18**(2): p. 137-147.
11. Park S. J., Shin Y. S.,Lee J. R., *Preparation and characterization of microcapsules containing lemon oil.* Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **241**(2): p. 502-508.
12. Obidike I. C.,Emeje M. O., *Microencapsulation enhances the anti-ulcerogenic properties of Entada africana leaf extract.* Journal of Ethnopharmacology, 2011. **137**(1): p. 553-561.
13. Sanchez P., Sanchez-Fernandez M. V., Romero A., Rodriguez J. F.,Sanchez-Silva L., *Development of thereto-regulating textiles using paraffin wax microcapsules.* Thermochimica Acta, 2010. **498**(1-2): p. 16-21.
14. Monllor P., Bonet M. A.,Cases F., *Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics.* European Polymer Journal, 2007. **43**(6): p. 2481-2490.
15. Richard J., Benoit, J.P., *Microencapsulation.* Techniques de l'Ingénieur Traité Génie des procédés, 2000: p. 1-20.
16. Zhang M. Z., Ni P. H.,Yan N. X., *Effect of Operation Variables and Monomers on the Properties of Polyamide Microcapsules.* Journal of Microencapsulation, 1995. **12**(4): p. 425-435.
17. Soto-portas Maria-Lidicé, *Elaboration et caractérisation des microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale*, in *Matériaux polymères & composites*. 2003, Université Claude Bernard: Lyon.
18. Chang T. M. S., Macintos F. .,Mason S. G., *Semipermeable Aqueous Microcapsules .I. Preparation and Properties.* Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, 1966. **44**(1): p. 115-28.

19. Koishi M., Fukuhara N.,Kondo T., *Studies on Microcapsules .2. Preparation of Polyphthalamide Microcapsules.* Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1969. **17**(4): p. 804-&.
20. Griffin W.C., *Calculation of HLB values of non ionic surfactants.* Journal of the Society of Cosmetic Chemists, 1954. **5**: p. 249-256.
21. Martins I. M., Rodrigues S. N., Barreiro M. F.,Rodrigues A. E., *Release of Thyme Oil from Polylactide Microcapsules.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(24): p. 13752-13761.
22. Prasertmanakit S., Praphairaksit N., Chiangthong W.,Muangsin N., *Ethyl Cellulose Microcapsules for Protecting and Controlled Release of Folic Acid.* Aaps Pharmscitech, 2009. **10**(4): p. 1104-1112.
23. Vanichtanunkul D., Vayumhasuwan P.,Nimmannit U., *The effect of core-to-wall ratio and Span 80 concentration on the properties of ascorbic acid microcapsules.* Journal of Microencapsulation, 1998. **15**(6): p. 753-759.
24. Salaun F., Devaux E., Bourbigot S.,Rumeau P., *Influence of process parameters on microcapsules loaded with n-hexadecane prepared by in situ polymerization.* Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(1-2): p. 457-465.
25. Hwang J. S., Kim J. N., Wee Y. J., Yun J. S., Jang H. G., Kim S. H.,Ryu H. W., *Preparation and characterization of melamine-formaidehyde resin microcapsules containing fragrant oil.* Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2006. **11**(4): p. 332-336.
26. Formulaction, *Site internet Formulaction - Turbiscan*.
27. Wikipedia, *Acide maléique*.
28. Wasley W.L., Whitfield, R.E., Miller, L.A., Kodani, R.Y., *Wool stabilization by interfacial polymerization Part VI: relative rates of hydrolysis of acid chlorides.* textile research journal, 1963: p. 1029-1032.
29. Wittbecker E.L., Morgan, P.W., *Interfacial Polycondensation.* Journal of polymer science 1959. **XL**: p. 289-297.
30. Crawford P.J., Braddbury, J.H., *Kinetics of an interfacial polycondensation reaction. part I. Hydrolysis of terephthaloyl chloride.* transactions of the faraday society, 1968. **64**: p. 185-191.
31. Morgan P.W., *Interfacial polycondensation in unstirred systems.* Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods, 1965(N.Y. Interscience publications): p. 65.
32. Beaman R.G., Morgan, P.W., Koller, C.R., Wittbecker, E.L., Magat, E. E., *Interfacial polycondensation. III. Polyamides.* journal of polymer science, 1959. **XL**: p. 329-336.
33. Vandamme T, Poncelet, D, Subra-Paternault, P, *Microencapsulation*. Tec&Doc. 2007: lavoisier.
34. Frere W., Danicher L.,Gramain P., *Preparation of polyurethane microcapsules by interfacial polycondensation.* European Polymer Journal, 1998. **34**(2): p. 193-199.
35. Danicher L., Gramain P., Frere Y.,Le Calve A., *Model capsules I. Synthesis, characteristics and properties of millimetric polyamide capsules.* Reactive & Functional Polymers, 1999. **42**(1): p. 111-125.
36. Janssen L. J. J. M., Boersma A.,te Nijenhuis K., *Encapsulation by interfacial polycondensation. III. Microencapsulation; the influence of process conditions on wall permeability.* Journal of Membrane Science, 1993. **79**(1): p. 11-26.
37. Janssen L. J. J. M.,te Nijenhuis K., *Encapsulation by interfacial polycondensation. I. The capsule production and a model for wall growth.* Journal of Membrane Science, 1992. **65**(1): p. 59-68.

38. Janssen L. J. J. M.,te Nijenhuis K., *Encapsulation by interfacial polycondensation. II. The membrane wall structure and the rate of the wall growth.* Journal of Membrane Science, 1992. **65**(1): p. 69-75.
39. http://www.purcelljojoba.com/JojobaTechInfo/JojobaChemistryGuide/JojobaChemistryGuideFrench.pdf, *La chimie cosmétique du jojoba naturel*.
40. Yang Y. Y., Chung T. S.,Ng N. P., *Morphology, drug distribution, and in vitro release profiles of biodegradable polymeric microspheres containing protein fabricated by double-emulsion solvent extraction/evaporation method.* Biomaterials, 2001. **22**(3): p. 231-241.
41. Viswanathan N. B., Thomas P. A., Pandit J. K., Kulkarni M. G.,Mashelkar R. A., *Preparation of non-porous microspheres with high entrapment efficiency of proteins by a (water-in-oil)-in-oil emulsion technique.* Journal of Controlled Release, 1999. **58**(1): p. 9-20.
42. Valot Pascale, *Développement de nouveaux supports textiles contenant des microcapsules de principe actif médicamenteux pour orthèses*, in *Ecole Doctorale Matériaux*. 2007, Université Claude Bernard Lyon 1: Lyon.
43. Soto-Portas M.L., *Elaboration et caractérisation des microcapsules en polyamide par polycondensation interfaciale*. 2003, UCBL: Lyon.
44. Alexandridou S.,Kiparissides C., *Production of Oil-Containing Polyterephthalamide Microcapsules by Interfacial Polymerization - an Experimental Investigation of the Effect of Process Variables on the Microcapsule Size Distribution.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(6): p. 603-614.
45. Bouchemal K., Briancon S., Perrier E., Fessi H., Bonnet I.,Zydowicz N., *Synthesis and characterization of polyurethane and poly(ether urethane) nanocapsules using a new technique of interfacial polycondensation combined to spontaneous emulsification.* International Journal of Pharmaceutics, 2004. **269**(1): p. 89-100.
46. Muramatsu N., Shiga K.,Kondo T., *Preparation of Polyamide Microcapsules Having Narrow Size Distributions.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(2): p. 171-178.
47. Yan N., Zhang M.,Ni P., *Study on Polyamide Microcapsules Containing Oily Liquids.* Journal of Microencapsulation, 1994. **11**(4): p. 365-372.
48. Morgan P.W., Kwolek, S.L., *Interfacial Polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquide interfaces.* Journal of polymer science, 1959. **XL**: p. 299-327.
49. Qi Wei, Yan Xuehai, Duan Li, Cui Yue, Yang Yang,Li Junbai, *Glucose-Sensitive Microcapsules from Glutaraldehyde Cross-Linked Hemoglobin and Glucose Oxidase.* Biomacromolecules, 2009. **10**(5): p. 1212-1216.
50. Guo Z. X., Gandini A.,Pla F., *Polyesters from Lignin .1. the Reaction of Kraft Lignin with Dicarboxylic-Acid Chlorides.* Polymer International, 1992. **27**(1): p. 17-22.
51. Arshady R., *Preparation of Microspheres and Microcapsules by Interfacial Polycondensation Techniques.* Journal of Microencapsulation, 1989. **6**(1): p. 13-28.
52. Arshady R., *Preparation of Nanospheres and Microspheres by Polycondensation Techniques.* Journal of Microencapsulation, 1989. **6**(1): p. 1-12.
53. Arshady R., *Microcapsules for Food.* Journal of Microencapsulation, 1993. **10**(4): p. 413-435.
54. Verdu J., *Action de l'eau sur les plastiques*. 2000, Techniques de l'Ingénieur.
55. Kong J.,Yu S., *Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures.* Acta Biochimica Et Biophysica Sinica, 2007. **39**(8): p. 549-559.

56. Dupont A. L., *Cellulose in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions.* Polymer, 2003. **44**(15): p. 4117-4126.
57. Girardon V., Correia I., Tessier M.,Marechal E., *Characterization of functional aliphatic oligoamides using N-trifluoroacetylation - I. NMR analysis.* European Polymer Journal, 1998. **34**(3-4): p. 363-380.
58. Akutsu F., Sugiyama N., Ando N., Kasashima Y., Inoki M.,Naruchi K., *Synthesis and Properties of the Aromatic Polyamides Containing the 2,4'-Biphenyldiyl Structure.* Polymer Journal, 1995. **27**(10): p. 1025-1032.
59. Jones N. A., Atkins E. D. T., Hill M. J., Cooper S. J.,Franco L., *Chain-folded lamellar crystals of aliphatic polyamides. Comparisons between nylons 4 4, 6 4, 8 4, 10 4, and 12 4.* Macromolecules, 1996. **29**(18): p. 6011-6018.
60. Brochette P., *Émulsification - Élaboration et étude des émulsions* in *Techniques de l'Ingénieur*. 1999, Techniques de l'Ingénieur.
61. Di Meglio J.M., *La matière molle*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1994, Techniques de l'Ingénieur.
62. Heiskanen H., Denifl P., Hurme M., Pitkanen P.,Oksman M., *Effect of Physical Properties and Emulsification Conditions on the Microsphere Size Prepared Using a Solvent Extraction Process.* Journal of Dispersion Science and Technology, 2012. **33**(1-3): p. 234-244.
63. Lacroix C., Sultan E., Fleury E.,Charlot A., *Functional galactomannan platform from convenient esterification in imidazolium-based ionic liquids.* Polymer Chemistry, 2012. **3**(2): p. 538-546.

– Chapitre IV –

Applications Textile des Microcapsules

Introduction 232
I. Les microcapsules dans le domaine textile. Etat de l'art. 232
I-1.Propriétés des textiles 232
I-1.1. Fibres naturelles 232
I-1.2. Fibres artificielles 233
I-1.3. Fibres synthétiques 233
I-2. Développement de textiles fonctionnels. 234
II-1. Tests d'applications sans liant. 237
II-1.1. Applications sur nylon. 238
II-1.2. Application sur coton 238
II-2. Tests d'applications avec liants 239
II-2.1. Choix des agents liants 239
II-2.2. Applications sur nylon. 240
II-2.3. Applications sur coton. 243
III-1. Tests aux frottements sur nylon. 247
III-2. Tests aux frottements sur coton. 250
III-3. Tests au lavage sur nylon. 252
III-4. Tests au lavage sur coton. 255
Conclusion 258
Bibliographie 259

Introduction

Ce chapitre fait l'état des applications des microcapsules sur textile en abordant les tests préliminaires sur nylon et coton réalisés sans liant, les tests d'applications sur coton et nylon avec différents liants et les tests de tenue au lavage et aux frottements.
Dans un premier temps, nous avons réalisé un état de l'art sur les propriétés des différents textiles et sur les textiles intelligents.

I. Les microcapsules dans le domaine textile. Etat de l'art.

Il existe différents supports textiles qui se différencient par le type de fibres utilisées pour leur fabrication.

Les différences entre fibres proviennent principalement de leur origine qui peut être naturelle ou chimique. Les fibres d'origine naturelle peuvent provenir de végétaux (lin, coton, chanvre….), d'animaux (laine, mohair, alpaga, soie….) ou de minéraux (laine de verre, fibres de verres….). Les fibres chimiques peuvent être séparées en deux catégories : les fibres synthétiques et les fibres artificielles.
Des procédés de transformation permettent l'obtention de produits tissés, tricotés ou non tissés, ces derniers pouvant être utilisés pour l'habillement, pour un usage domestique ou pour des applications spécifiques dans le domaine médical, aéronautique, automobile….
Ces fibres textiles peuvent ensuite être ennoblies pour atteindre des propriétés, des couleurs ou des aspects particuliers, correspondant à l'application visée.

I-1.Propriétés des textiles

I-1.1. Fibres naturelles

Les fibres naturelles peuvent être séparées en deux sous-catégories :
- les fibres végétales comme le coton, le jute, le lin….
- les fibres animales comme la soie, la laine, le cachemire…

Le lin par exemple est très utilisé dans le domaine des matériaux composites où il est alors inséré dans une matrice polymère [1, 2].
Ainsi Fibershell® fabrique des coques de téléphones en matériaux composites à base de fibres de lin et de résine thermoplastique en polyester. Ceci permet l'obtention d'un matériau très léger composé d'au moins 50% de fibres de lin [2].
Les fibres de coton ou de laine sont principalement utilisées pour des applications textiles et des applications techniques comme l'isolation thermique ou phonique. Grâce à sa douceur et à son hydrophilie, le coton non tissé est utilisé pour des applications médicales et cosmétiques telles que les lingettes cosmétiques ou les blouses et draps jetables des hôpitaux.

I-1.2. Fibres artificielles

Les fibres artificielles (l'acétate de cellulose, la viscose, le triacétate de cellulose…..) sont obtenues par transformation de fibres naturelles [3]. Par dissolution des fibres naturelles et filage de la solution par un procédé d'extrusion, des fibres peuvent être obtenues [4]. Ainsi, les fibres de lanital sont obtenues à partir de caséine de lait et les fibres de viscose, à partir de la cellulose. Ces dernières peuvent être utilisées par l'industrie textile pour de l'habillement et par l'industrie automobile en tant que renfort d'élastomères. Les fibres d'acétate de cellulose quant à elle sont utilisées dans les filtres de cigarettes.

I-1.3. Fibres synthétiques

Les fibres synthétiques (nylon, élasthanne, polyester, acrylique…) sont des fibres obtenues par filage d'un polymère synthétique comme les polyamides [3], les polyesters [5], les polyoléfines [6], les acryliques [7]….. Les polymères sous forme de granulés sont extrudés par voie fondue ou par voie solvant puis filés pour obtenir des fibres.
La fibre synthétique la plus produite dans le monde est le polyester. Elle est surtout utilisée sous forme de fibres textiles mélangées au coton ou à la laine pour l'habillement. Les plus connues des fibres textiles polyesters sont le Tergal et le Dacron dont l'invention remonte aux années 1950.
Des propriétés spécifiques peuvent être apportées lors des opérations de transformation des matières de base : tissage [8], tricotage [9], procédé d'élaboration de non-tissés [10, 11],

orientation des fibres selon les directions de sollicitation pour jouer sur les propriétés de résistance et concevoir des structures textiles en trois dimensions.

C'est principalement au cours de l'ennoblissement qu'une propriété particulière est donnée à une fibre. L'ennoblissement textile confère aux fils et aux étoffes leurs couleurs, leur aspect final et certaines propriétés d'usage par différentes opérations mécaniques ou chimiques (apprêt, impression, gravure).

En déclin en occident, l'industrie textile demeure cependant dynamique dans les domaines du textile technique et du textile de luxe. Notre travail consistant à développer des cosmétotextiles, nous nous sommes intéressés au développement des textiles intelligents.

I-2. Développement de textiles fonctionnels.

Le domaine du textile s'étend du textile classique utilisé pour l'habillement, la mode au textile technique utilisé dans le médical, le sport, le bien être….
La tendance générale de l'industrie textile est de donner de plus en plus de fonctionnalités aux textiles pour qu'ils soient le plus près des attentes techniques des consommateurs.

Ces fonctionnalités peuvent être intrinsèques aux fibres, comme dans le cas des fibres Cocona® provenant de la noix de coco et permettant la fabrication de vêtements imperméables plus respirants [12], du Milkofil ® à base de caséine du lait qui en plus de sa stérilité, stimule la circulation sanguine et permet une meilleure respiration de la peau [13], du Lenpur ® issue de la pulpe du pin blanc du Canada qui présente des propriétés anallergiques, antiodeurs et respirantes [14] ou encore du Sportwool™ qui allie laine Mérino et polyester permettant la réalisation de vêtements légers, élastiques, respirants, anti-odeur, et protégeant des UV [15].

La fonctionnalité du textile peut également être apportée par l'application de microcapsules [16-19] permettant l'apport d'odeur [20], de propriétés cosmétiques [21-23], de propriétés antimicrobiennes [24] ou de propriétés thermorégulatrices par encapsulation d'un matériau à changement de phase [25-29].

En cosmétologie par exemple, des substances hydratantes, énergisantes ou amincissantes sont encapsulées dans les fibres de sous vêtements et de collants [21]. Par frottement mécanique, les microcapsules se brisent et libèrent leur contenu [30].

Les microcapsules peuvent être appliquées sur le textile par un certain nombre de techniques : foulardage, enduction, pulvérisation ou épuisement de bain [29, 31, 32] … Le procédé d'application des microcapsules nécessite généralement l'utilisation d'un composé supplémentaire à ceux de la formulation des microcapsules nommé liant et dont le rôle est de lier les microcapsules au textile [19, 20, 33]. Il peut s'agir de liant acrylique, polyuréthane, polysiloxane, urées ….[16, 31, 32, 34]. Le liant est choisi en fonction de sa compatibilité avec la dispersion de microcapsules, en fonction du textile sur lequel les microcapsules sont appliquées, de la technique d'application des microcapsules sur textile et du rendu attendu : douceur, souplesse, élasticité…
Toutes ces techniques de fixation des microcapsules aboutissent à la formation de textiles intelligents où l'agent actif est libéré par rupture de la membrane en présence de stimuli appropriés : friction, température corporelle, action mécanique lors du contact direct avec la peau [19, 20, 22-24].

Enfin, afin d'évaluer la résistance mécanique des microcapsules et leur tenue sur le textile, différents tests peuvent être réalisés : tests de friction, tests d'abrasion, tests de tenue aux lavages [29, 31, 32].

Etant donné le large choix de polymères pour former les microcapsules, de fibres textiles, de techniques d'application et de liants disponibles, les possibilités de développer des textiles imprégnés de microcapsules sont vastes.

II. Application des microcapsules sur textile.

L'application cosmétotextile visée nécessite de réaliser des microcapsules et de choisir des liants permettant l'accrochage des microcapsules sur les textiles sélectionnés.

Nous avons sélectionné le coton qui nous permettrait de réaliser des textiles biosourcés imprégnés de microcapsules et le nylon pour l'accroche plus facile des microcapsules de même nature chimique et pour leur utilisation dans les vêtements plus techniques (fitness, lingerie, collants…).

La technique très largement employée par l'IFTH pour l'application de microcapsules sur textile est le procédé de foulardage (figure 1), que nous avons donc utilisé pour déposer les microcapsules synthétisées précédemment sur coton et nylon.
Cette technique consiste en l'imprégnation du tissu choisi dans un bain de microcapsules.

Afin d'avoir une concentration maximale en microcapsules, nous avons utilisé la dispersion de microcapsules pure ([microcapsules] = $7{,}07 \times 10^9$ microcapsules/ml soit environ 100 g/l) obtenue en fin de synthèse, à laquelle peut être ajouté un liant permettant d'améliorer la fixation des microcapsules aux fibres du textile. Habituellement, la concentration en microcapsules dans le bain est plus faible : Monllor et al utilisent une concentration en microcapsules de 30 g/l et Rodrigues et al, une concentration de 50 g/l [31, 32].

Une fois le tissu imprégné, il passe à travers 2 cylindres compresseurs dont la pression est fixée à 1 bar (foulard MATHIS, 40 cm de large). Le textile est ensuite soumis au traitement thermique de 120°C pendant 3 minutes (four thermique ZIMMER, voix sèche) puis récupéré pour observation. Ces conditions opératoires ont été définies en fonction de notre système, des liants utilisés et de l'expertise de l'IFTH.

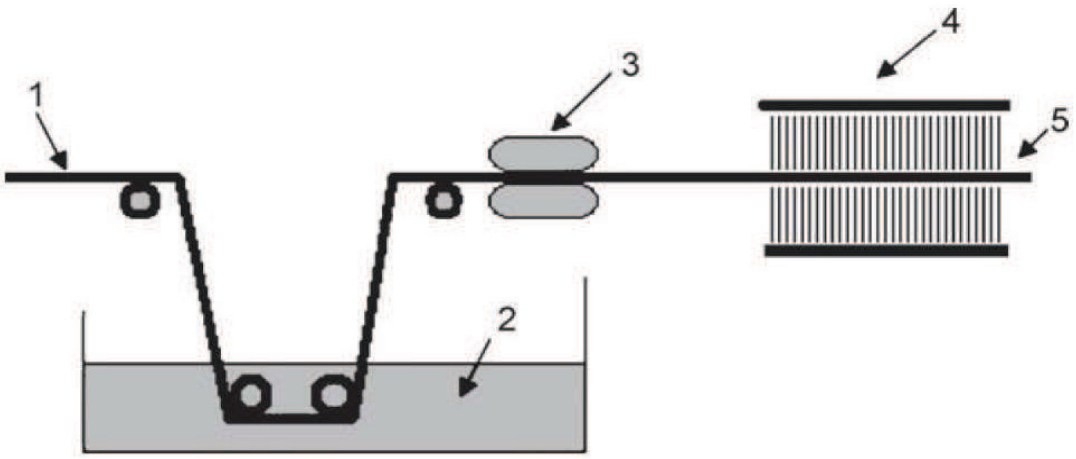


Figure 1 – Représention schématique du procédé de foulardage permettant l'application des microcapsules sur textile. (1) tissu non traité ; (2) bain de microcapsules avec ou sans liant ; (3) zone de compression ; (4) séchage et traitement thermique ; (5) tissu traité contenant les microcapsules [32].

Nous avons commencé par réaliser des tests préliminaires d'application des microcapsules sur coton et nylon sans liant, afin de vérifier la tenue de notre système au foulardage et au traitement thermique. Une fois celle-ci vérifiée, nous avons testé 4 liants différents afin d'étudier leur effet sur la tenue des microcapsules et l'aspect final des fibres de coton et de nylon.

II-1. Tests d'applications sans liant.

Des tests préliminaires ont été réalisés afin d'évaluer le comportement des microcapsules au foulardage (résistance à la pression des cylindres et résistance à la température du traitement). Ainsi, ces tests ont été réalisés en gardant les conditions fixées de 1 bar pour les cylindres et 120°C pendant 3 minutes pour le traitement thermique, en utilisant un bain contenant la dispersion de microcapsules pure, sans liant. Ces tests ont été réalisés sur des bandes de coton et de nylon de 3,5 cm sur 12 cm. Ces deux supports textiles ont été fournis par l'IFTH. Ce sont des tissés de grammage 140 g/m². Ils sont désensimés, désencollés et blanchis.

II-1.1. Applications sur nylon.

Les clichés MEB sont réalisés 2 jours après l'application des microcapsules sur textile à l'aide du MEB Hitachi S800 avec une tension d'accélération des électrons de 5kV. Une petite pièce du cosmétotextile est prélevée au centre de la bande, collée sur le support du MEB et métallisée sous vide avant d'être observée dans les conditions précisées précédemment.

Nous pouvons observer sur la Figure 2 (a) et (b) que les différentes fibres nylon du tissu sont collées entre elles. Ceci provient probablement du tensioactif qui a tendance à filmifier. Nous pouvons également distinguer les microcapsules principalement situées entre les fibres de nylon (flèches dur la figure 2 (b)). Celles-ci sont bien visibles et ne paraissent pas endommagées par les traitements mécanique (cylindre à 1 bar) et thermique (120°C pendant 3 minutes) subis. Elles résistent donc bien au foulardage et malgré l'absence de liant sont présentes en assez grand nombre sur les fibres nylon du tissu.

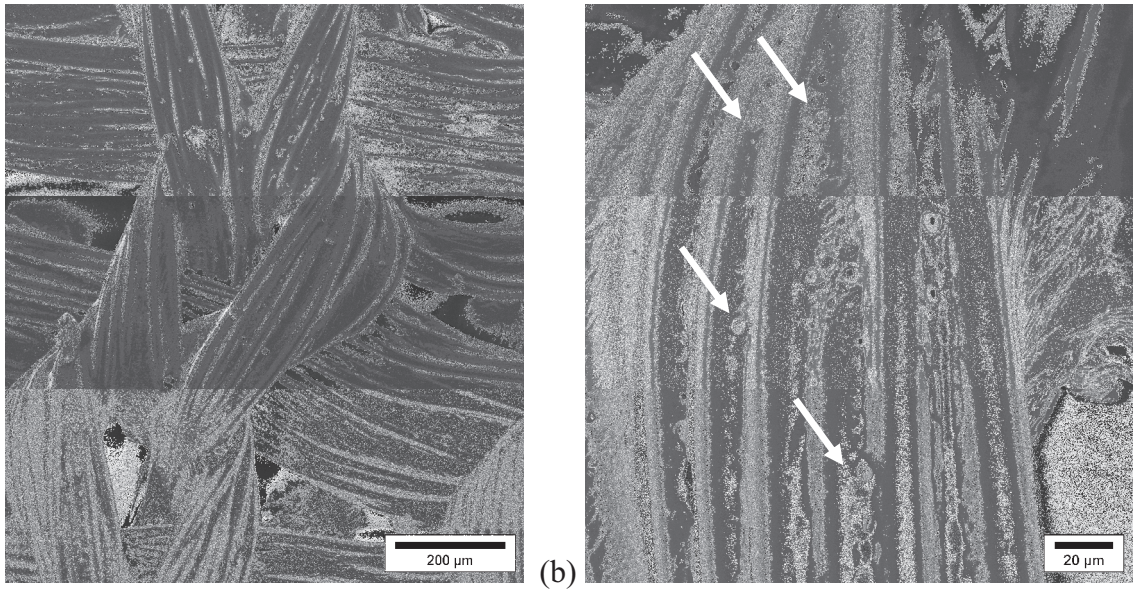
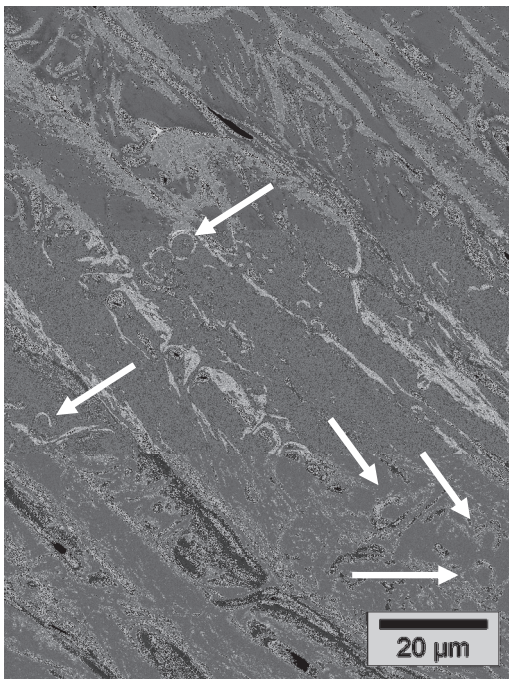


Figure 2 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur nylon sans liant. Observation MEB réalisée 2 jours après l'application sur textile. (a) échelle de 200µm, (b) échelle de 20µm.

II-1.2. Application sur coton

Dans le cas du coton (Figure 3), nous pouvons distinguer les microcapsules (cf flèches) mais celles-ci paraissent elles aussi être engluées par le tensioactif. Elles ne paraissent pas endommagées par les traitements mécanique et thermique subis mais sont bien moins nombreuses que sur le nylon. Ceci peut s'expliquer par une accroche et une tenue favorisée sur le nylon par les liaisons hydrogène fibre nylon-microcapsules nylon.

(a) 

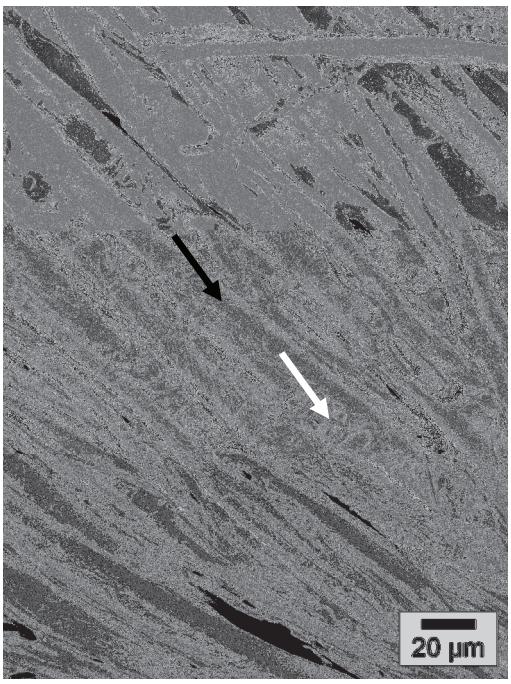
(b) 

Figure 3 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur du coton sans liant. Observation MEB réalisée 2 jours après l'application sur textile. (a) échelle de 20µm, (b) échelle de 20µm.

Au vu des clichés MEB, nous pouvons donc conclure que les microcapsules ont une bonne résistance au foulardage et qu'elles sont présentes sur les fibres de coton et de nylon malgré l'absence de liant.

Les microcapsules étant résistantes aux traitements mécanique et thermique, nous pouvons donc maintenant utiliser la technique du foulardage en testant différents agents liants.

II-2. Tests d'applications avec liants

II-2.1. Choix des agents liants

Afin de choisir l'agent liant le mieux adapté à notre système, nous avons sélectionné 4 agents liants sans formaldéhyde et compatibles avec notre système :

- Sanitized T-99-19 de Clariant: tétraalkylammonium fonctionalisé silicium
- Protorez FFO 01 de Tanatex Chemicals : composé urée
- Perapret PU New de BASF : composé polyuréthane
- Fixapret NF de BASF : composé diméthyldihydroxyéthylène-urée.

Mis à part le liant Sanitized utilisé en solution à 1% massique dans l'eau, tous les autres agents liants sont utilisés en solution à 5% massique dans l'eau. La solution d'agent liant ainsi réalisée est ensuite ajoutée sous agitation à la dispersion pure de microcapsules EM30032012 (5% massique de solution d'agent liant par rapport à la masse de dispersion de microcapsules).

Les tissus (coton et nylon) ont ensuite été imprégnés de ces différents mélanges puis foulardés dans les conditions décrites précédemment (cylindres à 1 bar et traitement thermique à 120°C pendant 3 minutes). Le même lot de microcapsules (EM30032012) a été utilisé pour les applications sur nylon et coton réalisées avec les 4 différents liants.

II-2.2. Applications sur nylon.

Les échantillons obtenus sont observé en MEB dans les mêmes conditions que précédemment (Figures 4, 5, 6 et 7). Nous observons la présence de microcapsules plus ou moins engluées dans le tensioactif et l'agent liant (cf. flèches). Elles sont présentes en plus grand nombre que lorsqu'aucun agent liant n'a été utilisé. Nous remarquons aussi, quel que soit l'agent liant utilisé, la présence de « colliers de perles », comme si, les microcapsules étaient positionnées les unes derrière les autres entre deux fibres de nylon et recouvertes par l'agent liant. Les microcapsules sont donc présentes en grand nombre sur les fibres de nylon.

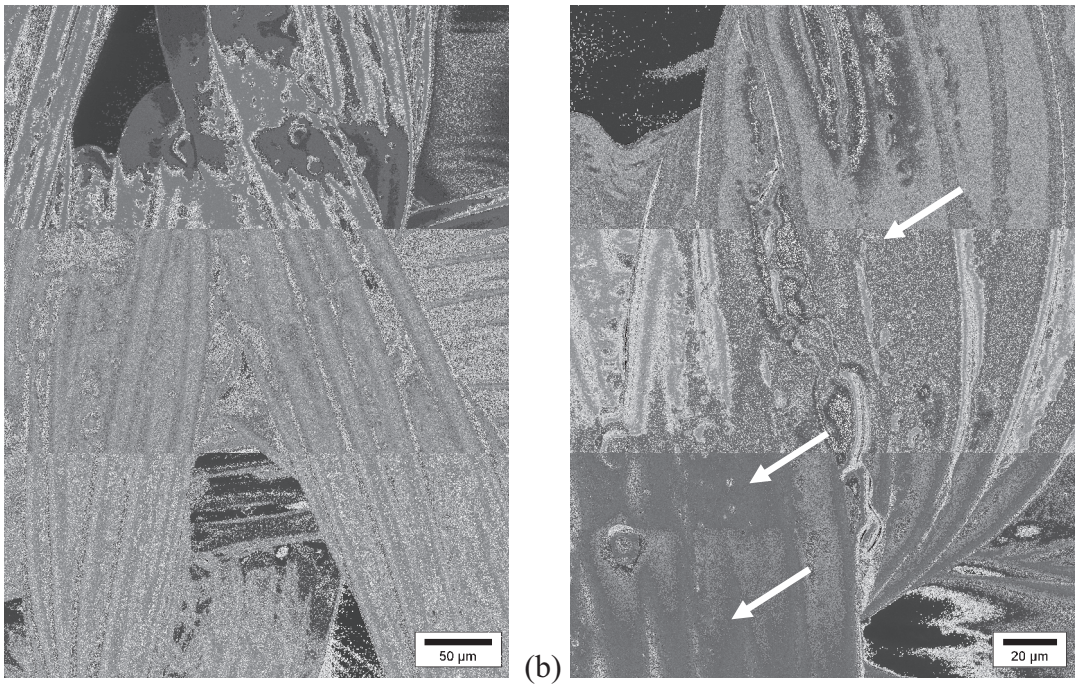


Figure 4 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Sanitized. (a) échelle de 50 µm, (b) échelle de 20µm.

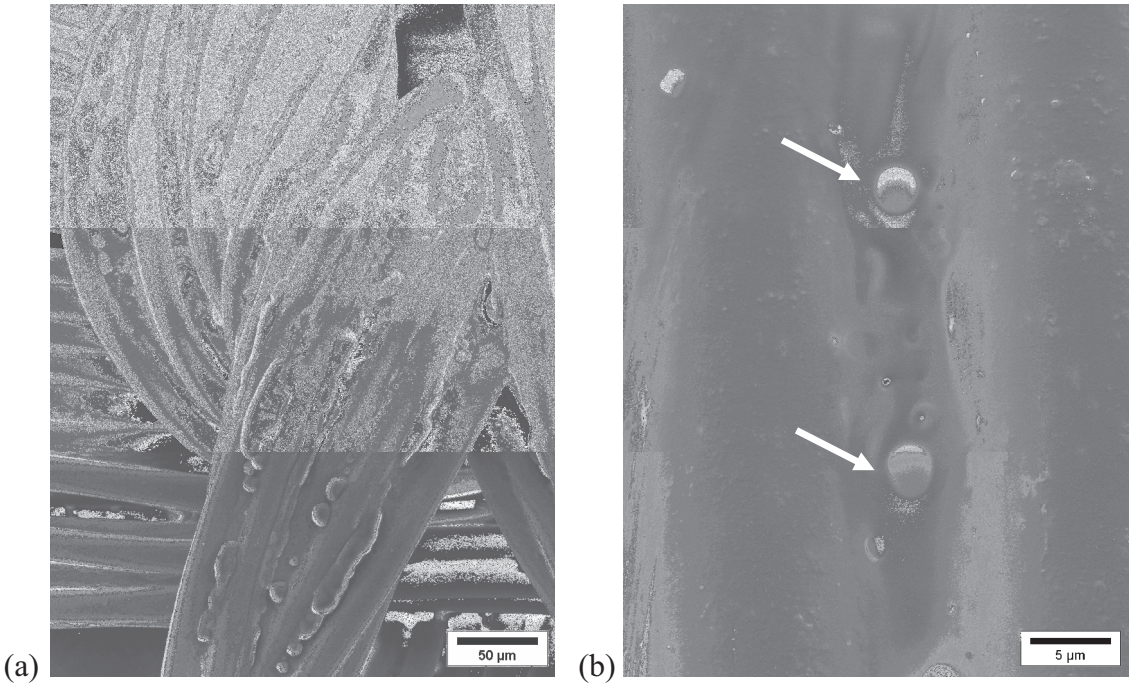


Figure 5 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Protorez. (a) échelle de 50µm, (b) échelle de 5 µm.

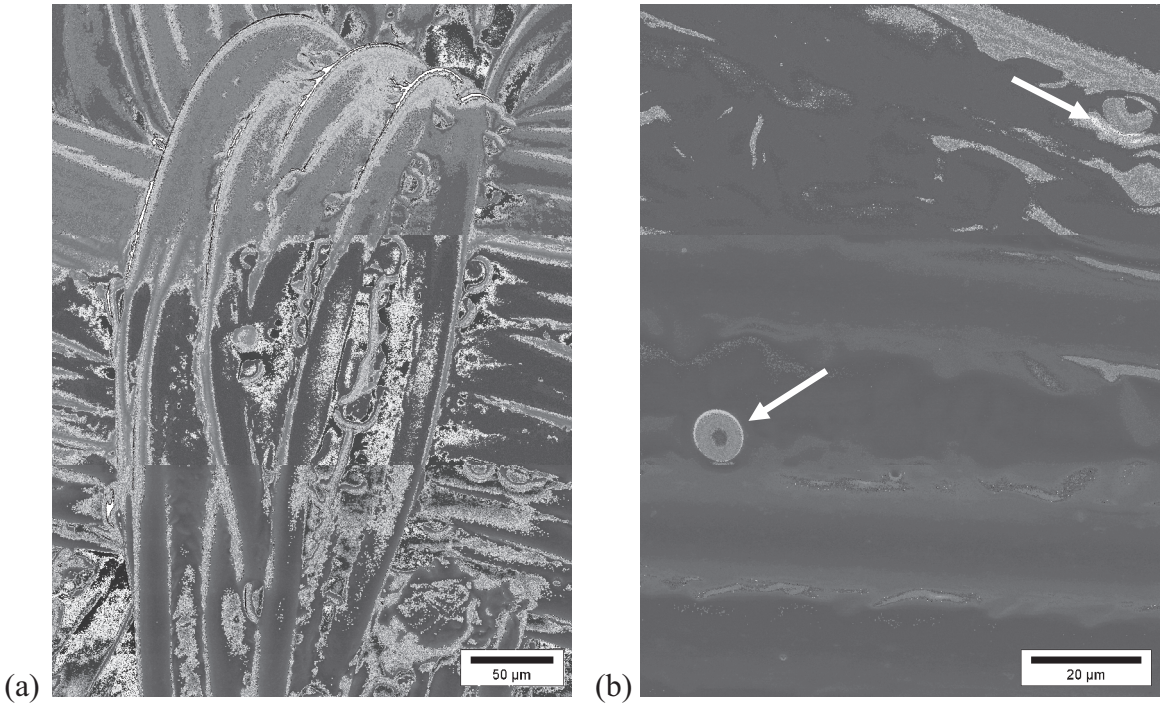


Figure 6 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Fixapret. (a) échelle de 50 µm, (b) échelle de 20 µm.

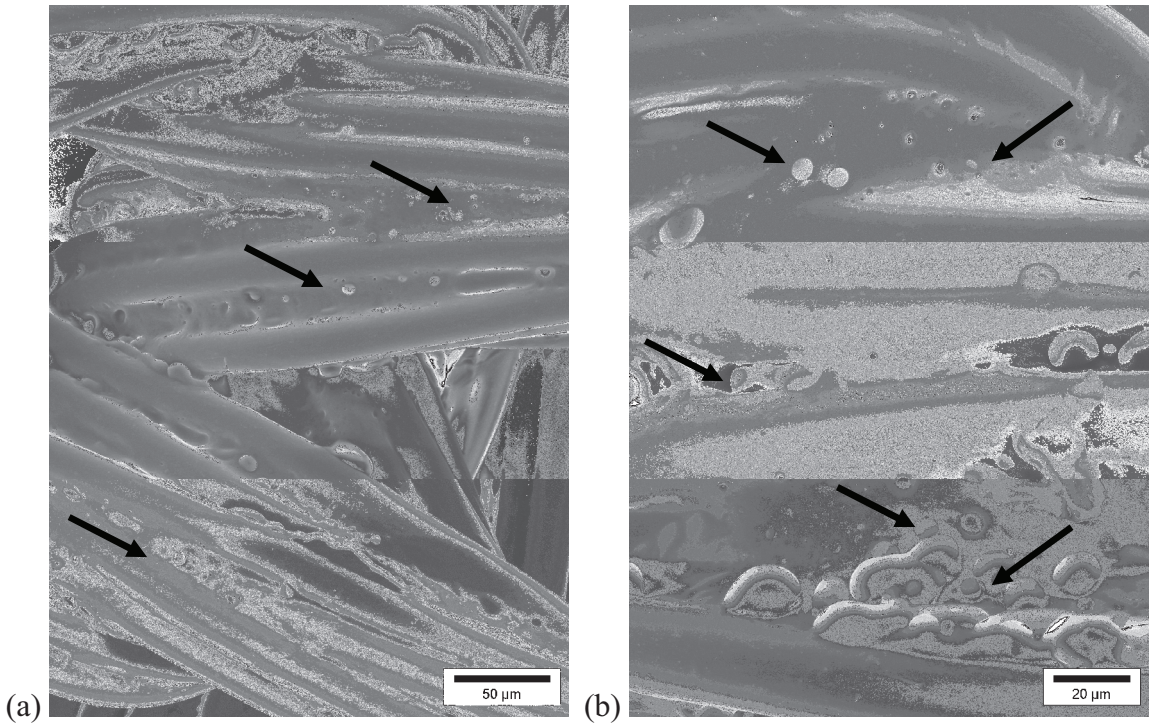
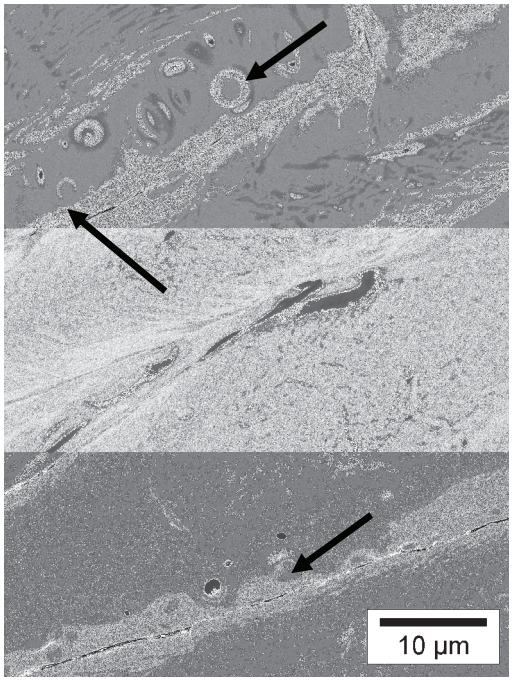


Figure 7 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Perepret. (a) échelle de 50 µm, (b) échelle de 20 µm.

II-2.3. Applications sur coton.

Dans le cas du coton (Figure 8, 9, 10 et 11), nous pouvons remarquer que les microcapsules sont présentes (cf. flèches) mais en faible nombre comparé au nylon. Elles ont aussi plutôt tendance à se placer entre les fibres et sont souvent engluées par l'agent liant et/ou le tensioactif. Nous remarquons une présence plus importante de microcapsules dans le cas du liant Protorez.

(a) 

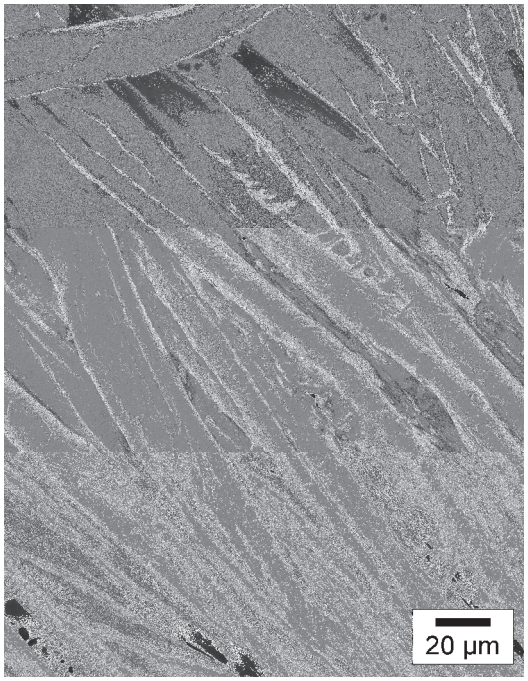
(b) 

Figure 8 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Sanitized. (a) échelle de 10 µm, (b) échelle de 20 µm.

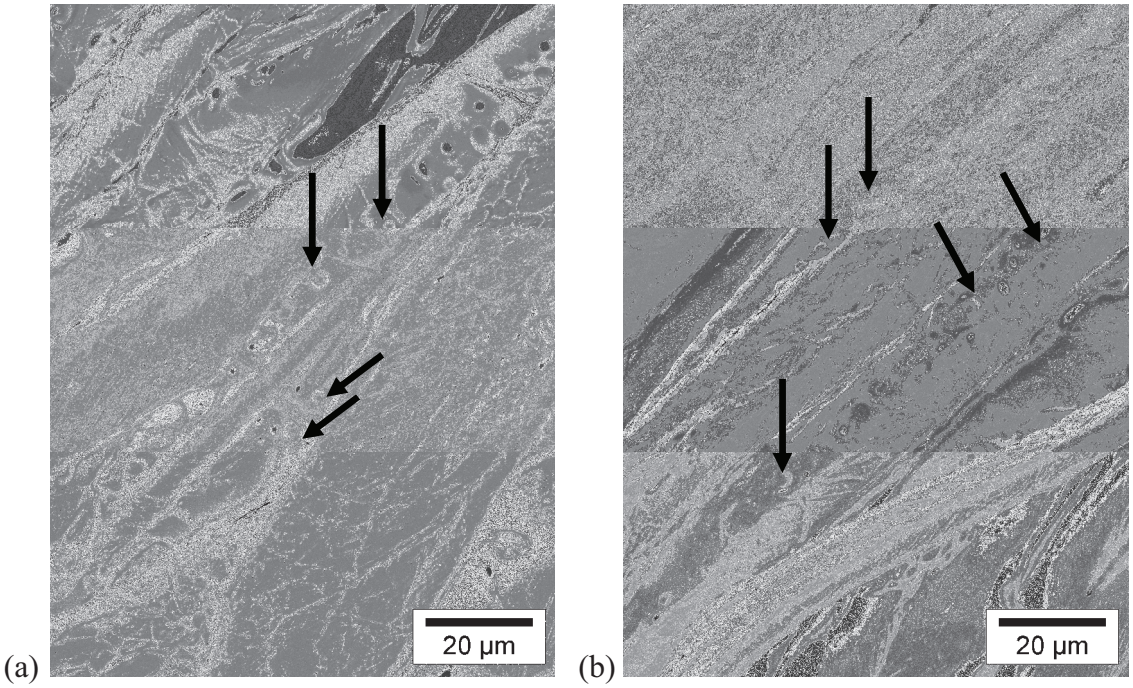


Figure 9 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Protorez. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 20 µm.

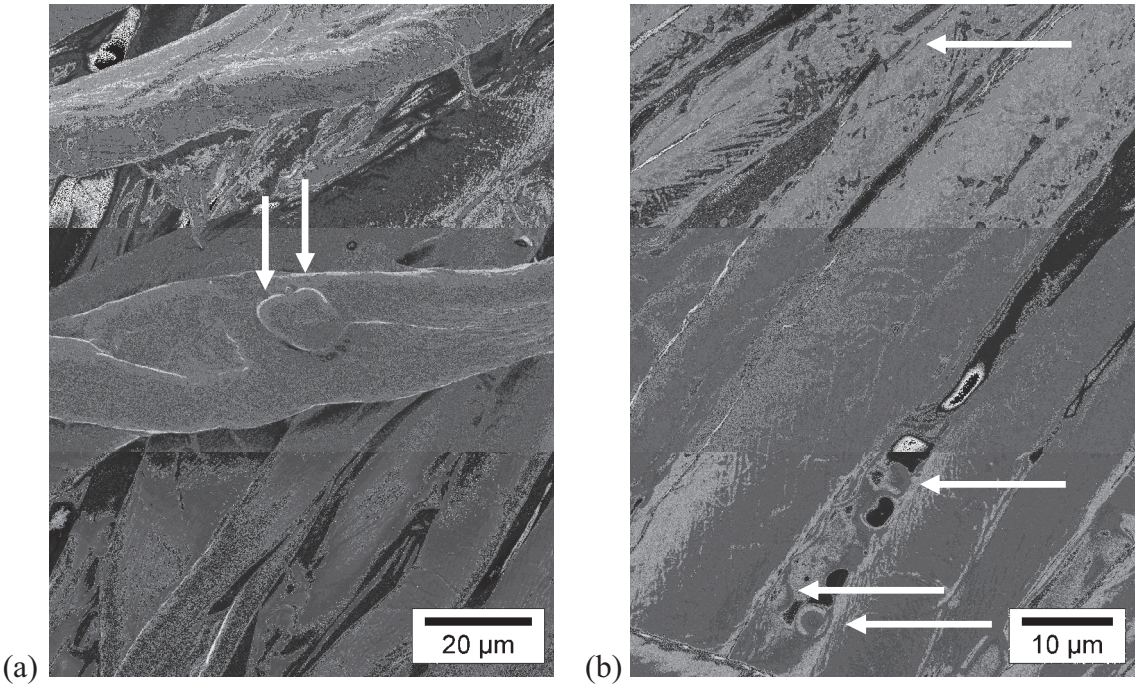


Figure 10 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Fixapret. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

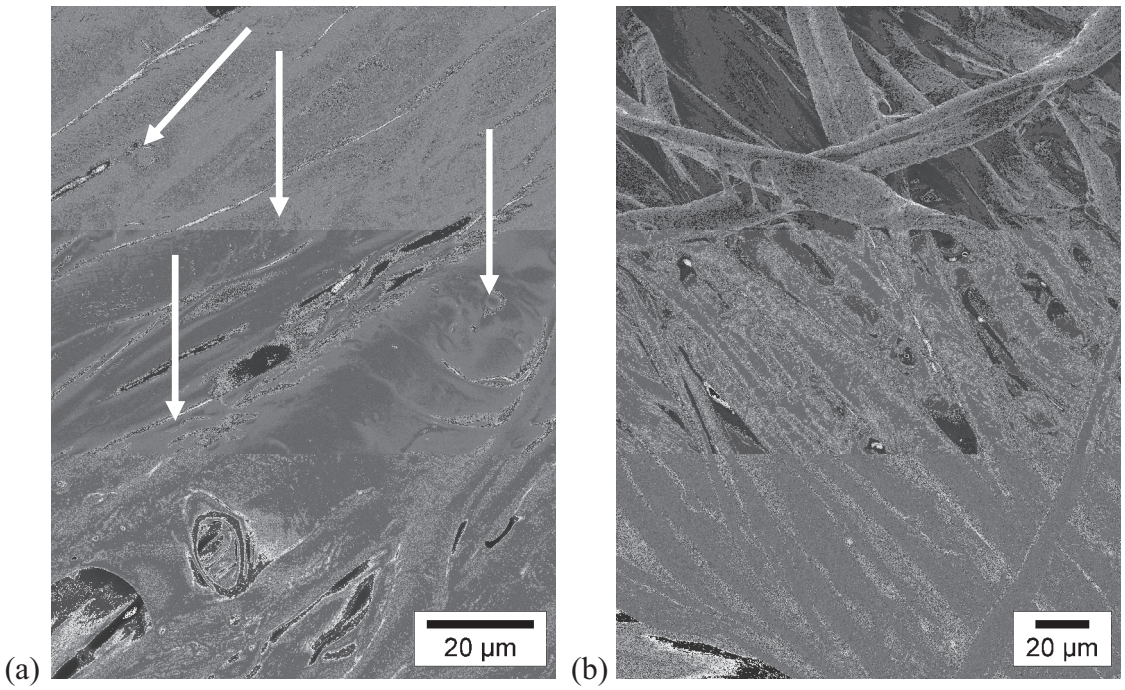


Figure 11 – Microcapsules EM30032012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Perepret. (a) échelle 20µm, (b) échelle 20 µm.

Quels que soient le liant et le textile utilisés, les microcapsules sont engluées sur et entre les fibres. Nous observons aussi que l'utilisation de liant permet le dépôt d'un plus grand nombre de microcapsules sur les fibres que lorsque celui-ci n'est pas présent. Aucune différence majeure n'est remarquée entre les différents liants utilisés.

III. Tests de tenue des microcapsules aux frottements et au lavage.

Une fois les microcapsules appliquées sur textile, leur contenu doit être libéré par frottement du tissu et rupture de la membrane. Nous avons donc testé la résistance aux frottements des microcapsules appliquées sur coton et nylon en présence des liants décrits précédemment. La machine utilisée pour effectuer ce test (Figure 12) permet de mimer les frottements sur le cosmétotextile. La pièce de coton (1) est placée en contact avec le cosmétotextile fixé (2) et est changée pour chaque nouvel échantillon testé. Le test de frottement consiste à mettre la pièce (1) au contact du cosmétotextile (2) et à lui faire faire 10 aller/retours en 10 secondes (à l'aide de la manivelle). Le cosmétotextile est ensuite détaché et la partie frottée est analysée en microscopie électronique à balayage.

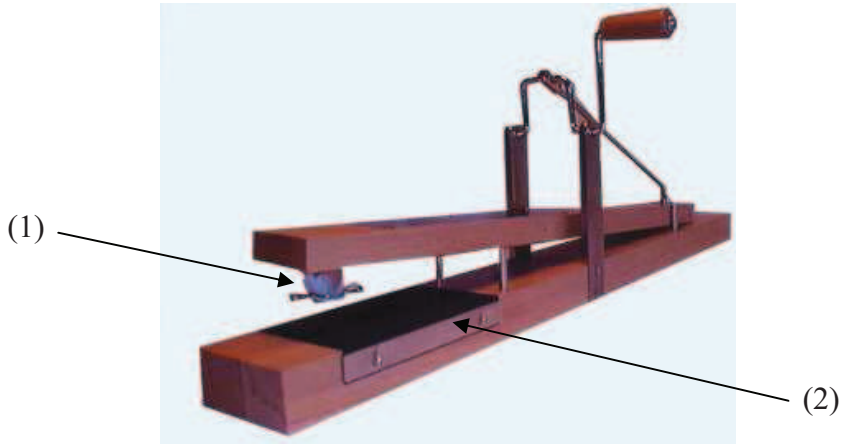


Figure 12 – Machine utilisée pour le test de frottement. (1) pièce de coton servant à effectuer le frottement ; (2) cosmétotextile attachée sur la pièce de bois fixe.

Un second test est réalisé afin de tester la tenue des microcapsules au lavage. Le test de lavage est réalisé avec une machine à laver classique de 15 litres à 40°C pendant 1h. La lessive est une lessive normée ECE utilisée à 0,5 g/l. L'essorage est réglé à 800 tr/min.

L'application des microcapsules sur textile a été réalisée avec le lot EM10092012 fraichement synthétisé pour respecter les mêmes conditions opératoires que les applications sur textiles réalisées dans la partie précédente. Ces deux tests sont réalisés le même jour que l'application des microcapsules sur le textile et les observations MEB, 2 jours après la réalisation de ces tests et dans les conditions décrites précédemment.

III-1. Tests aux frottements sur nylon.

Après les frottements réalisés, nous observons encore la présence de microcapsules EM10092012 (Figures 13, 14, 15 et 16). En effet, celles-ci étant bien engluées dans le tensioactif et l'agent liant, principalement entre les fibres, elles sont donc en partie protégées (cf. flèches). Nous pouvons cependant observer sur la première image de la Figure 13, la présence de microcapsules non endommagées sur la fibre. Celles-ci ont donc résisté aux frottements subis par les fibres.

Si l'on compare ces clichés aux clichés réalisés avant le test aux frottements, il semble que les microcapsules soient présentes en moins grand nombre après le test, les microcapsules restant étant majoritairement engluées entre deux fibres et donc protégées. Si l'on compare maintenant les différents agents liants, nous n'observons pas de différence majeure entre eux.

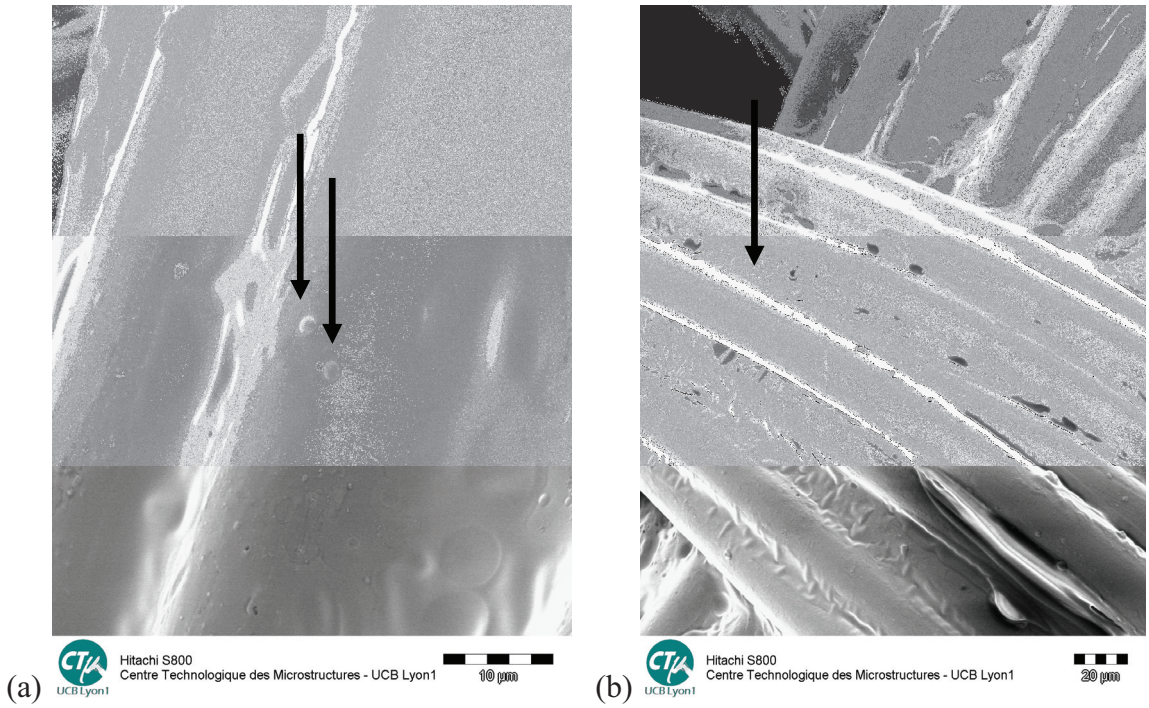


Figure 13 a – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Sanitized. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle de 10 µm, (b) échelle de 20 µm.

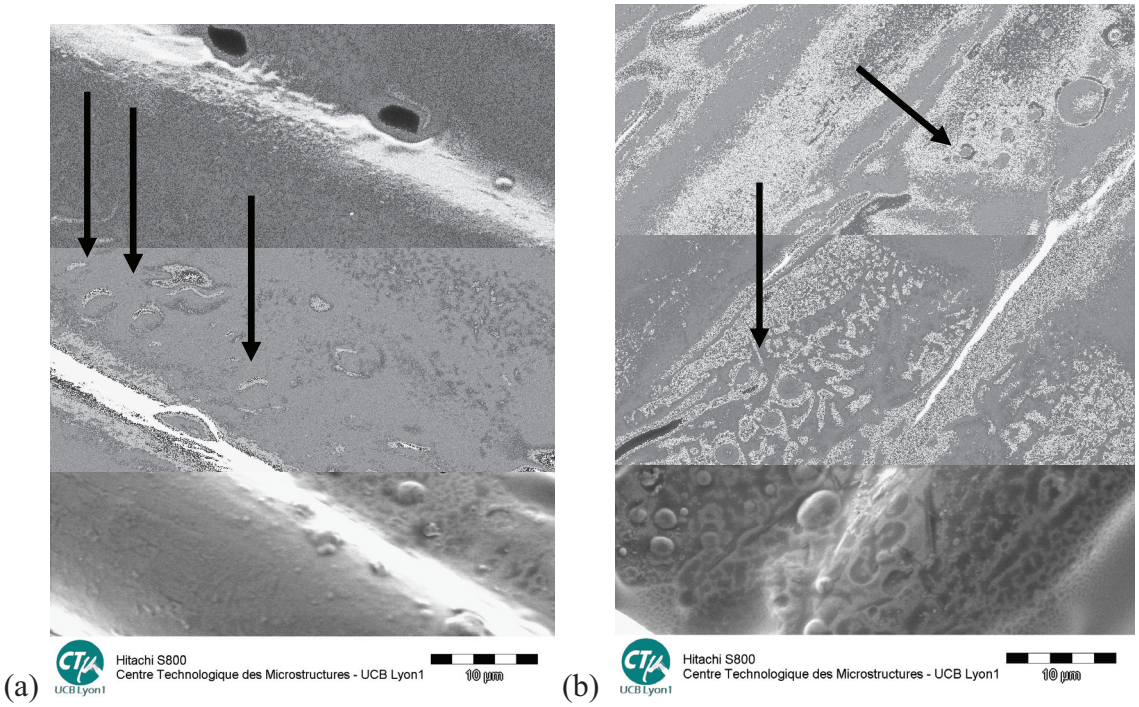


Figure 13 b – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Sanitized. Observation MEB réalisée après le test aux frottements.

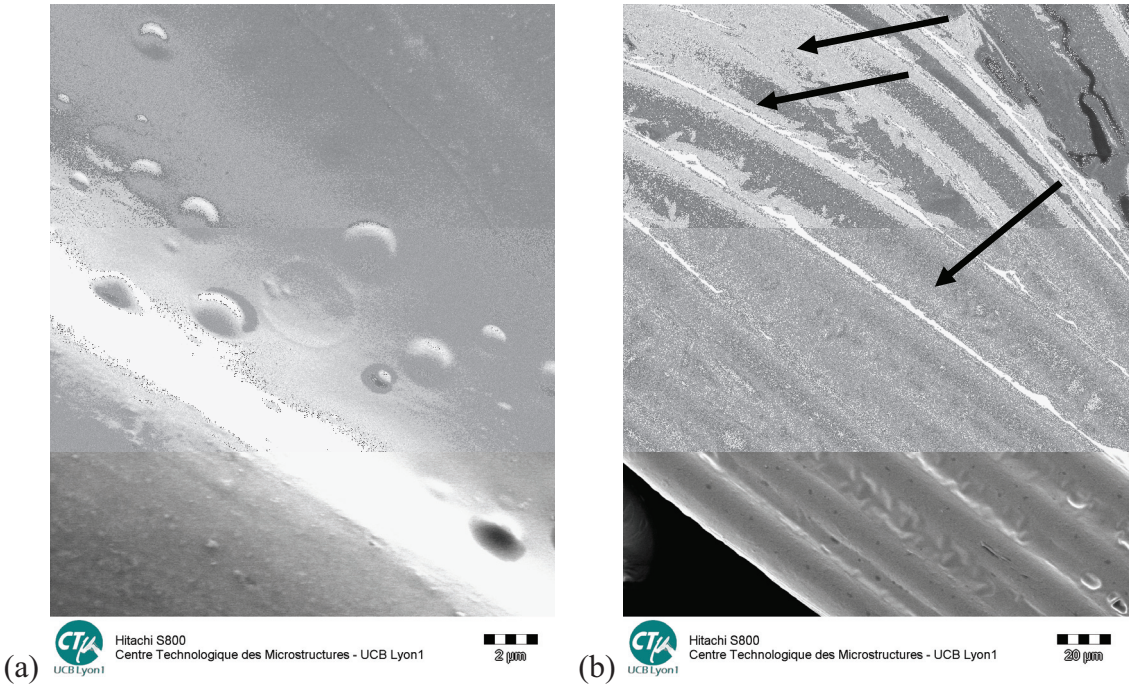


Figure 14 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Protorez. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 2 µm, (b) échelle 20 µm.

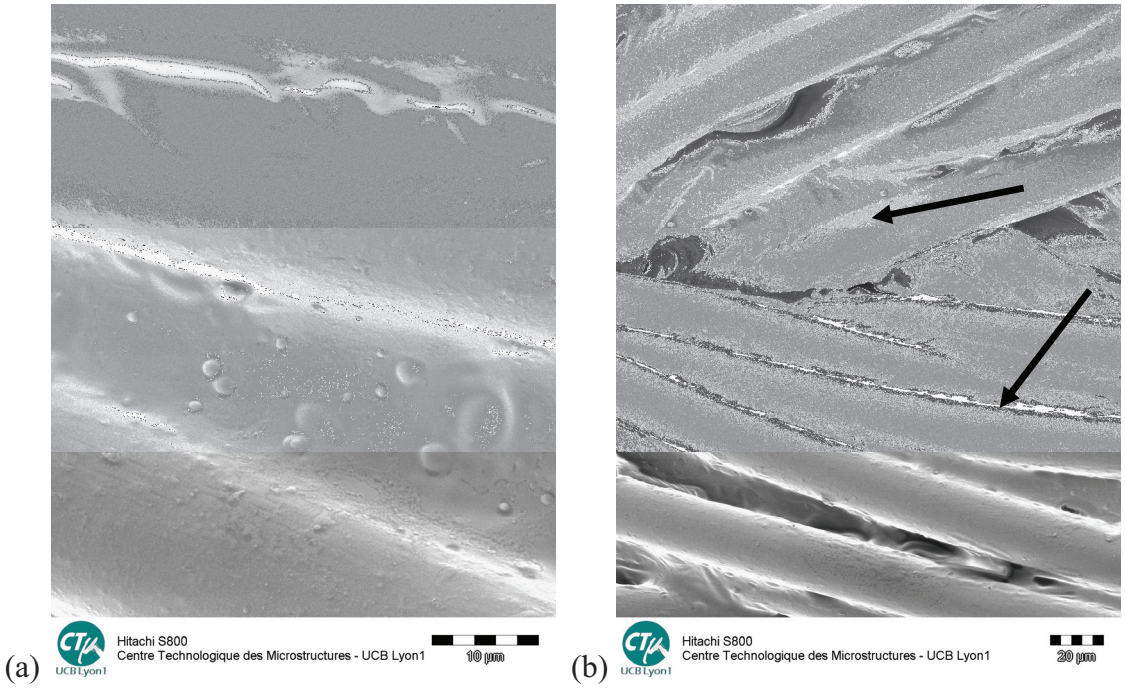


Figure 15 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Perepret. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 10 µm, (b) échelle 20 µm.

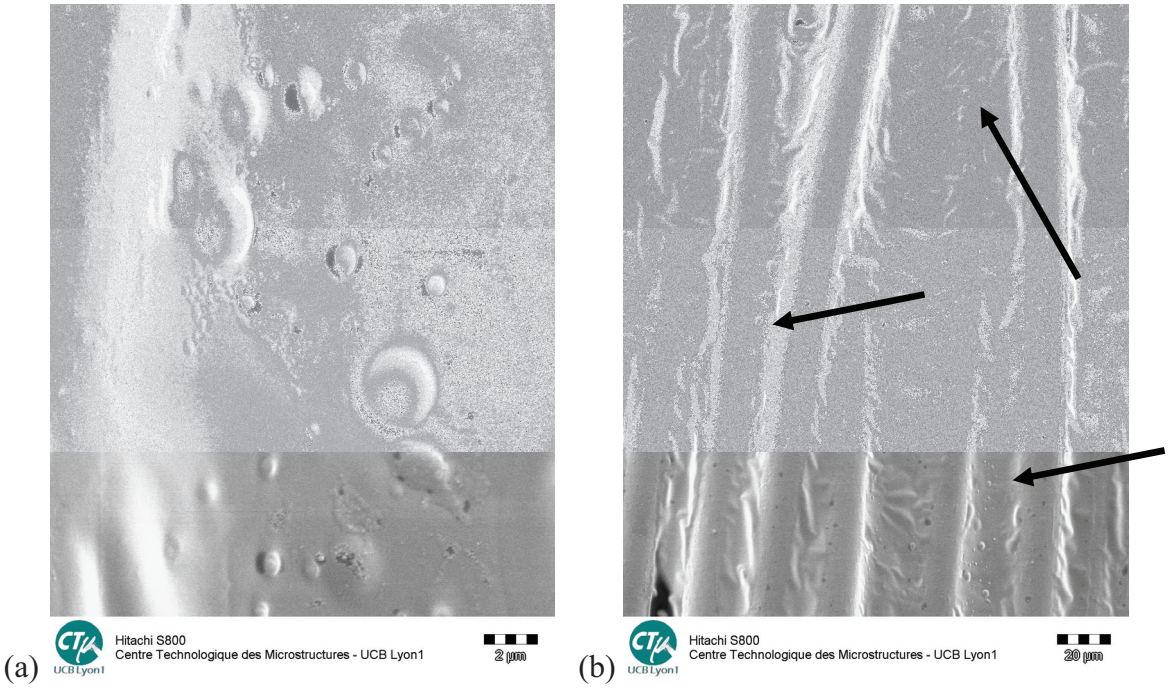


Figure 16 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Fixapret. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 2 µm, (b) échelle 20 µm.

III-2. Tests aux frottements sur coton.

Après avoir effectué les tests aux frottements sur les échantillons de coton contenant les microcapsules EM10092011 appliquées par foulardage en présence de liant, nous les avons observés au MEB. Après les tests aux frottements, nous n'observons presque plus de microcapsules. Dans le cas du Sanitized, une microcapsule a été observée sur l'échantillon (cf. flèches Figure 17). Pour le liant Perepret, nous en observons un plus grand nombre, engluées et situées entre deux fibres de coton. Nous observons également des trous dont le diamètre pourrait correspondre à celui des microcapsules. Ces trous pourraient donc être des empruntes de microcapsules arrachées lors des tests aux frottements. Les microcapsules n'étant déjà pas très présentes avant les tests aux frottements, il semble qu'elles soient en partie détruites ou éliminées par ce test.

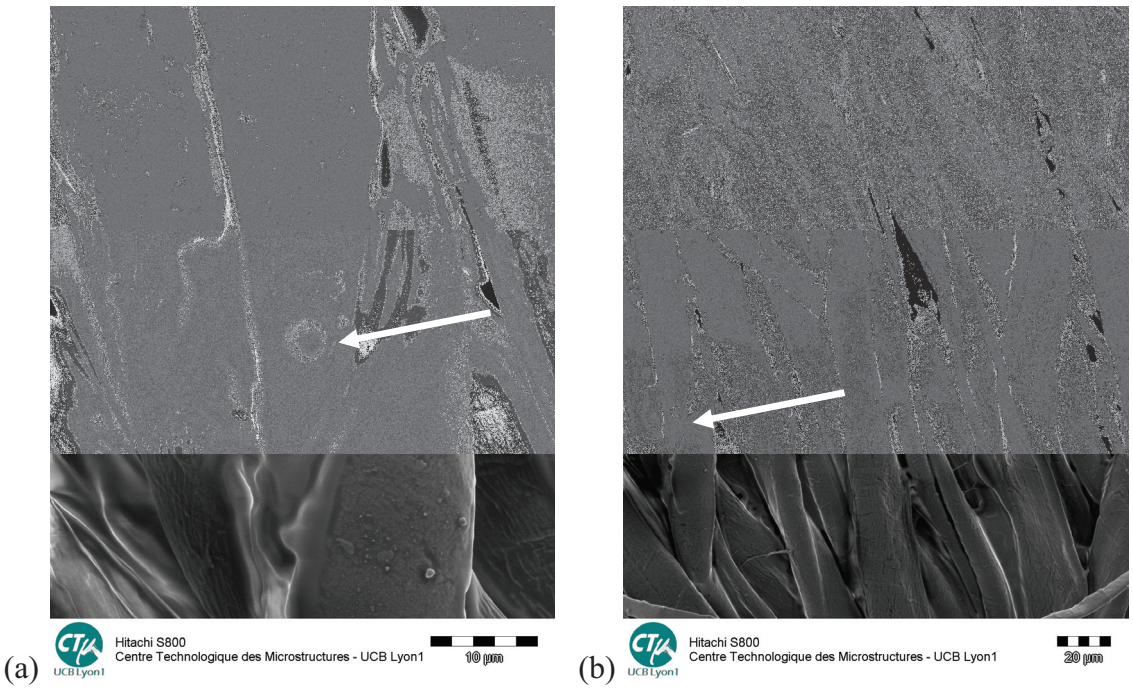


Figure 17 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Sanitized. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 10 µm, (b) échelle 20 µm.

.

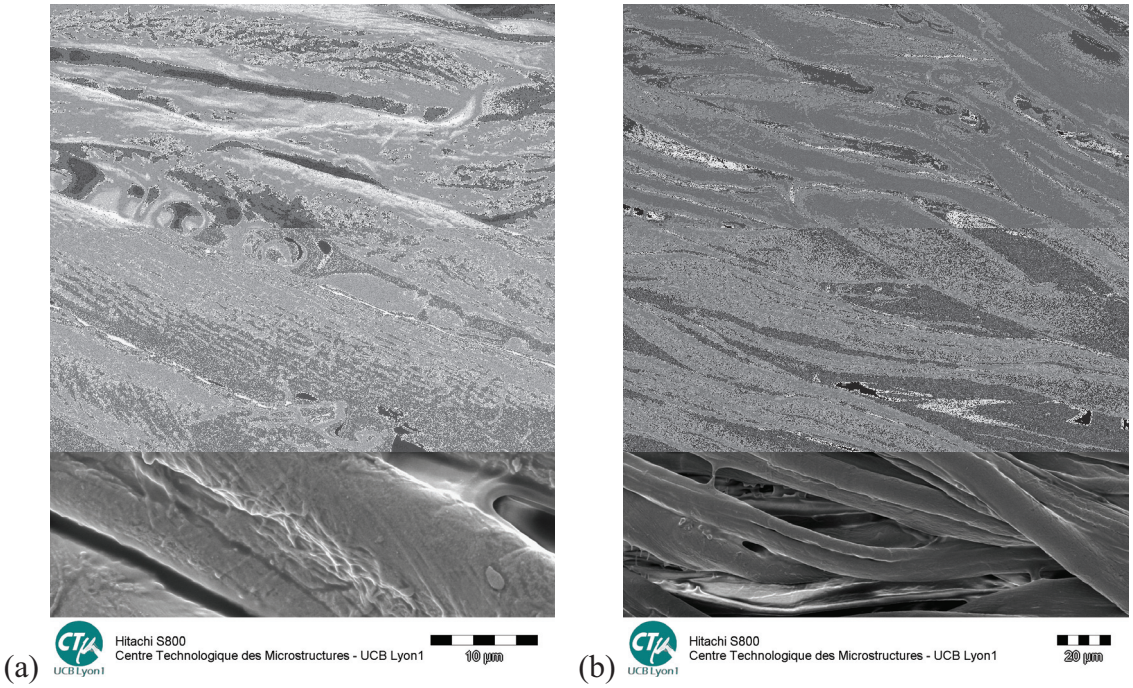


Figure 18 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Protorez. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 10 µm, (b) échelle 20 µm.

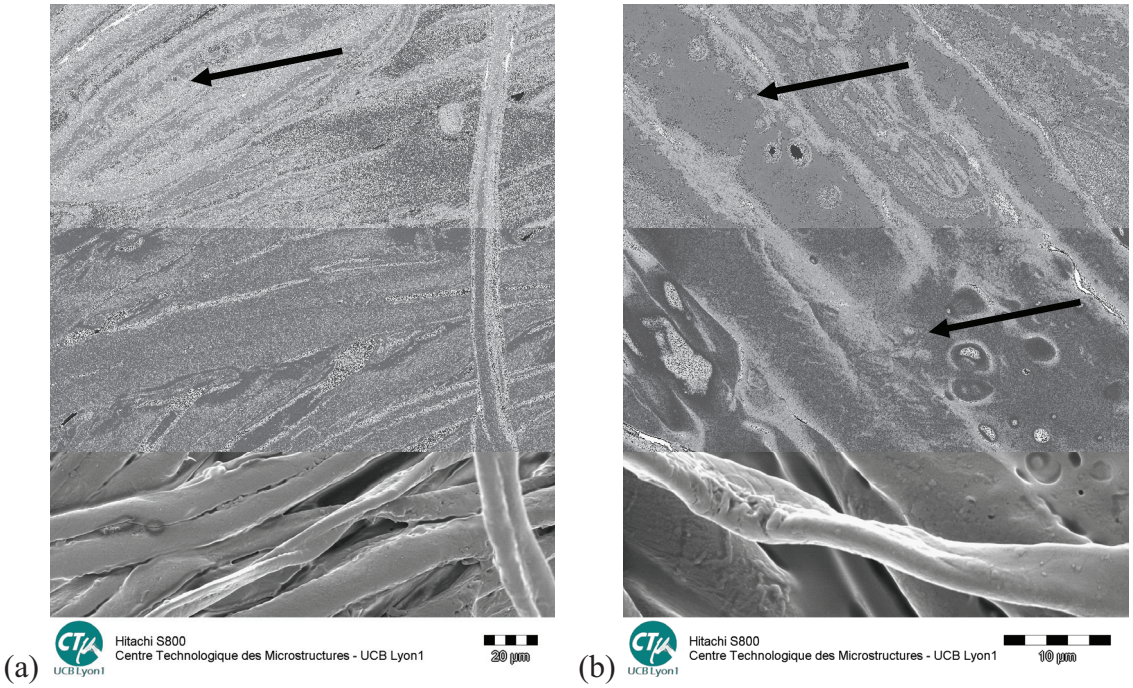


Figure 19 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Perepret. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

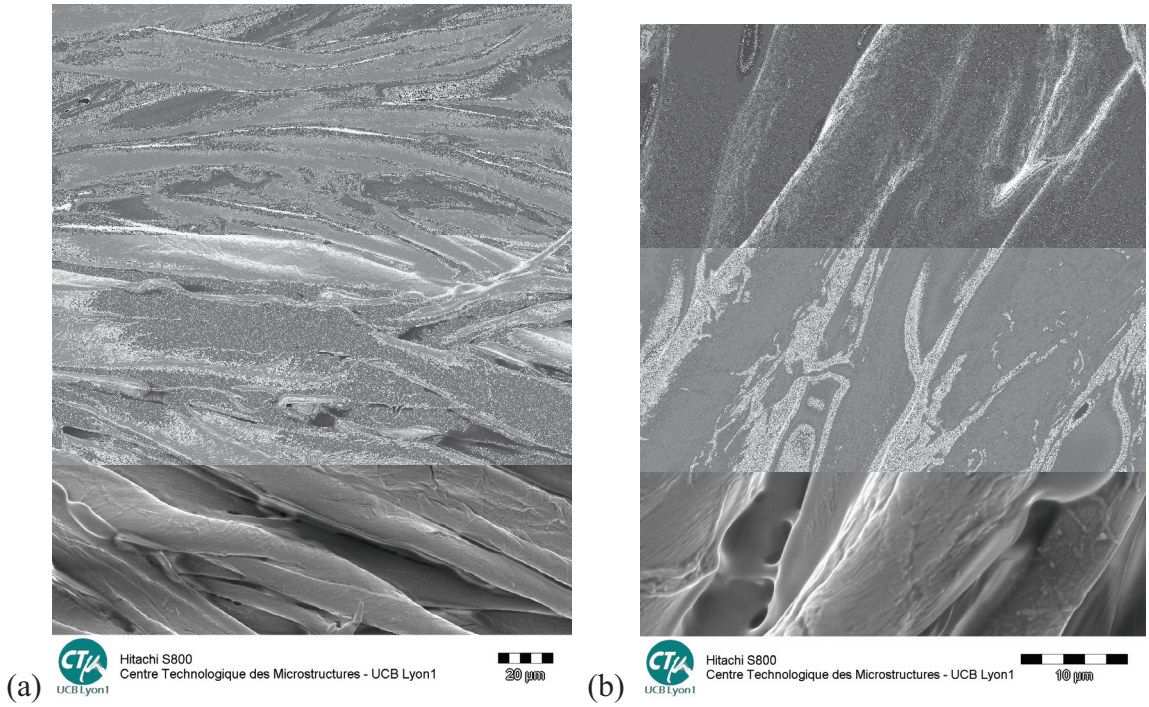


Figure 20 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Fixapret. Observation MEB réalisée après le test aux frottements. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

Il apparaît donc que quelle que soit la nature du textile utilisé, les microcapsules sont moins nombreuses après les tests aux frottements. Les microcapsules restantes sont majoritairement engluées entre les fibres et donc partiellement protégées. Peu de différences sont observées entre les différents agents liants.

III-3. Tests au lavage sur nylon.

Les clichés MEB effectués après lavage en machine des échantillons de nylon contenant des microcapsules EM10092012 appliquées par foulardage en présence de liant (Figures 21, 22, 23 et 24), montrent des fibres ayant un aspect différent de celui des fibres avant lavage. En effet après lavage du cosméto-textile, il est possible de distinguer les fibres une a une. L'agent liant et le tensioactif ont donc été éliminés par le lavage en machine. Ainsi, quelque soit l'agent liant, nous n'observons plus de microcapsules sur ou entre les fibres. Nous pouvons cependant observer des résidus sur les fibres qui pourraient correspondre aux membranes des microcapsules cassées. ces dernières ont donc été cassées ou éliminées par le lavage.

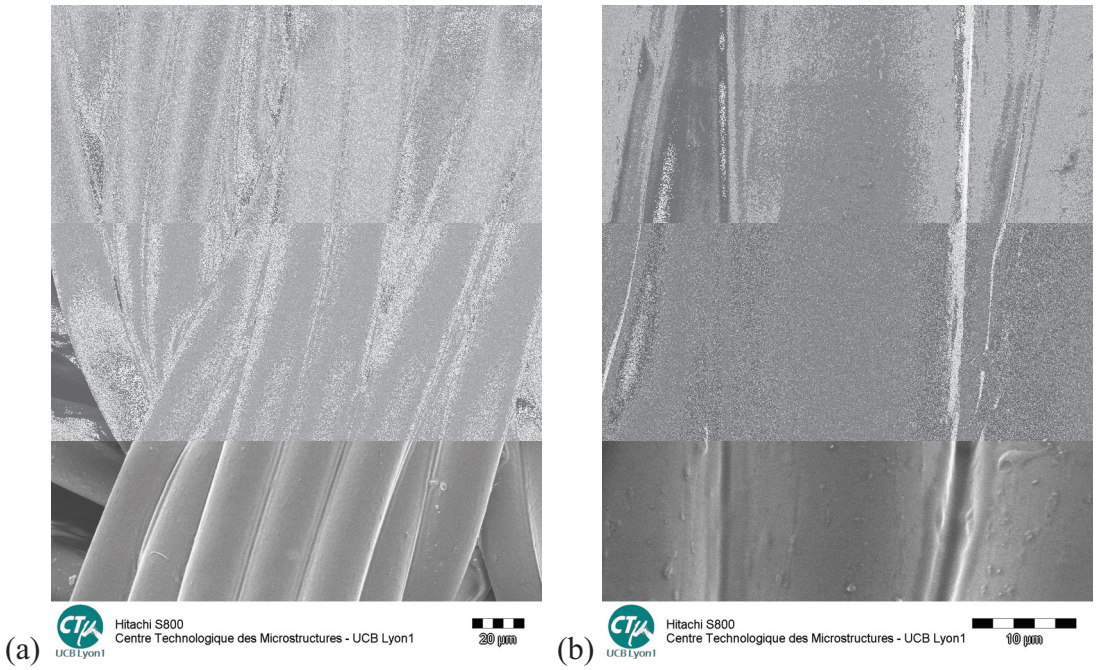


Figure 21 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Sanitized. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

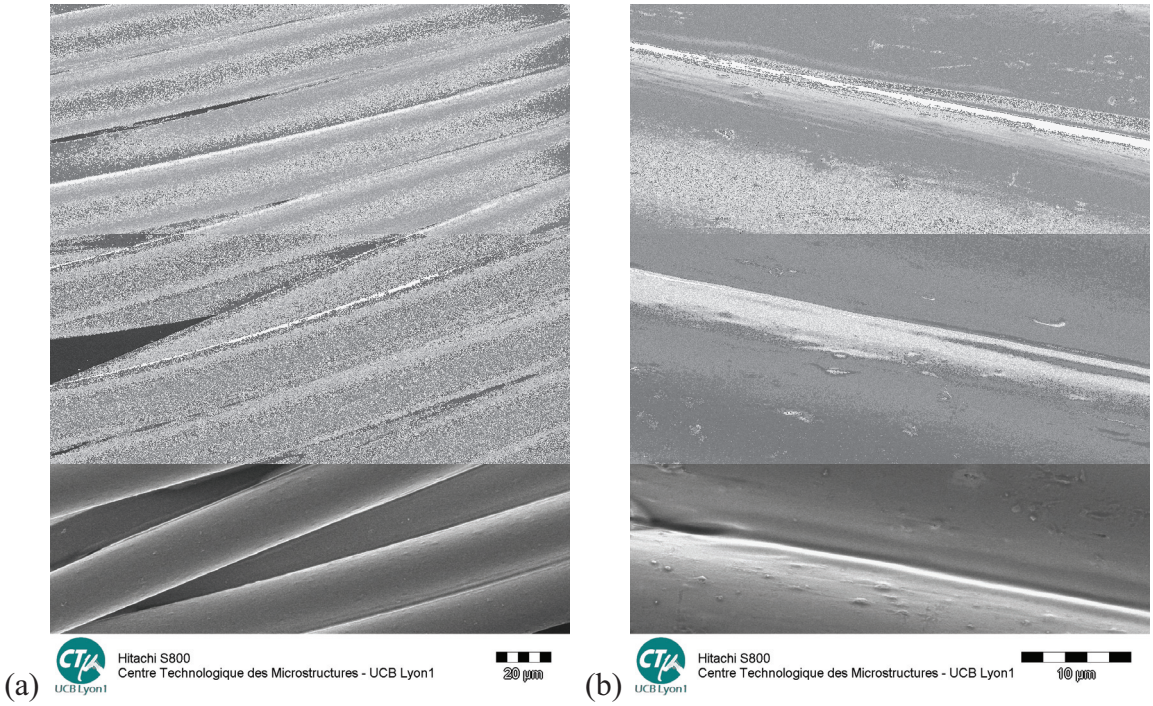


Figure 22 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Protorez. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

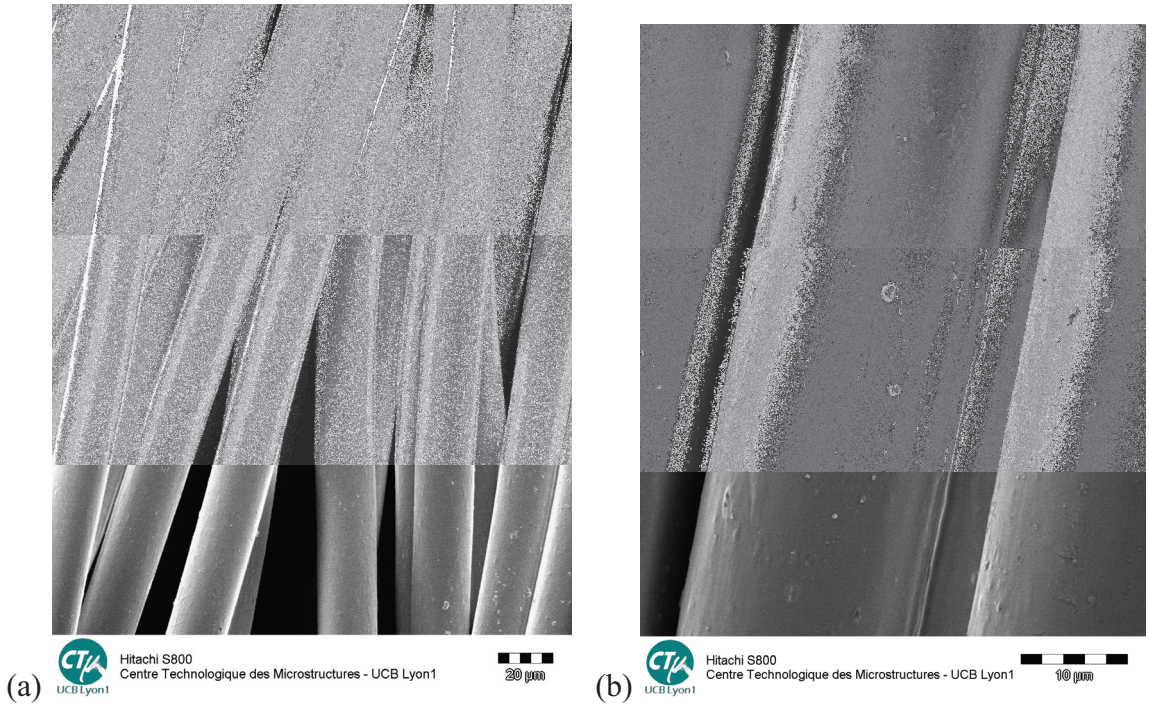


Figure 23 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Perepret. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

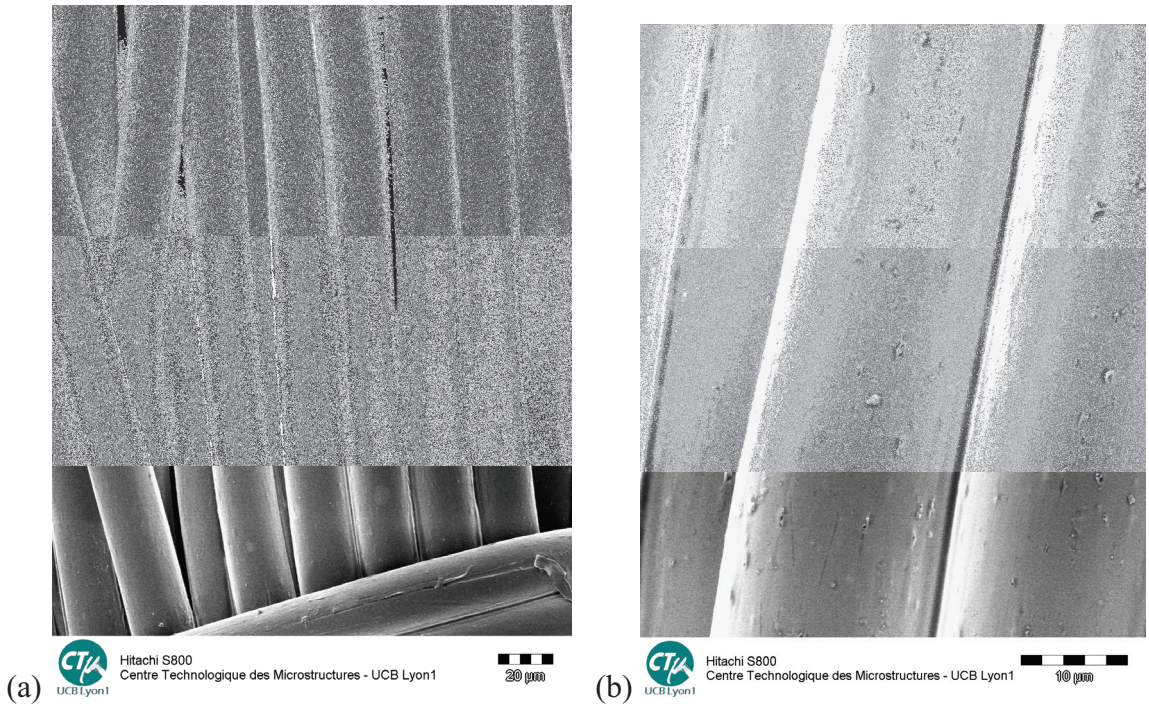


Figure 24 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur nylon par foulardage en présence du liant Fixapret. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

III-4. Tests au lavage sur coton.

Après lavage en machine des échantillons de coton contenant les microcapsules EM10092011 appliquées par foulardage en présence de liant, nous les avons observés au MEB. Tout comme pour le nylon, les clichés des Figures 25, 26, 27 et 28 montrent des fibres beaucoup moins engluées que précédemment. En effet, sauf pour les Figures 25 (b), 26 (b) et 28 (b), les fibres ont été nettoyées du tensioactif, de l'agent liant et donc des microcapsules. Certains endroits où il reste un peu d'agent liant montrent encore des microcapsules (Figures 25 (b), 26 (b) et 28 (b)). Les fibres de coton étant beaucoup moins lisses que les fibres de nylon, les aspérités permettent sûrement malgré le lavage de conserver une partie du matériel déposé par foulardage.

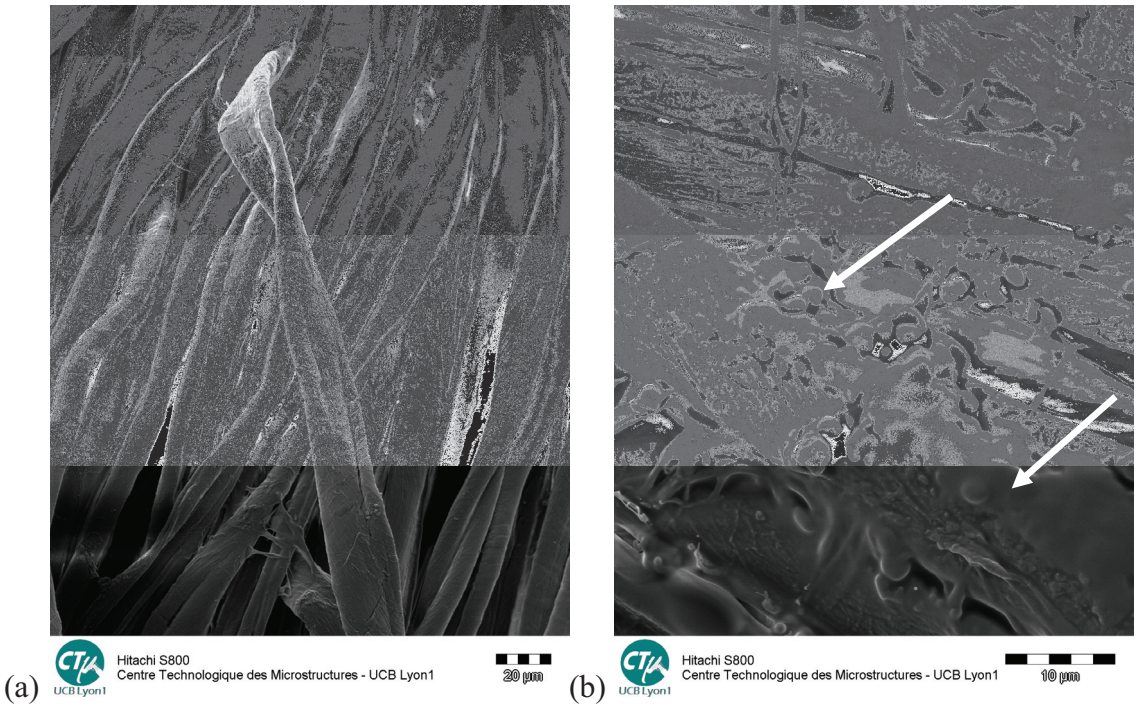


Figure 25 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Sanitized. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

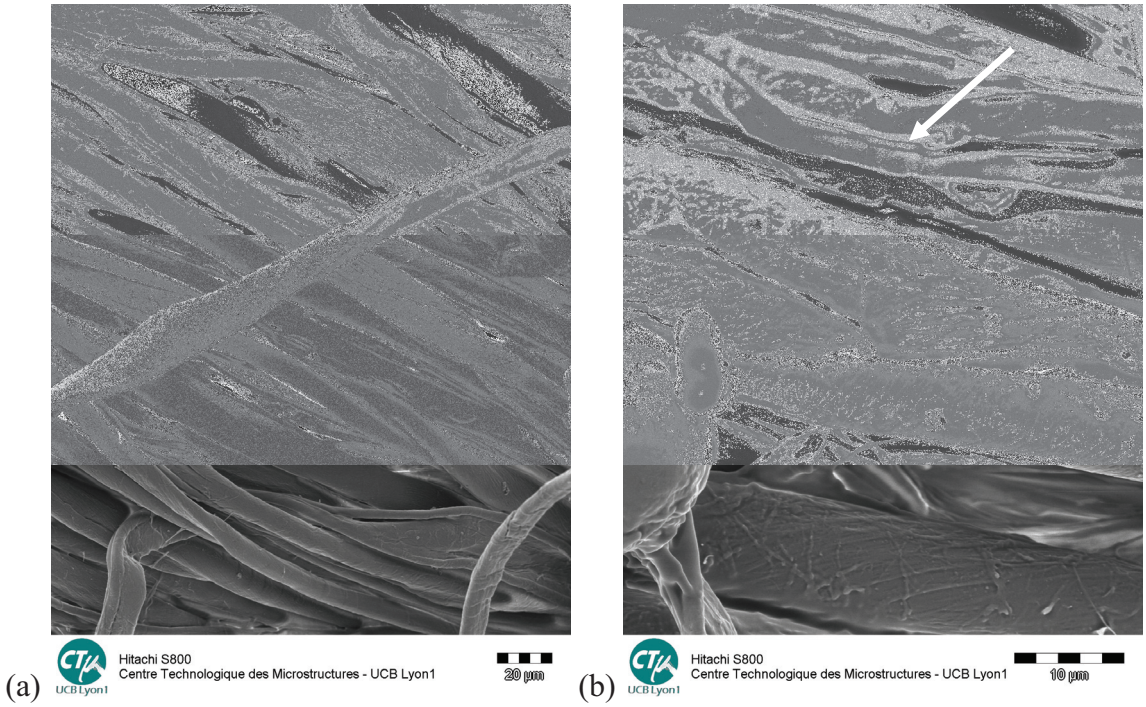


Figure 26 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Protorez. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

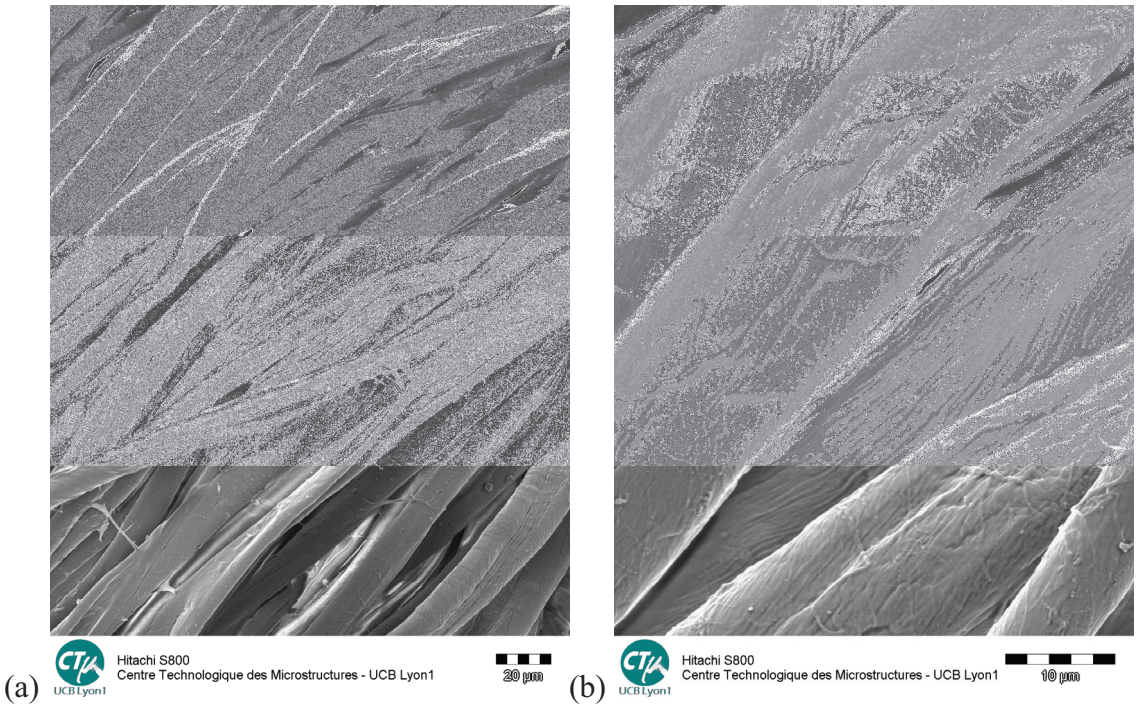


Figure 27 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Perepret. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

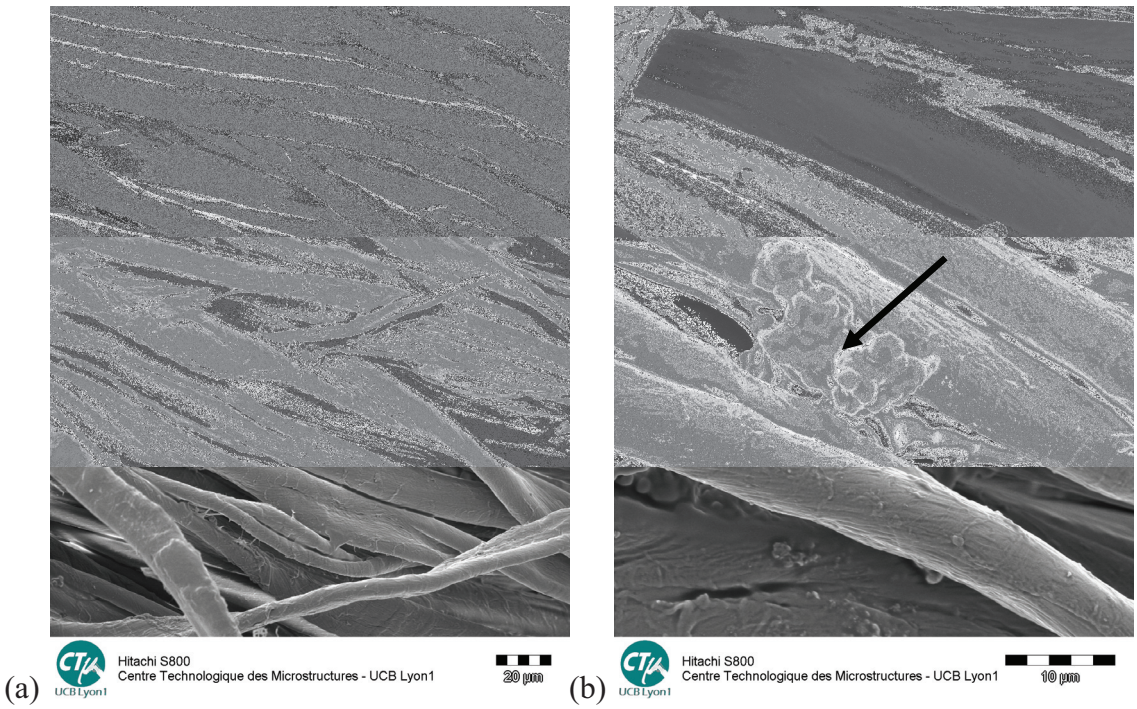


Figure 28 – Microcapsules EM10092012 appliquées sur coton par foulardage en présence du liant Fixapret. Observation MEB réalisée après un lavage en machine. (a) échelle 20 µm, (b) échelle 10 µm.

Le test du lavage en machine semble éliminer la majorité des microcapsules présentes sur le cosméto-textile voire même la totalité dans le cas des fibres nylon. Il est tout de même possible d'observer quelques microcapsules restant sur les fibres de coton lorsque du liant est encore présent. Ceci est sûrement permis par l'aspérité et l'irrégularité des fibres de coton, que l'on ne retrouve pas pour les fibres de nylon, très lisses et régulières.

Conclusion

Les microcapsules synthétisées dans le chapitre 3 ont donc été appliquées sur coton et nylon sans agent liant afin de tester leur résistance à la pression des cylindres du foulard et au traitement thermique. Nous observons la présence de microcapsules, plus nombreuses sur nylon que sur coton, preuve que ces dernières résistent au procédé de foulardage et au traitement thermique. Suite à ces tests préliminaires, 4 agents liants sans formaldéhyde ont été sélectionnés et ajoutés à la dispersion de microcapsules avant foulardage. Autant pour le coton que pour le nylon, la présence d'un liant permet l'application d'un plus grand nombre de microcapsules. Cependant, celui-ci semble engluer les microcapsules. Nous n'observons pas de différence majeure entre les différents liants utilisés.

Des tests ont ensuite été réalisés afin de tester la résistance des microcapsules appliquées sur textile aux frottements et au lavage en machine. Après les tests aux frottements, les microcapsules sont moins nombreuses. Celles-ci ont donc pu être cassées ou arrachées par les frottements. Après le test de lavage en machine, nous n'observons plus aucune microcapsule sur les fibres de nylon. Celles-ci ont donc été éliminées lors du lavage. Pour le coton, de rares microcapsules peuvent encore être observées mais la majorité a également été éliminée au lavage. Ceci monte donc que les liants utilisés ne permettent pas la tenue des microcapsules au lavage.

Bibliographie

1. Varna J., Sparnins E., Joffe R., Nattinen K.,Lampinen J., *Time-dependent behavior of flax/starch composites.* Mechanics of Time-Dependent Materials. **16**(1): p. 47-70.
2. Fibershell. 2010.
3. Cook J.G., *Handbook of textile fibres. 2-Man-made fibres.* 1968, England.
4. Zeming G.,McHugh A.J., *Two-dimensional modeling of dry spinning of polymer fibers.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2004. **118**: p. 121-136.
5. Lemaire H., *Produit pour l'administration topique de substances médicamenteuses ou cosmétologiques.* 1993.
6. Rohrbach R. P., Unger P., Lobovsky A., Xue L. X., Bause D., Dondero R.,Jones G., *Properties and applications of externally impregnated shaped fibers.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**(2): p. 117-121.
7. Dapeng L.,Gang S., *Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles.* Dyes and Pigments, 2007. **72**: p. 144-149.
8. Seitamaa-Hakkarainen P.,Hakkarainen K., *Composition and construction in experts' and novices' weaving design.* Design Studies, 2001. **22**: p. 44-46.
9. Khondker O. A., Fukui T., Nakai A.,Hamada H., *Initial fracture of the welt weft-knitted textile composites.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(10): p. 1185-1194.
10. Lukic S.,Jovanic P., *Structural analysis of abrasive composite materials with nonwoven textile matrix.* Materials Letters, 2004. **58**(3-4): p. 439-443.
11. Mao N.,Russell S. J., *A framework for determining the bonding intensity in hydroentangled nonwoven fabrics.* Composites Science and Technology, 2006. **66**(1): p. 80-91.
12. Cocona Inc, *Cocona Technology*. 2012, Cocona Inc. http://coconainc.com/.
13. Stellini Group, *Milkofil*. 2007, http://www.filatimaclodio.it/EN/milkofil.
14. Lenpur, *Lenpur*. 2005, [US Patent 005599784].
15. CSIRO Australia, *Sportwool™: a sporting new market for wool*. 2008, http://www.csiro.au/Outcomes/Materials-and-Manufacturing/Innovation/Sportswool.aspx.
16. Nelson Gordon, *Application of microencapsulation in textiles.* International Journal of Pharmaceutics, 2002. **242**: p. 55-62.
17. Krunoslav S., Volkmann H-P.,Klug M., *Compression sleeve for treatment of the extremities*. 2003, [w/o 03/028599 A2].
18. Lapidus O., Brault D., Lognone V., Richard J., Benoit J-P.,Morteau S., *Article textile ou vestimentaire ou de toilette et soin du corps, porteur de microcapsules, et procédés pour sa réalisation*. 1998, [2 781 238].
19. Larry H.,Larry F.B., *Process for applying microcapsules to textile materials and products formed by the process.* 2002, 09/852 313 [US 2002/0166628 A1].
20. Quellet C., Soper J.C., Dumas S.,Rinaudo E., *Disposable Cleaning cloth*. 2001, [w/o 01/73188 A1].
21. Rogers C, *Clariant develops cosmetic microencapsulation*. 2011, WTIN Intelligence.
22. DIM S.A., *Textile bio-actif comportant dans ses fibres de la protéine de soie et des microcapsules de prouit actif*. 1998, 2 780 073.

23. Lintner K., *Utilisation du beurre de karité incorporé dans les microcapsules fixées sur tout textile pour augmenter l'hydratation cutanée*. 2001, [2 809 011].
24. Chetboun N., *Procédé de traitement anti-acariens et anti-microbien des matériaux textiles par huile naturelle microencapsulée.* 2002, [2 826 380].
25. Farid M. M., Khudhair A. M., Razack S. A. K.,Al-Hallaj S., *A review on phase change energy storage: materials and applications.* Energy Conversion and Management, 2004. **45**(9-10): p. 1597-1615.
26. Yang R., Xu H.,Zhang Y. P., *Preparation, physical property and thermal physical property of phase change microcapsule slurry and phase change emulsion.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **80**(4): p. 405-416.
27. Bedecarrats J. P., Strub F., Falcon B.,Dumas J. P., *Phase-change thermal energy storage using spherical capsules: Performance of a test plant.* International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid, 1996. **19**(3): p. 187-196.
28. Xing L., Hongyan L., Shujun W., Lu Z.,Hua C., *Preparation and thermal properties of form stable paraffin phase change material encapsulation.* Energy Conversion and Management, 2006. **47**: p. 2515-2522.
29. Sanchez P., Sanchez-Fernandez M. V., Romero A., Rodriguez J. F.,Sanchez-Silva L., *Development of thereto-regulating textiles using paraffin wax microcapsules.* Thermochimica Acta, 2010. **498**(1-2): p. 16-21.
30. Tacies Capdevila A., Copete Vidal T.,Pi Subirana R., *Fibres and textile fabrics finished with microcapsules*. 2003, EP20020009718 20020430 [EP1359247].
31. Monllor P., Bonet M. A.,Cases F., *Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics.* European Polymer Journal, 2007. **43**(6): p. 2481-2490.
32. Rodrigues S. N., Martins I. M., Fernandes I. P., Gomes P. B., Mata V. G., Barreiro M. F.,Rodrigues A. E., *Scentfashion (R): Microencapsulated perfumes for textile application.* Chemical Engineering Journal, 2009. **149**(1-3): p. 463-472.
33. Badulescu R., Vivod V., Jausovec D.,Voncina B., *Grafting of ethylcellulose microcapsules onto cotton fibers.* Carbohydrate Polymers, 2008. **71**(1): p. 85-91.
34. DIM S.A., *Bioactive fabric containing silk protein in its fibers*. 1999, FR19980007763 19980619 [FR2780073].

Conclusion Générale et Perspectives

Notre travail a consisté à développer des microcapsules biosourcées pour application cosmétotextiles. Le cahier des charges de notre étude est de former des microcapsules biosourcées, sans sous produits nocifs, notamment formaldéhyde, de taille inférieure à 5 µm et assez résistantes mécaniquement et thermiquement pour tenir au foulardage et au traitement thermique lors de leur application sur textile. Notre choix s'est porté sur les polyamides dont les propriétés sont potentiellement intéressantes. En effet, ils sont connus comme ayant une bonne résistance mécanique et surtout une haute température de fusion. Le chlorure de succinyle et le diaminobutane sont les deux monomères que nous avons sélectionnés pour synthétiser la membrane polyamide 4, 4 des microcapsules par polycondensation interfaciale *in situ*. Ils peuvent tous deux être obtenus par modifications chimiques de l'acide succinique, molécule plateforme de la chimie verte.

La première partie de notre recherche était consacrée à la synthèse et à la caractérisation de différents modèles polyamide 4, 4. En effet, le polyamide 4, 4 formé par polycondensation entre le chlorure de succinyle et le 1,4 diaminobutane ayant été très peu étudié, nous n'avions quasiment aucune information sur ses caractéristiques physico-chimique. Connaissant la réactivité des monomères de base, nous savions qu'en polymérisation interfaciale, seuls des oligomères de faibles masses molaires seraient obtenus. Des modèles oligomères DP_3 et DP_5 ayant des fins de chaîne fonctionnalisées CH_3, NH_2 et COOH ont donc été synthétisés. Ces différents modèles ont été caractérisés par RMN ^{1}H et ^{13}C, par spectroscopie ESI, par SEC, par ATG et DSC. L'étude de l'influence de la longueur et de l'extrémité de chaîne sur les caractéristiques chimiques et thermiques de l'oligomère a été effectuée afin de nous aider lors de la caractérisation de la membrane des microcapsules. En parallèle, nous avons synthétisé et caractérisé deux autres modèles le PAsol et le PAint, plus proche des phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'interface des gouttelettes d'huile dans notre système. Les caractérisations RMN et MALDI-TOF de ces derniers ont révélé qu'ils étaient principalement constitués d'oligomères de faibles masses molaires (DP_5) avec des extrémités de chaînes fonctionnalisées NH_2 et COOH. Cependant, malgré leur présence minoritaire, certains oligomères constitutifs du PAsol (PA 4,4 synthétisé en solution) et du PAintL (PA 4,4 synthétisé en polycondensation interfaciale) ont des degrés de polymérisation pouvant aller respectivement jusqu'à 17 et 25. La caractérisation MALDI-TOF met également en évidence la présence d'espèces cycliques pouvant être formées lors de la synthèse des modèles PAsol et PAint et/ou formées *in situ* pendant l'analyse, grâce aux

fortes énergies apportées lors de l'ionisation de l'échantillon. La comparaison entre le PAintL et le PAintNL montre que les lavages à l'eau permettent l'élimination des monomères résiduels et révèlent la présence d'espèces de plus haute masse molaire. Cependant, ces lavages à l'eau éliminent également des chaînes de petites masses. Les caractérisations obtenues après lavages ne sont donc pas représentatives de l'échantillon.

Du point de vu des propriétés thermiques, mis à part le modèle oligomère DP_3-CH_3 pour lequel l'analyse DSC a permis l'identification de températures de fusion et de cristallisation (T_f=181°C, T_c=175°C), les pics endothermiques observés entre 220 et 290°C, en DSC pour les autres modèles oligomères ainsi que pour les modèles PAsol et PAint, ont été associés à des phénomènes de dégradation. Ainsi, à cause de la forte densité en fonction amide des modèles oligoamides 4, 4, la dégradation survient avant la fusion.

Dans une seconde partie, nous avons mis au point et optimisé un protocole opératoire de formation de microcapsules contenant de l'huile de jojoba. Pour ce faire, une étude de stabilité d'émulsions d'huile de jojoba/solutions aqueuses de tensioactif a permis d'évaluer le HLB requis par l'huile de jojoba. Un HLB optimal de 10 a été déterminé et le tensioactif AMMVE utilisé par Euracli pour encapsuler l'huile de jojoba pour des applications textiles a été choisi. Après avoir déterminé la concentration en tensioactif AMMVE (copolymère anhydride maléique/méthyle vinyle éther de International Specialty Product – ISP)) nécessaire à la stabilité de l'émulsion huile de jojoba dans l'eau (8,5 % w/w), nous nous sommes intéressés aux paramètres de procédé : vitesse et durée d'émulsification. L'utilisation d'un Ultraturrax s'est révélée adaptée à l'obtention d'une émulsion de taille maximale 5 µm, paramètre fixé par le cahier des charges. En considérant la cinétique d'hydrolyse du chlorure de succinyle présent lors de la phase d'émulsification, un compromis a été trouvé pour la durée d'émulsification. Ainsi, l'émulsion est réalisée à l'aide d'un Ultraturrax à une vitesse de 19 000 tpm pendant 5 minutes.

Le protocole opératoire final est ainsi déterminé et permet l'obtention reproductible de microcapsules (Φ=3,05 µm, span=1,89) répondant au cahier des charges.

Celles-ci sont en effet stables au stockage à température ambiante pendant une durée d'au moins 8 mois et sont suffisamment résistantes mécaniquement pour être observées au MEB sous vide poussé. Les clichés MEB et cryoMEB confirment les caractérisations de taille réalisées par microscopie optique et par diffraction de la lumière. Ils permettent d'observer

l'absence de porosité de la membrane polyamide et d'évaluer son épaisseur à approximativement 0,35 µm. Après 15 mois de stockage, il est cependant possible d'observer en MEB la coalescence de microcapsules, probablement causée par la déstabilisation de la dispersion due à l'hydrolyse des fonctions anhydrides du tensioactif AMMVE. De plus, ce phénomène de coalescence est favorisé par l'effet plastifiant de la solution aqueuse lors du stockage des microcapsules, celles-ci deviennent alors plus souples et plus faciles à déformer.

Après avoir étudié la morphologie des microcapsules, nous nous sommes intéressés à la caractérisation chimique de leur membrane. Malgré une mauvaise résolution spectrale due à une présence importante d'eau, la caractérisation IR des membranes lavées à l'eau et au cyclohexane confirme la présence de fonctions amides. A cause de problèmes de solubilité, nous avons été contraints d'analyser par RMN, par MALDI-TOF et par SEC les membranes des microcapsules non lavées à l'eau. Celles-ci contenant des monomères résiduels et du tensioactif AMMVE, seule la SEC nous a permis, grâce aux modèles oligomères caractérisés en première partie, d'évaluer que le degré de polymérisation du polyamide 4, 4 constituant la membrane des microcapsules est environ égal à 5. Les caractérisations thermiques de la membrane conduit au même constat que pour les modèles : à cause d'une forte densité en liaisons hydrogène, les oligoamides constituants la membrane des microcapsules se dégradent avant d'atteindre sa température de fusion.

Enfin, dans le but de synthétiser des microcapsules 100% biosourcées, nous avons changé de tensioactif pour un mélange de tensioactifs biosourcés : SP70/Span 80 à 5% w/w. La solution étant beaucoup moins visqueuse que celle obtenue avec le tensioactif AMMVE, nous avons rajouté à la formulation un épaississant puis caractérisé les microcapsules obtenues. La diffraction de la lumière montre une population bimodale centrée sur 2 µm et environ 20 µm et les clichés MEB montrent des microcapsules ayant tendance à coalescer très rapidement après leur synthèse, ce qui prouve que le mélange de tensioactifs n'est pas suffisamment stabilisant. Un tensioactif polymère est donc nécessaire à la stabilisation de l'émulsion huile de jojoba/eau. Nous avons alors testé un nouveau tensioactif guar partiellement estérifié. Du fait de son pouvoir moussant trop important, les premiers essais n'ont pas été concluants et un nouveau tensioactif basé sur un squelette dextrane est en cours de synthèse.

La dernière partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec l'IFTH et porte sur les applications des microcapsules sur textiles. Les tests préliminaires consistant à appliquer

les microcapsules sans liant, sur coton et nylon, par foulardage puis traitement thermique à 120°C pendant 3 minutes, ont montré que les microcapsules résistaient à ces conditions de pression et de température. En raison des liaisons hydrogène pouvant être crées entre les fibres de nylon et les microcapsules polyamide, les microcapsules sont plus nombreuses sur les échantillons de nylon que sur ceux de coton. Nous avons ensuite testé 4 liants sans formaldéhyde. Les clichés MEB des échantillons textiles après applications des microcapsules, montrent que celles-ci sont plus nombreuses en présence de liant. Elles semblent cependant engluées et nous n'observons pas de différence notable entre les différents liants.

Afin de tester la résistance des microcapsules appliquées sur textile, nous avons effectué des tests de frottements ainsi qu'un lavage en machine. Après les tests aux frottements, les microcapsules sont moins nombreuses. Celles-ci ont donc pu être cassées ou arrachées par les frottements. Après le test de lavage en machine, nous n'observons plus aucune microcapsule sur les fibres de nylon. Celles-ci ont donc été éliminées lors du lavage. Pour le coton, de rares microcapsules peuvent encore être observées mais la majorité a également été éliminée au lavage. Ceci monte donc que les liants testés ne permettent pas la tenue des microcapsules au lavage et ne sont donc pas adaptés à notre système. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en testant d'autres liants sans formaldéhyde.

Outre ce dernier point, il serait intéressant de tester la synthèse des microcapsules en présence d'un tensioactif polymère biosourcé de haute masse molaire et de HLB environ égal à 10 et d'évaluer la tenue mécanique et thermique de ces nouvelles microcapsules sur textile polyamide et/ou coton. Enfin, des essais de fabrication des microcapsules à l'échelle pilote seraient intéressants pour mieux caractériser le caractère robuste du procédé proposé.

Annexes

Annexe II-1. Protection du diaminobutane 1,4. C
Annexe II-1. Protection du diaminobutane 1,4. C
Annexe II-2.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_3-CH_3. ..... D
Annexe II-2.2.Caractérisation RMN du DP_3-CH_3. .....E
Annexe II-2.3. Caractérisations ESI du DP_3-CH_3. ..... G
Annexe II-3.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_3-COOH. ..... H
Annexe II-3.2. Caractérisation RMN du DP_3-COOH. I
Annexe II-3.3. Caractérisations ESI du DP_3-COOH..... K
Annexe II-4.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_3-NH_2. L
Annexe II-4.2. Caractérisation RMN du DP_3-NH_2. .....M
Annexe II-4.3. Caractérisations ESI du DP_3-NH_2. ..... O
Annexe II-5.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_5-COOH. ..... P
Annexe II-5.2. Caractérisation RMN du DP_5-COOH. .....R
Annexe II-5.3. Caractérisations ESI du DP_5 -COOH.....T
Annexe II-6.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_5-NH_2. ..... U
Annexe II-6.2. Caractérisation RMN du DP_5-NH2..... V
Annexe II-6.3. Caractérisation ESI du DP_5-NH_2. X
Annexe II-7. Spectroscopie de masse ESI du mélange HFIP/chloroforme. ..... Y
Annexe II-8. Synthèse du modèle polyamide en solution.....Z
Annexe II-9. Synthèse des modèles polyamides en interfaciale .....Z
Annexe II-10. RMN PAintL-reproductibilité..... AA
Annexe II-11. MALDI-TOF PAintL-reproductibilité..... AA
Annexe III-1. Spectre RMN ^{13}C dept 135 du tensioactif AMMVE. .....FF
Annexe III-2. Modèle mathématique de Fraunhofer, “fit” des distributions de tailles des microcapsules du lot EM22112011 obtenues par granulométrie laser (Mastersizer, Malvern Instrument) ..... GG
Annexe III-3. Calcul de l’aire interfaciale d’une goutte d’huile de diamètre 3µm. ..... GG
Annexe III-4. Spectre MALDI-TOF du dithranol, solvant HFIP. ..... HH
Annexe III-5. Spectre MALDI-TOF général de la membrane des microcapsules lyophilisées, lavées au cyclohexane et séchées à l’air libre. ..... HH
Annexe III-6. Spectre RMN 13C de l’huile de jojoba dans le chloroforme deutéré à T= 300K. υ0=400 MHz. II
Annexe III-7. Thermogramme DSC de l’huile de jojoba..... JJ
Annexe III-8. Thermogramme ATG de l’huile de jojoba. ..... JJ

Fiche technique de l'huile de jojoba. ..... KK
Annexe III-9. Spectre RMN ^{13}C du diaminobutane dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à T= 300K. υ_0=400 MHz. ..... MM
Annexe III-10. Spectre RMN 13C quantitatif de AMMVEsol dans D2O à 300K (spectre non calibré). υ0=400 MHz. ..... NN
Annexe III-11. Spectre RMN 13C quantitatif de AMMVEneutr dans D2O à 300K (spectre non calibré). υ0=400 MHz. ..... OO
Annexe III-12. Déplacements chimiques et intensités des résonances RMN 13C correspondant aux carbonyles avec b' la forme anhydride du tensioactif AMMVE et b sa forme acide. .... QQ
Annexe III-13. Dosage par HCl 1M de 20 ml de tensioactif AMMVE neutralisé en solution aqueuse (8,5 % w/w). ..... QQ
Annexe III-14. Dosage par HCl 1M du diaminobutane contenu dans la phase aqueuse (20 ml) après 15 minutes d'agitation. ..... RR

Annexe II-1. Protection du diaminobutane 1,4.

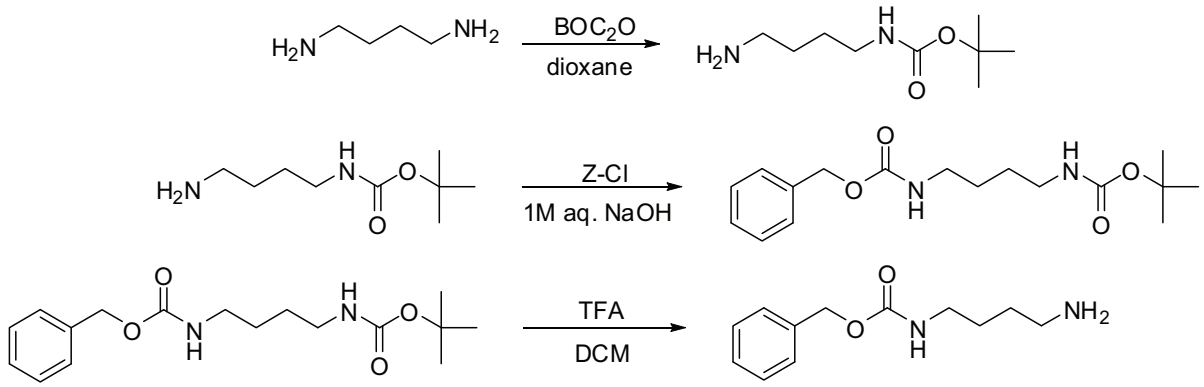


Figure 1 – Différentes étapes de la protection du 1,4 diaminobutane.

1ère étape : 1,4 diaminobutane mono BOC

Une solution de di-tert-butyl dicarbonate (100 mmol, 21.8g) dans du dioxane (400 ml) est lentement ajoutée à une solution de 1,4 diaminobutane (700 mmol, 70.4 ml) dans du dioxane (400 ml). Le mélange est placé sous agitation à température ambiante toute la nuit. Le solvant est ensuite éliminé sous vide. De l'eau (400 ml) est ajoutée au résidu et le mélange est agité pendant 20 minutes. Le précipité formé est éliminé par filtration. Le filtrat est extrait pas du dichlorométhane (3 x 200 ml). La phase organique est lavée avec de la saumure (200 ml), séché par Na_2SO_4 et le solvant est évaporé pour obtenir un liquide visqueux: le diaminobutane mono BOC (19g, 101 mmol, 51 %).

2ème étape :

Le diaminobutane mono BOC (101 mmol, 19 g) est place avec du Z-Cl (1.1 éq, 111 mmol, 18.94 g) dans les conditions de Schotten-Baumann (1M aq. NaOH, 1.1 éq, 111 ml). Le ballon est laissé toute la nuit dans un bain de glace pour que la réaction se fasse. La solution est ensuite extraite par du dichlorométhane (3 x 150 ml). Les phases organiques sont ensuite récoltées et mélanges puis séchées par du Na_2SO_4. Le solvant est éliminé sous vide pour donner un solide blanc: le dicarbamate asymétrique (98 mmol, 31.61 g, 97%).

3ème étape: Déprotection sélective du dicarbamate

Le diaminobutane CBZ est obtenu en déprotégeant la fonction amine protégée par le groupe BOC par ajout de TFA dans le dichlorométhane (1:1, 60 ml). La solution est placée sous agitation pendant 1 heure à 0°C. Le diaminobutane mono-CBZ est obtenu après évaporation du solvant (94 mmol, 21 g, 96 %).

Annexe II-2.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_3-CH_3.

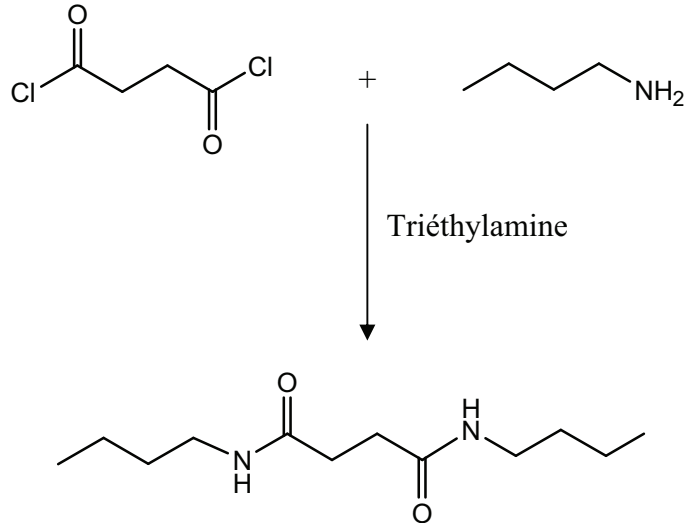


Figure 2 – Différentes étapes pour la synthèse du $DP_3 – CH_3$.

A une solution de chlorure de succinyle (3.10g, 20 mmol) dans du dichlorométhane (20 ml), sont ajoutés de la triéthylamine (4.45g, 44 mmol) et une solution de butylamine (1.4628g, 20 mmol, 50 ml dichlorométhane). La solution est agitée pendant 2 heures à température ambiante. Le solide noir formé est enlevé par filtration et le DP_3-CH_3 est obtenu par extraction. La solution organique est placée dans une ampoule à décanter et est lavée deux fois avec une solution aqueuse de pH = 2. La phase organique est ensuite lavée deux fois avec une solution aqueuse à pH=11. Le DP_3-CH_3 est obtenu sous forme de poudre orange (1.51g, 6.6 mmol, 66%) après évaporation du solvant.

Annexe II-2.2.Caractérisation RMN du DP_3-CH_3.

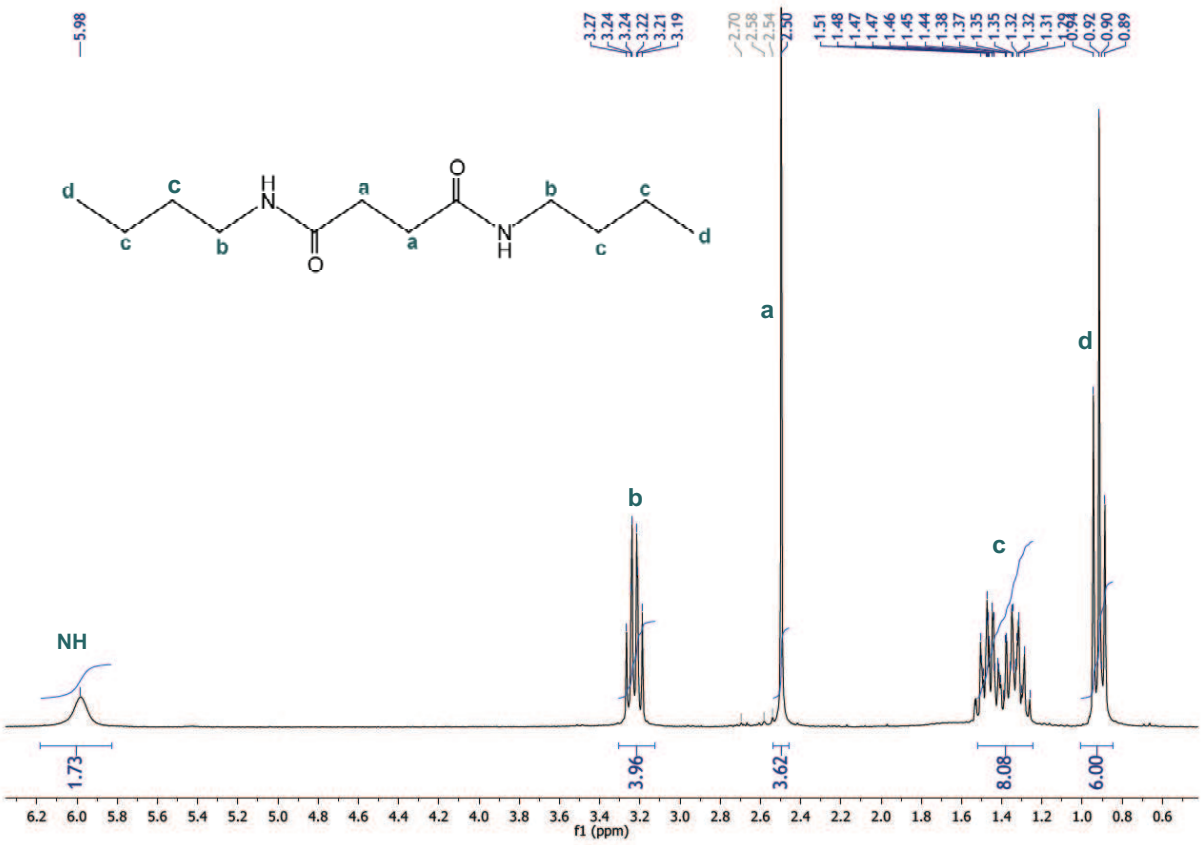


Figure 3 – Spectre RMN ^1H du $DP_3 – CH_3$ dans $CDCl_3$.

δ Déplacement chimique ^1H (ppm)	0,88-0,95	1,34-1,47	2,5	3,19-3,27	5,98
Lettre attribuée	d	c	a	b	NH
Nombre de proton théorique	6	8	4	4	2
Nombre de proton expérimental	6,00	8,08	3,62	3,96	1,73

Tableau 1 – Analyse RMN ^1H du $DP_3 – CH_3$.

Les figures 3 et 4 montrent les spectres RMN du $DP_3 – CH_3$ ainsi que les attributions des pics aux différents protons ou carbones de la molécule.

Les résultats rassemblés dans le tableau 1 montrent qu'il y a un bon accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales.

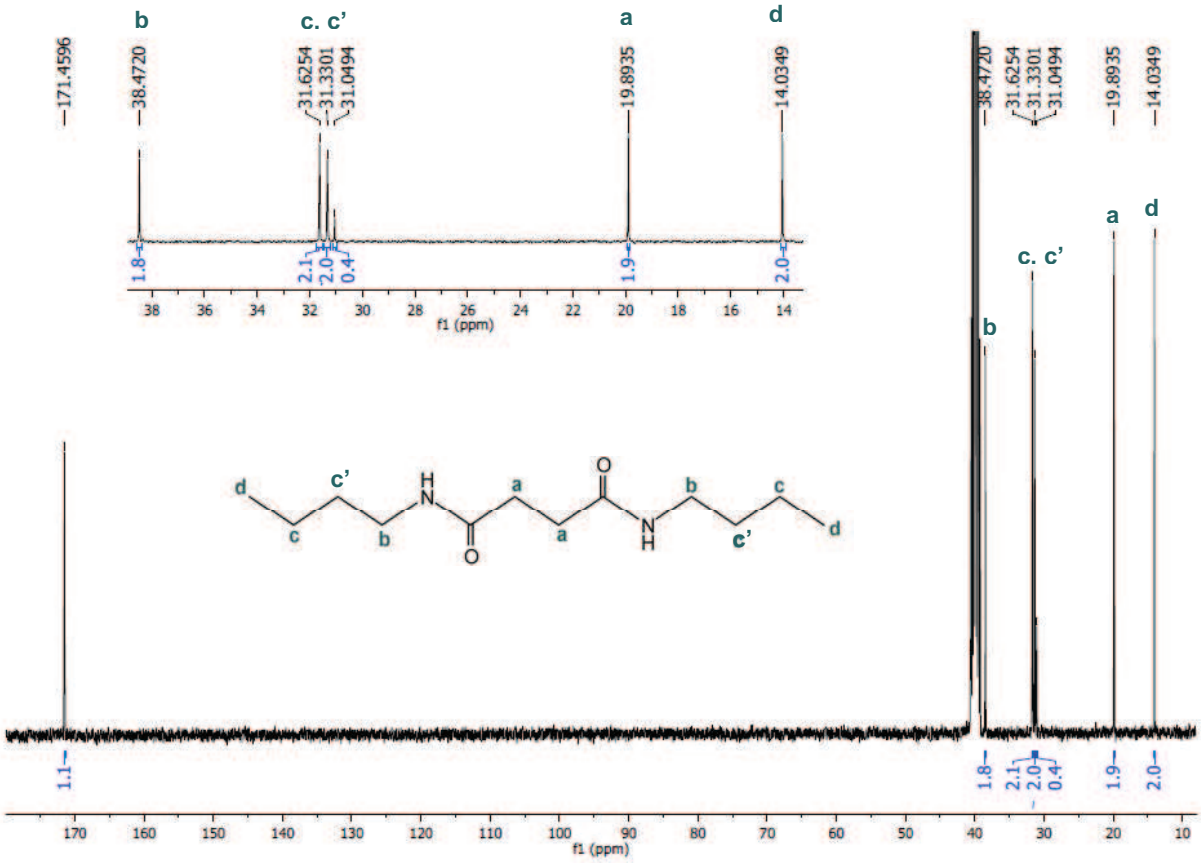


Figure 4 – Spectre RMN ^{13}C du $DP_3 - CH_3$ dans le DMSO d_6.

δ Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	14,03	19,89	31,05-31,63	38,47	171,46
Lettre attribuée	d	a	c c'	b	CO
Nombre de carbone théorique	2	2	4	2	2
Nombre de carbone expérimental	2	1 ,9	4,1	1,8	1,1

Tableau 2 – Analyse RMN ^{13}C du $DP_3 - CH_3$.

Annexe II-2.3. Caractérisations ESI du DP_3-CH_3.

Ce spectre de masse du DP_3–CH_3 présente un pic principal à m/z = 251,2 correspondant à l'espèce (MNa^+) et deux autres pics à m/z = 229,2 et 267,1 correspondant respectivement aux espèces (MH^+) et (MK^+) (avec M, le DP_3–CH_3 de masse isotopique théorique de 228,2 g/mol).

Le pic supplémentaire à m/z = 156,1 peut correspondre au chlorure de succinyle protoné n'ayant pas réagit ($M'H^+$).

Le DP_3 -CH_3 a donc bien été obtenu et c'est un produit propre.

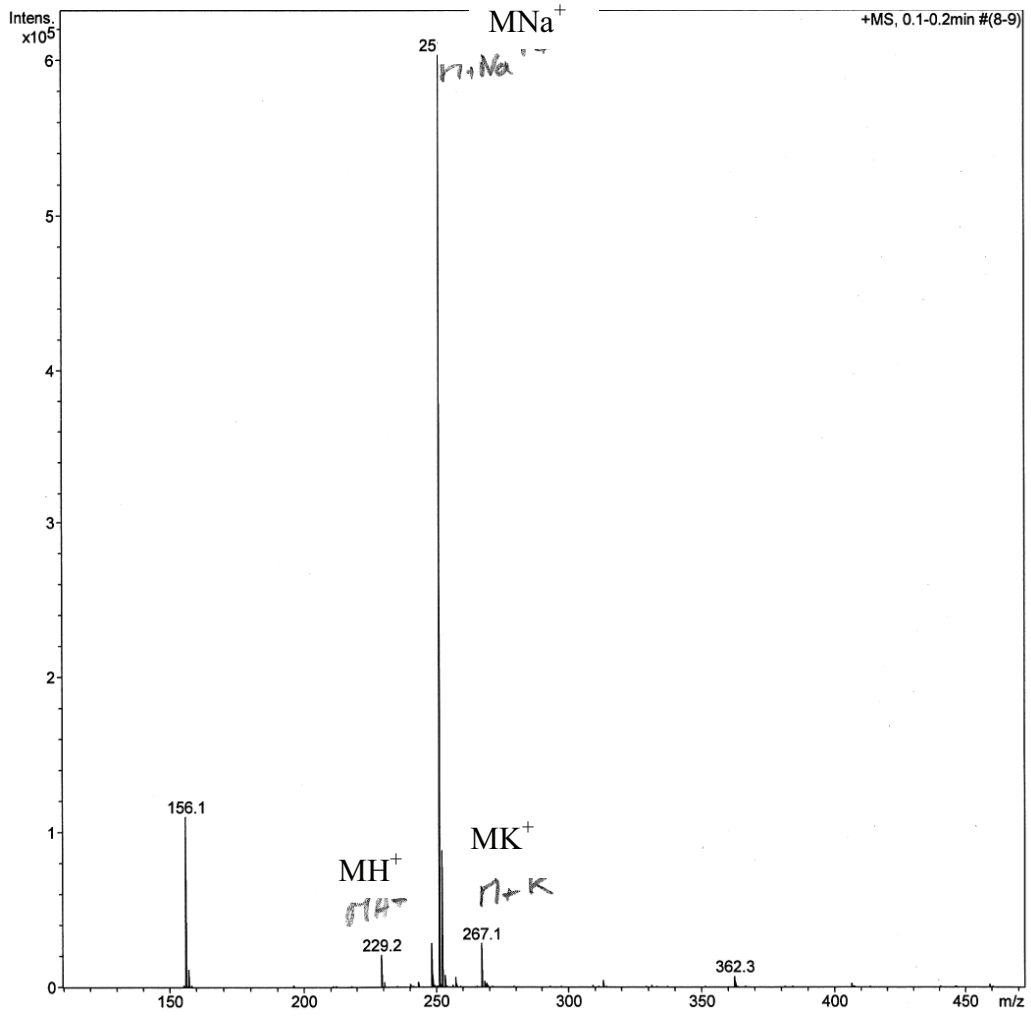


Figure 5 – Spectroscopie de masse ESI du DP_3 – CH_3.

Annexe II-3.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_3-COOH.

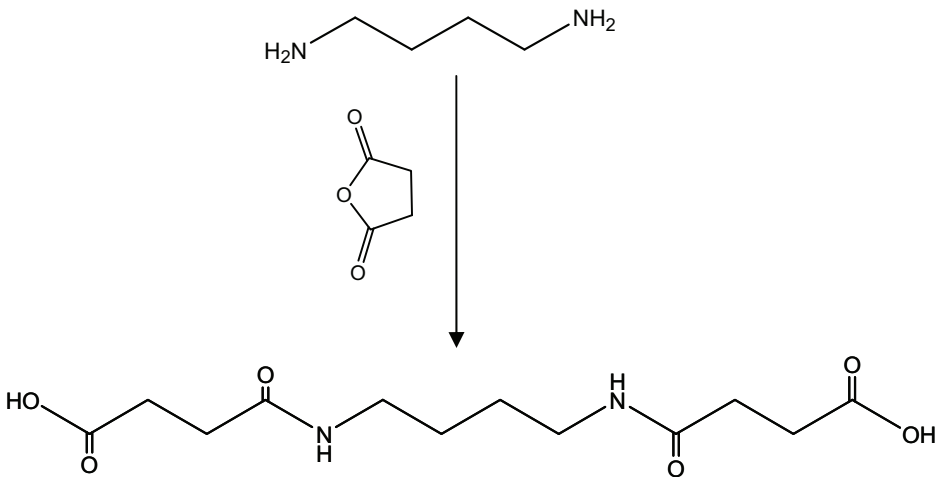


Figure 6 – Différentes étapes pour la synthèse du DP_3 –COOH.

De l'anhydride succinique (1.1 g, 11 mmol) est ajouté à une solution de 1,4 diaminobutane monoprotégé (0.44 g, 5 mmol) dans du DMF (25 ml). La solution est placée sous agitation magnétique toute la nuit à 70°C sous reflux. Après refroidissement à température ambiante, du THF (70 ml) est ajouté à la solution précédente et le précipité obtenu est lavé au THF puis filtré afin de récupérer un solide blanc correspondent au DP_3 extrémités COOH (923 mg, 3.2 mmol, 64%).

Annexe II-3.2. Caractérisation RMN du DP_3-COOH.

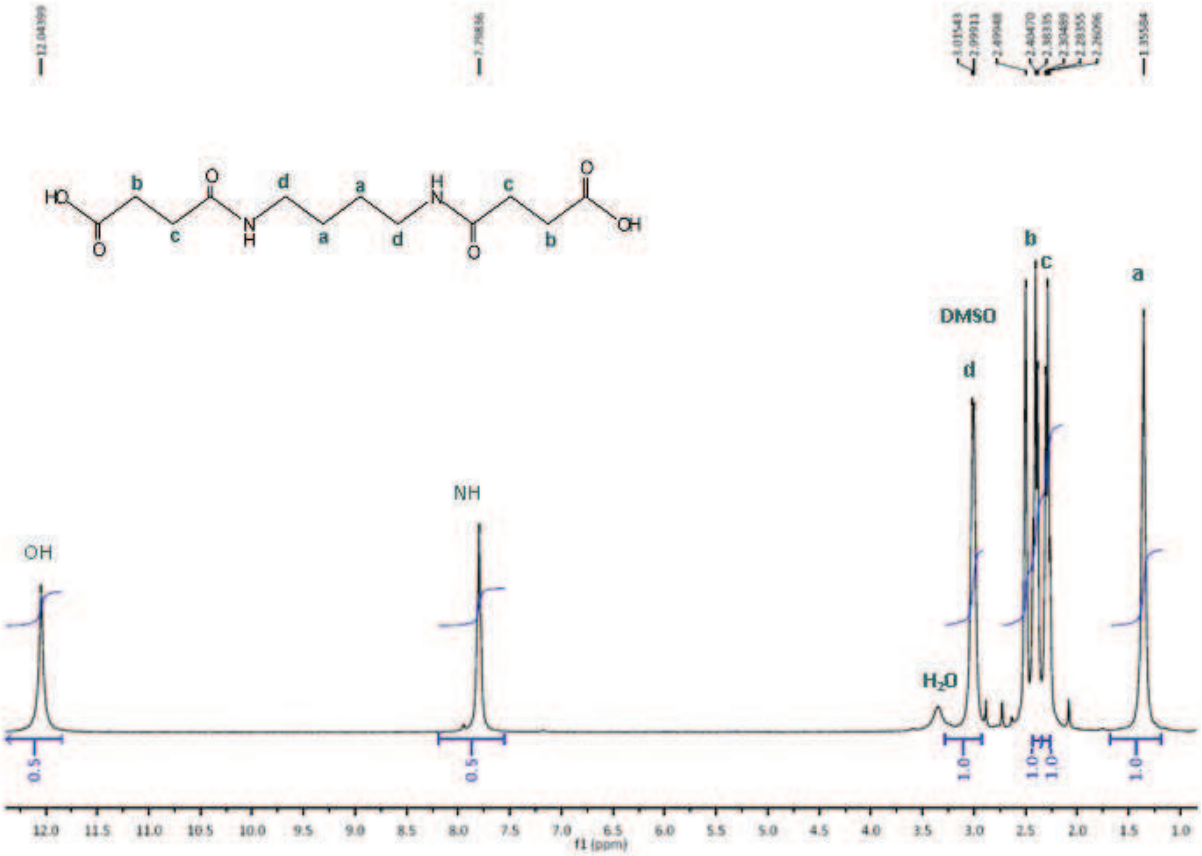


Figure 7 – Spectre RMN ^1H du DP_3 – COOH dans le DMSO d_6.

δ Déplacement chimique ^1H (ppm)	1,36	2.26	2,38	3,00-3,02	7,80	12,04
Lettre attribuée	a	c	b	d	NH	OH
Nombre de proton théorique	4	4	4	4	2	2
Nombre de proton expérimental	4	4	4	4	2	2

Tableau 3 – Analyse RMN ^1H du DP_3 – COOH.

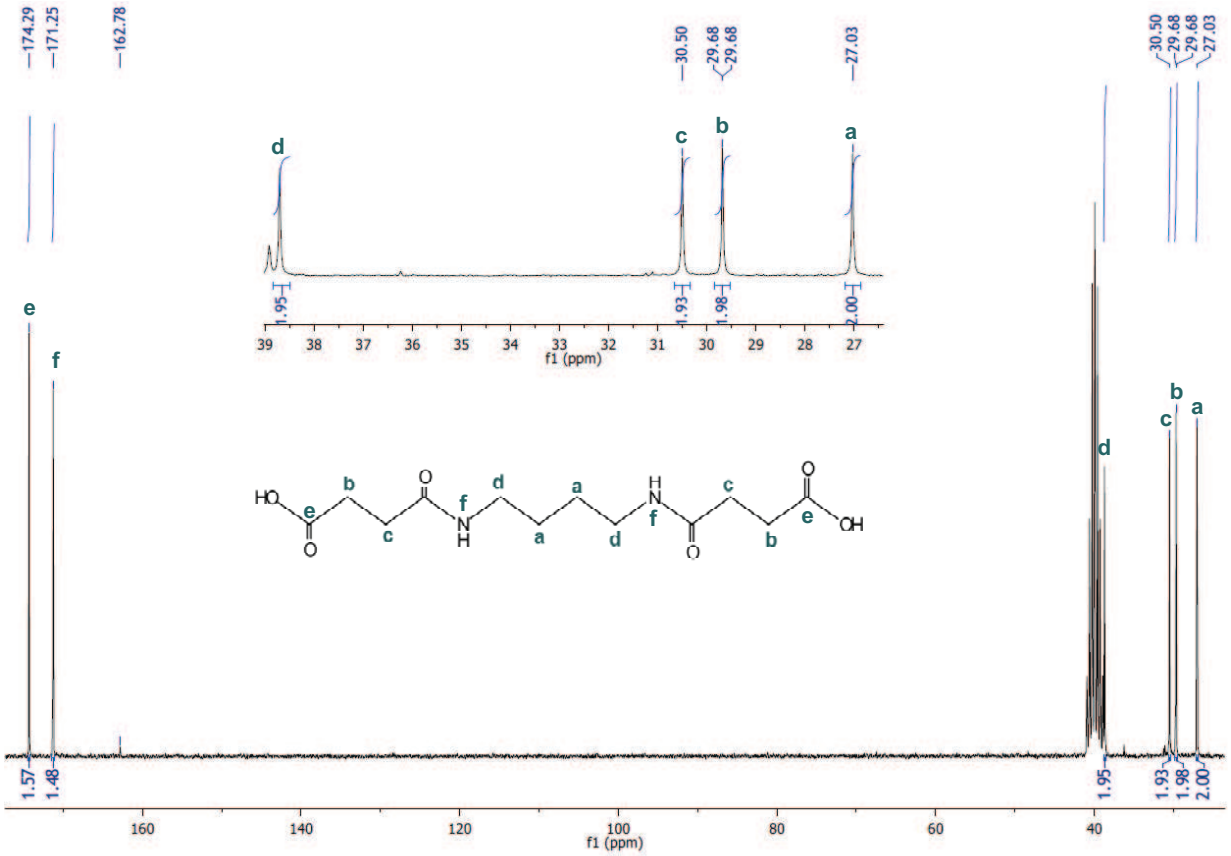


Figure 8 – Spectre RMN ^{13}C du DP_3 – COOH dans le DMSO d_6.

δ Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	27,03	29,68	30,50	38,70	171,27	174,31
Lettre attribuée	a	b	c	d	f	e
Nombre de carbone théorique	2	2	2	2	2	2
Nombre de carbone expérimental	2	1,98	1,93	1,95	1,48	1,57

Tableau 4 – Analyse RMN ^{13}C du DP_3 – COOH.

Annexe II-3.3. Caractérisations ESI du DP_3-COOH.

Le spectre ESI du DP_3-COOH (figure 10) montre 5 pics principaux. Le premier pic pour m/z = 271,1 vient probablement d'une impureté de l'HFIP. Ce pic est en effet présent sur le spectre du mélange HFIP/chloroforme (voir annexe). Le second pic à m/z = 289,1 correspond à l'espèce (MH^+, M étant le DP_3–COOH de masse isotopique 288,1), le troisième à m/z = 311,1 correspond à (MNa^+), et le pic à m/z = 327,1 correspond à (MK^+). Le pic à m/z = 354,2 n'a pas pu être attribué.

Le DP_3 -COOH a donc bien été obtenu et c'est un produit propre.

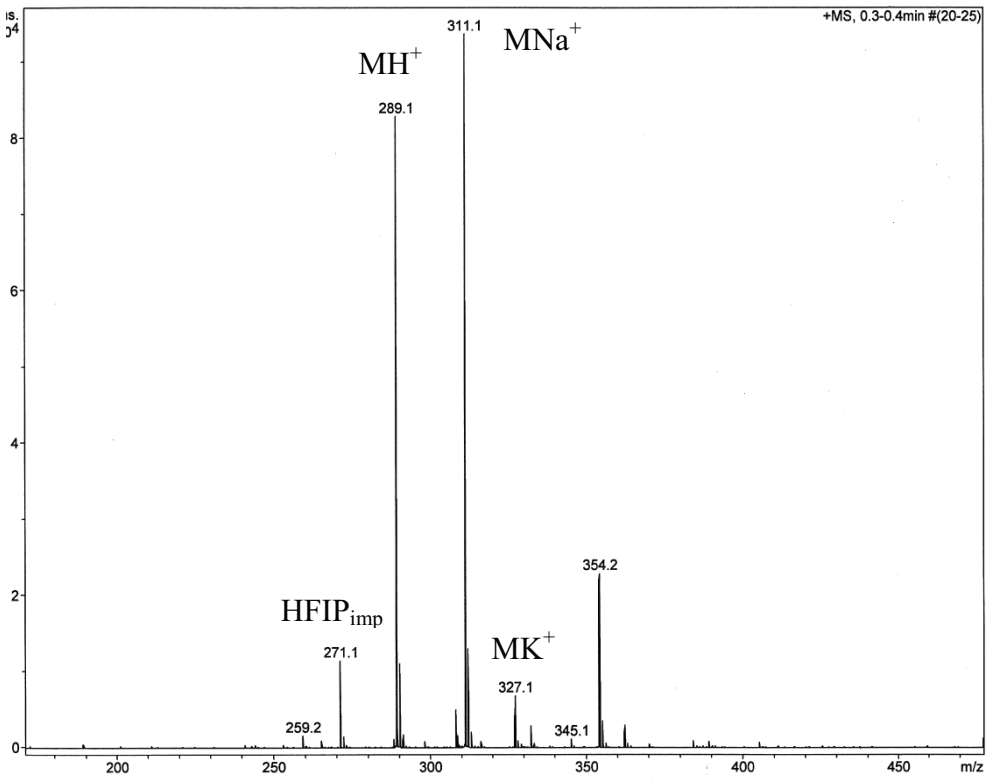


Figure 9 – Spectroscopie de masse ESI du DP_3 – COOH.

Annexe II-4.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_3-NH_2.

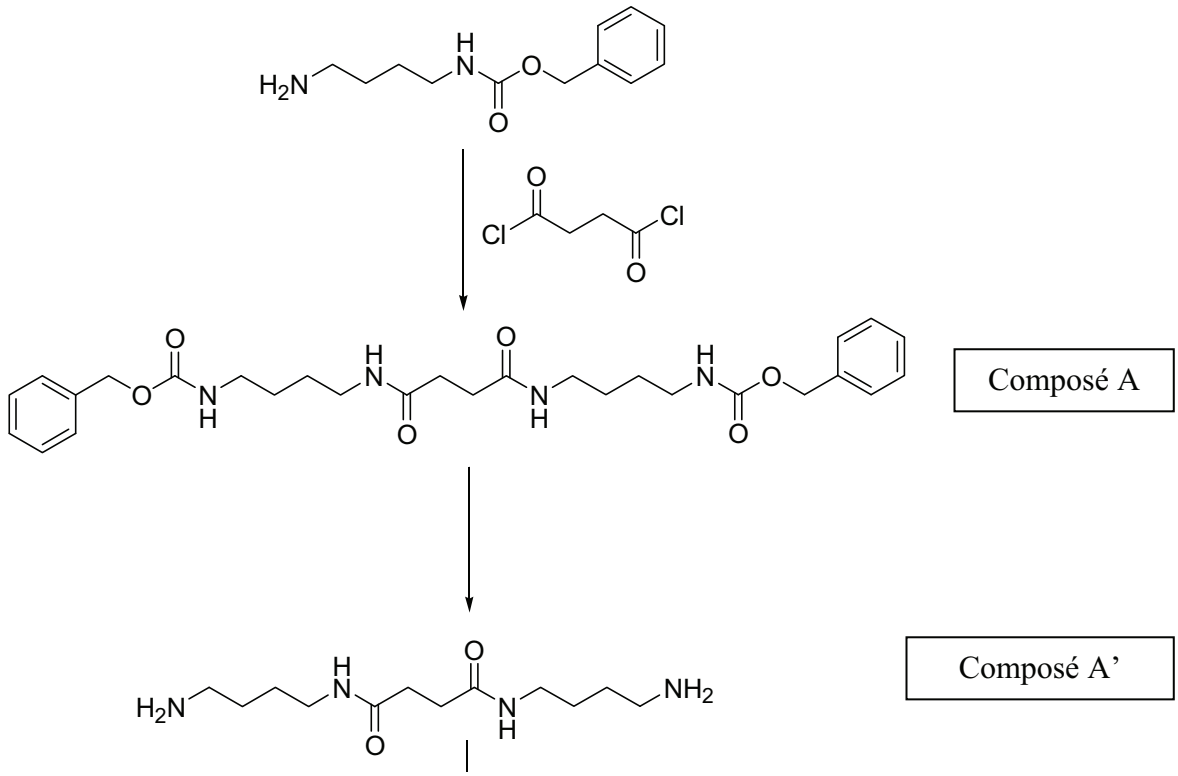


Figure 10 – Différentes étapes de synthèse du $DP_3 – NH_2$.

1ère étape: Condensation du mono-CBZ-diaminobutane sur le chlorure de succinyle.

Le chlorure de succinyle (1.12 g, 0.4 éq, 7.2 mmol) est ajouté à une solution de 1.4 diaminobutane monoprotégé (4g, 18 mmol) dans un mélange de triéthylamine (1.82 g, 18 mmol) et de dichlorométhane (35 ml). La solution est agitée pendant 6 heures à température ambiante. Le précipité obtenu est lavé au dichlorométhane, filtré et séché sous vide toute la nuit. Un solide blanc correspondent au compose A est obtenu (819 mg, 1.56 mmol, 22 %).

2ème étape: déprotection du compose A par hydrogénation catalysée par du $Pd(OH)_2$.

Le composé A (201.7 mg, 3.83 mmol) est dissout dans un mélange HFIP/$CHCl_3$ (5 ml, 2:3). Lorsqu'une solution limpide est obtenue, le catalyseur $Pd(OH)_2$ (70 mg) est ajouté et le mélange est placé sous atmosphère H_2. La solution est agitée pendant 5 jours et suivie par CCM (solvant d'élution: dichlorométhane/méthanol, 9:1). Au cours de la réaction, des portions de catalyseur sont rajoutées (2 or 3 x 25 mg). Après 5 jours, la solution est filtrée sur

celite et le filtrat est évaporé sous vide pour donner un sirop de couleur jaune. Le produit est ensuite dissout dans du méthanol (1ml) et chauffé à 50°C jusqu'à obtention d'une solution claire. Du dichlorométhane (10 ml) y est alors ajouté et le ballon est placé à 4°C jusqu'à formation d'un précipité blanc. Ce précipité est ensuite filtré et lavé au dichlorométhane pour obtenir le composé A' (69 mg, 0.267 mmol, 70 %).

Annexe II-4.2. Caractérisation RMN du DP_3-NH_2.

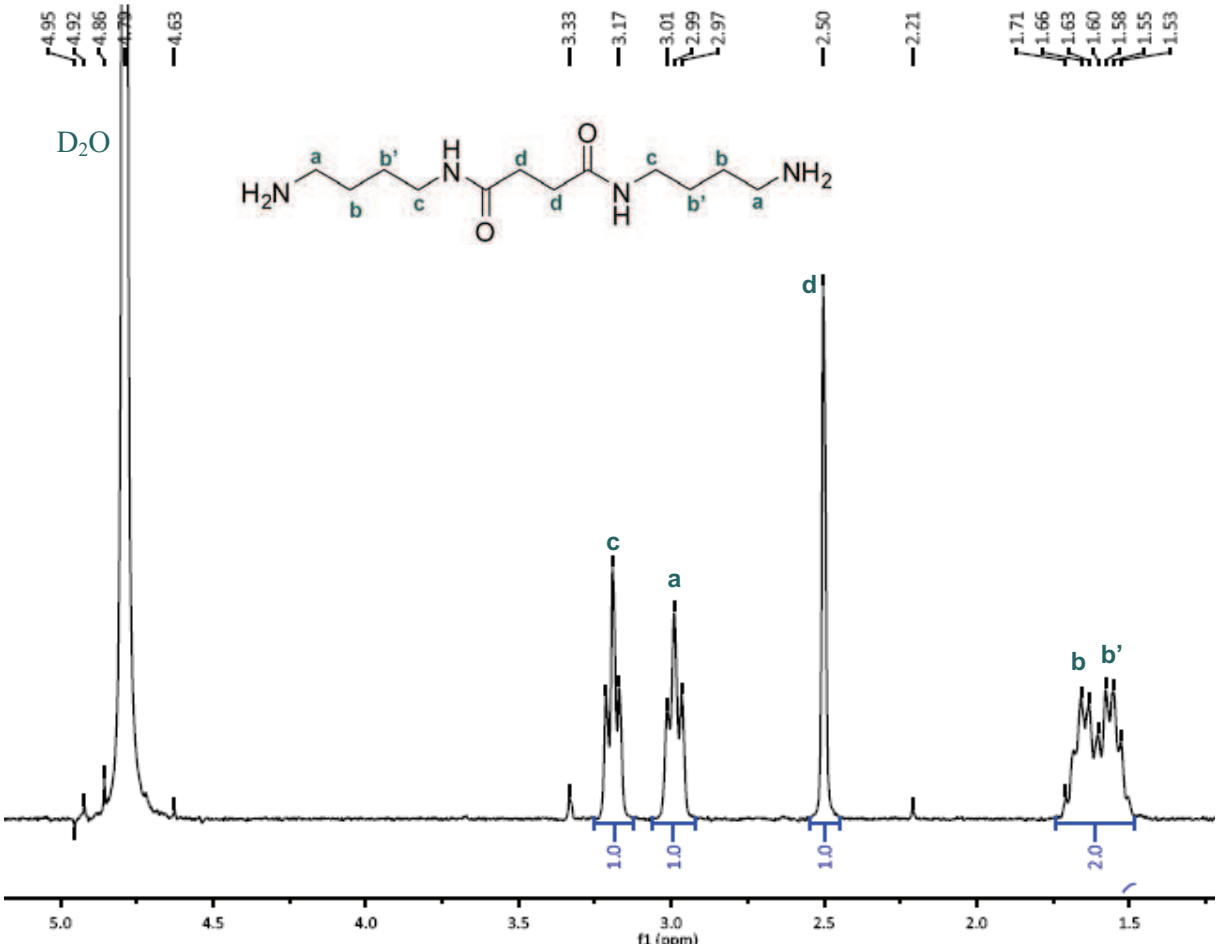


Figure 11 – Spectre RMN ^1H du $DP_3 – NH_2$ dans D_2O.

δ Déplacement chimique ^{1}H (ppm)	1,53-1,60	1,60-1,72	2,50	2,97-3,01	3,15-3,19
Lettre attribuée	b	b’	d	a	c
Nombre de proton théorique	4	4	4	4	4
Nombre de proton expérimental	4	4	4	4	4

Tableau 5 – Analyse RMN ^{1}H du $DP_3 – NH_2$.

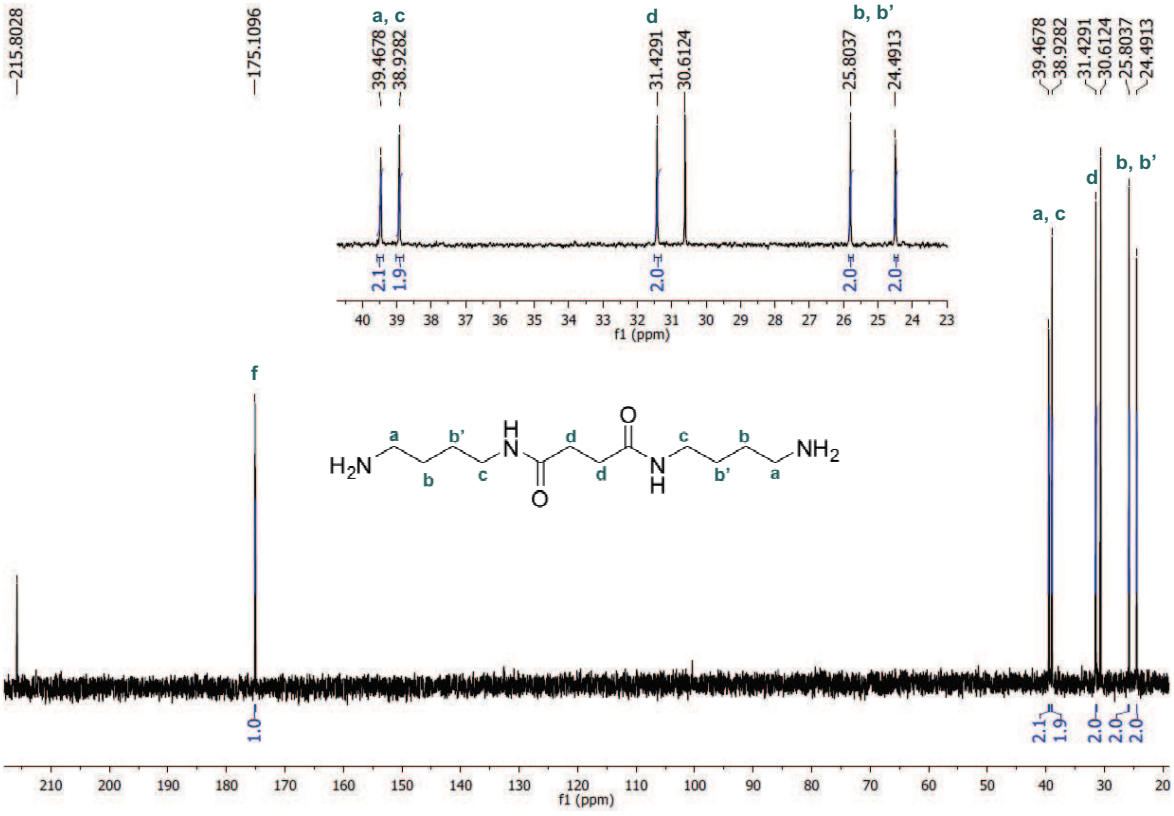


Figure 12 – Spectre RMN ^{13}C du $DP_3 – NH_2$ dans D_2O.

δ Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	24,49	25,80	31,42	38,93	39,47	175,11
Lettre attribuée	b	b'	d	c	a	f
Nombre de carbone théorique	2	2	2	2	2	2
Nombre de carbone expérimental	2	2	2	1,9	2,1	1

Tableau 6 – Analyse RMN ^{13}C du $DP_3 – NH_2$.

Annexe II-4.3. Caractérisations ESI du DP_3-NH_2.

Le spectre de masse (figure 11) présente 4 pics principaux : celui à m/z = 259,2 correspond à (MH^+) (avec M, le $DP_3 – NH_2$ de masse isotopique 258,2), celui à m/z = 281,2 correspond à (MNa^+). Le pic à m/z = 355,2 n'a pas pu être attribué et celui à m/z = 393,3 correspond au $DP_3 – NH_2$ monodéprotégé.

Le DP_3 –NH_2 a donc bien été obtenu et c'est un produit propre.

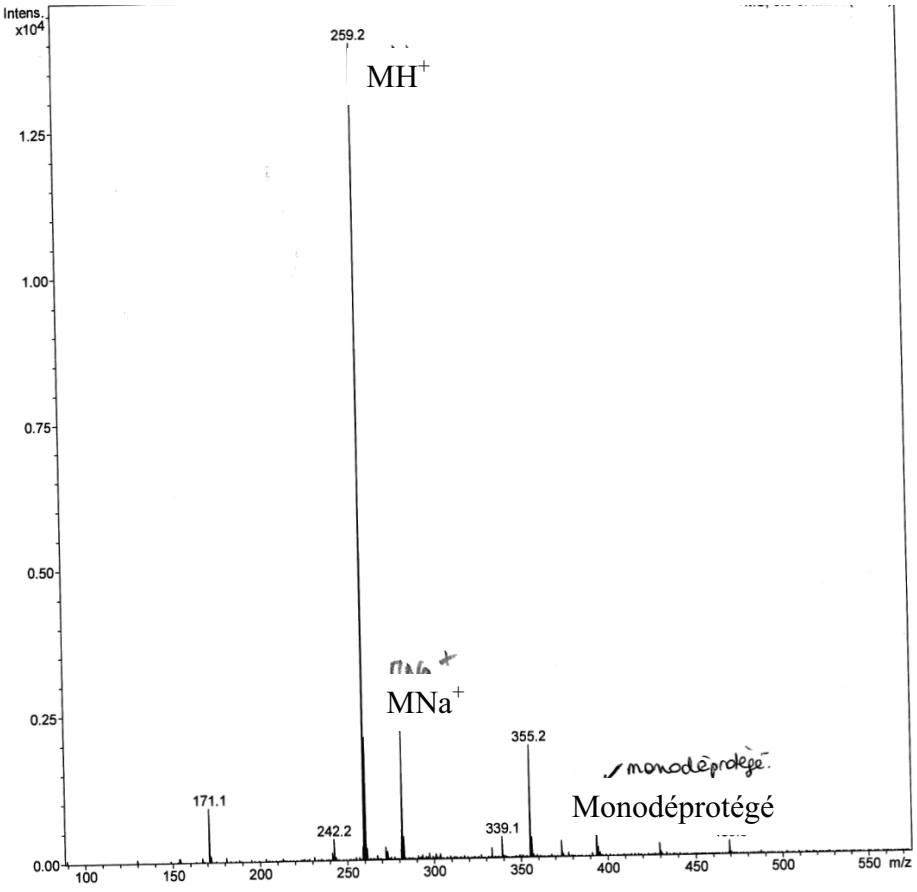


Figure 13 – Spectroscopie de masse ESI du $DP_3 – NH_2$.

Annexe II-5.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_5-COOH.

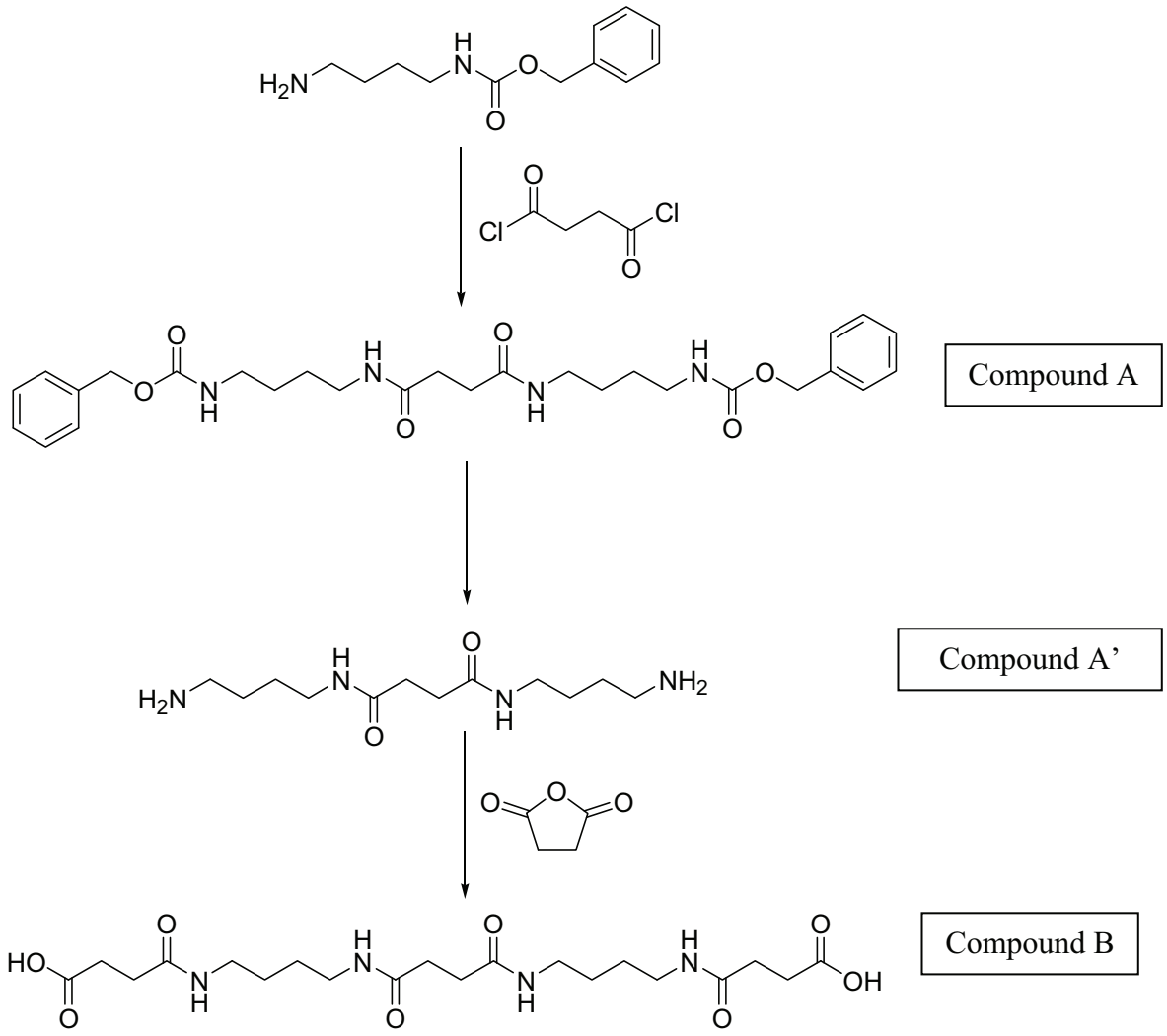


Figure 14 – Différentes étapes de synthèse du DP_5 – COOH

1ère étape: Condensation du mono-CBZ-diaminobutane sur le chlorure de succinyle.

Le chlorure de succinyle (1.12 g, 0.4 eq, 7.2 mmol) est ajouté à une solution de 1.4 diaminobutane monoprotégé (4g, 18 mmol) dans un mélange de triéthylamine (1.82 g, 18 mmol) et de dichlorométhane (35 ml). La solution est agitée pendant 6 heures à température ambiante. Le précipité obtenu est lavé au dichlorométhane, filtré et séché sous vide toute la nuit. Un solide blanc correspondent au compose A est obtenu (819 mg, 1.56 mmol, 22 %).

2ème étape: déprotection du compose A par hydrogénation catalysée par du $Pd(OH)_2$.

Le composé A (201.7 mg, 3.83 mmol) est dissout dans un mélange HFIP/$CHCl_3$ (5 ml, 2:3). Lorsqu'une solution limpide est obtenue, le catalyseur $Pd(OH)_2$ (70 mg) est ajouté et le mélange est placé sous atmosphère H_2. La solution est agitée pendant 5 jours et suivie par CCM (solvant d'élution: dichlorométhane/méthanol, 9:1). Au cours de la réaction, des portions de catalyseur sont rajoutées (2 or 3 x 25 mg). Après 5 jours, la solution est filtrée sur celite et le filtrat est évaporé sous vide pour donner un sirop de couleur jaune. Le produit est ensuite dissout dans du méthanol (1ml) et chauffé à 50°C jusqu'à obtention d'une solution claire. Du dichlorométhane (10 ml) y est alors ajouté et le ballon est placé à 4°C jusqu'à formation d'un précipité blanc. Ce précipité est ensuite filtré et lavé au dichlorométhane pour obtenir le composé A' (69 mg, 0.267 mmol, 70 %).

3ème étape : Condensation de anhydride succinique sur le composé A'.

L'anhydride succinique (104 mg, 10eq, 1 mmol) est ajouté à une solution contenant le compose A' (25 mg, 0.097 mmol) et de la triéthylamine (40.5 ml, 0.4 mmol) dans de l'eau (5 ml). La solution est placée sous agitation toute la nuit à température ambiante. Le précipité obtenu est lavé à l'eau au méthanol et au dichlorométhane, filtré et séché sous vide pendant la nuit. Un solide blanc correspondant au composé B est obtenu (29.8 mg, 0.065 mmol, 67 %).

Annexe II-5.2. Caractérisation RMN du DP_5-COOH.

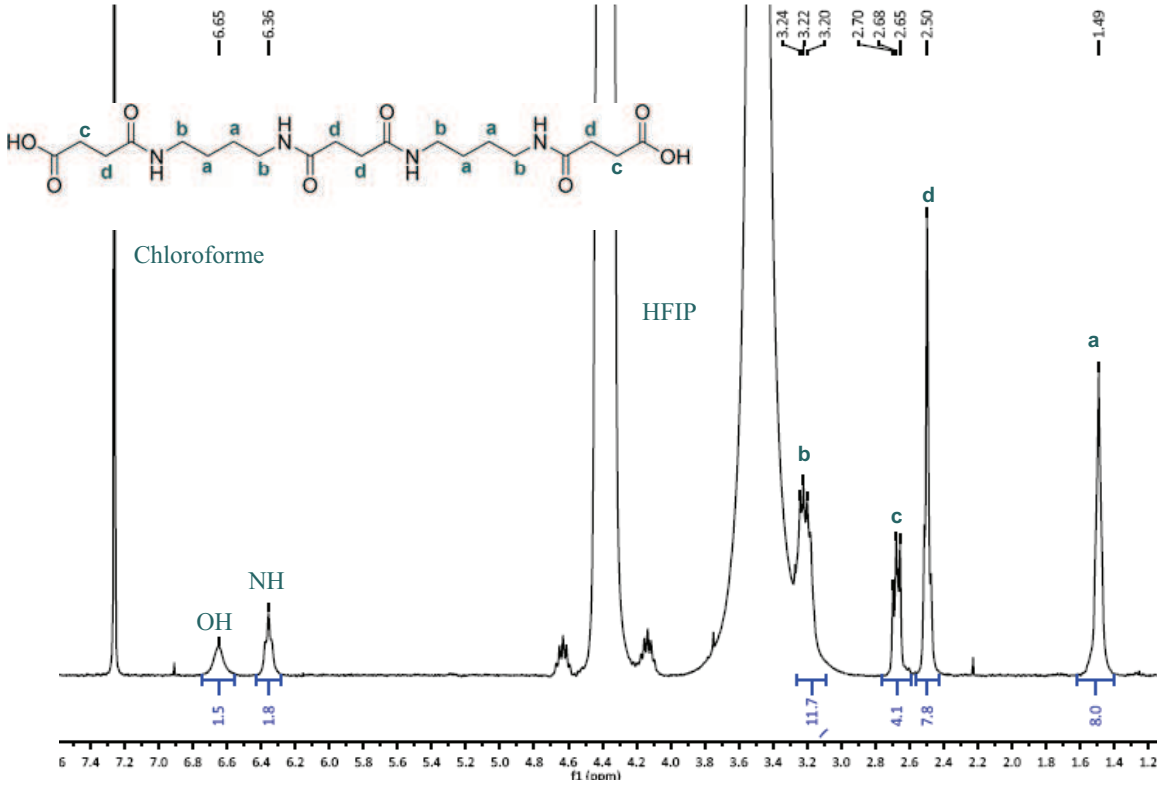


Figure 15 – RMN ^1H du DP_5 – COOH dans HFIP/chloroforme deutéré (2:3) (v: v).

δ Déplacement chimique ^1H (ppm)	1,49	2,5	2,65-2,70	3,20-3,24	6,36	6,65
Lettre attribuée	a	d	c	b	NH	OH
Nombre de proton théorique	8	8	4	8	4	2
Nombre de proton expérimental	8	7,8	4,1	11,7	1,8	1,5

Tableau 7 – Analyse RMN ^1H du DP_5 – COOH.

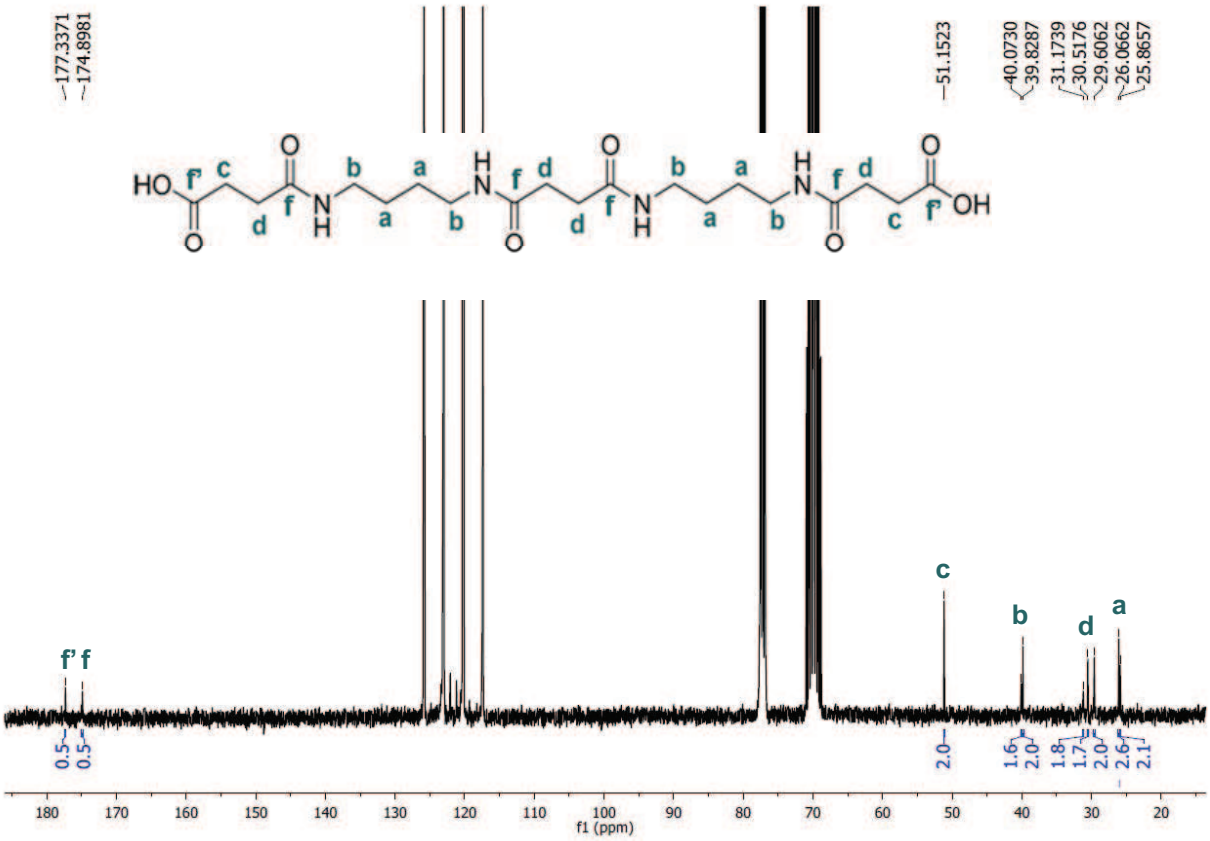


Figure 16 – RMN ^{13}C du DP_5 – COOH dans HFIP/chloroforme deutéré (2:3)(v :v).

δ Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	25,87-26,07	29,61-31,17	39,83-40,07	51,15	174,90	177,34
Lettre attribuée	a	d	b	c	f	f'
Nombre de carbone théorique	4	4	4	2	4	2
Nombre de carbone expérimental	4,7	3,7	3,6	2	0,5	0,5

Tableau 8 – Analyse RMN ^{13}C du DP_5 – COOH.

Annexe II-5.3. Caractérisations ESI du DP_5 -COOH.

La figure 12 montre le spectre de masse du DP_5 – COOH. On observe 2 petits pics à m/z = 338,3 g/mol et à 359,2 g/mol qui sont attribués à des impuretés provenant du mélange de solvant HFIP/Chloroforme utilisé lors de la filtration du $Pd(OH)_2$ (cf annexes). Le pic à m/z = 459,3 g/mol correspond à (MH^+) (avec M, le DP_5–COOH de masse isotopique 458,2 g/mol), le pic à 481,2 g/mol correspond à (MNa^+) et celui à 497,2 g/mol à (MK^+).
Le DP_5 -COOH a donc bien été obtenu et c'est un produit propre.

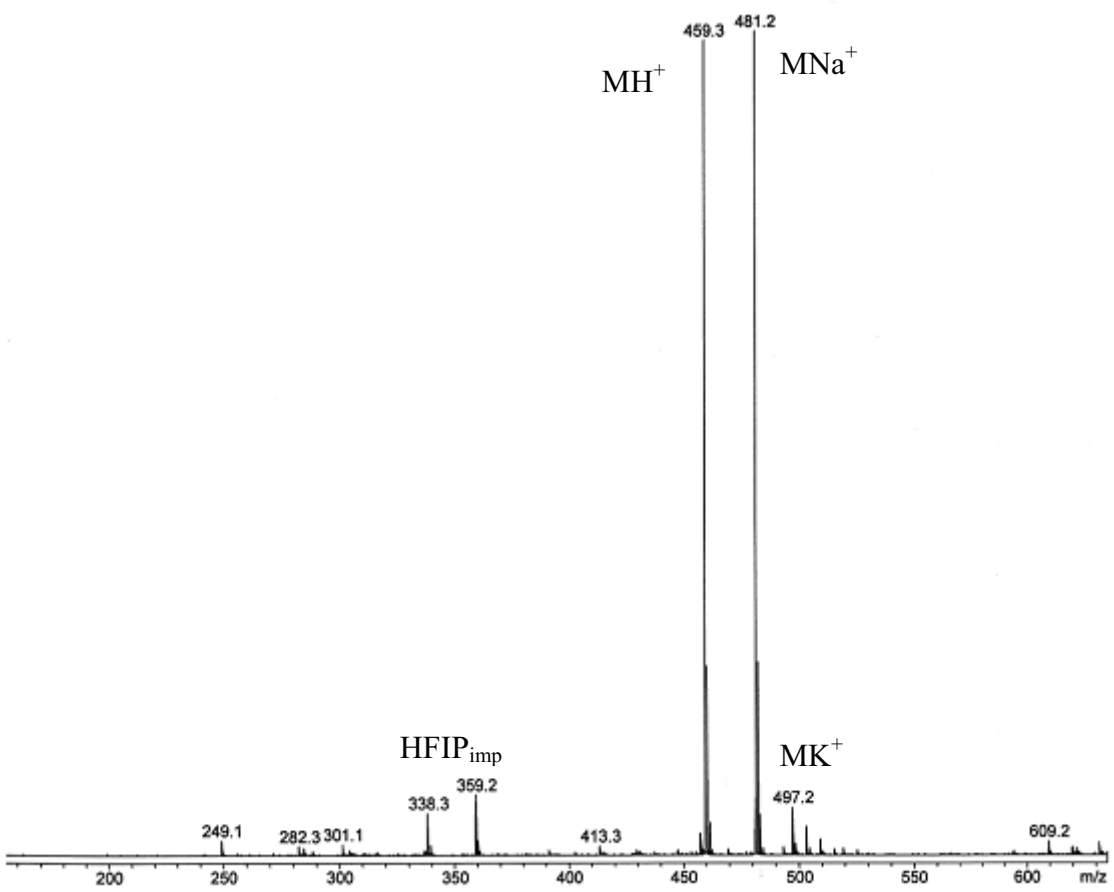


Figure 17 – Spectroscopie de masse ESI du DP_5 – COOH.

Annexe II-6.1. Protocole opératoire pour la synthèse du DP_5-NH_2.

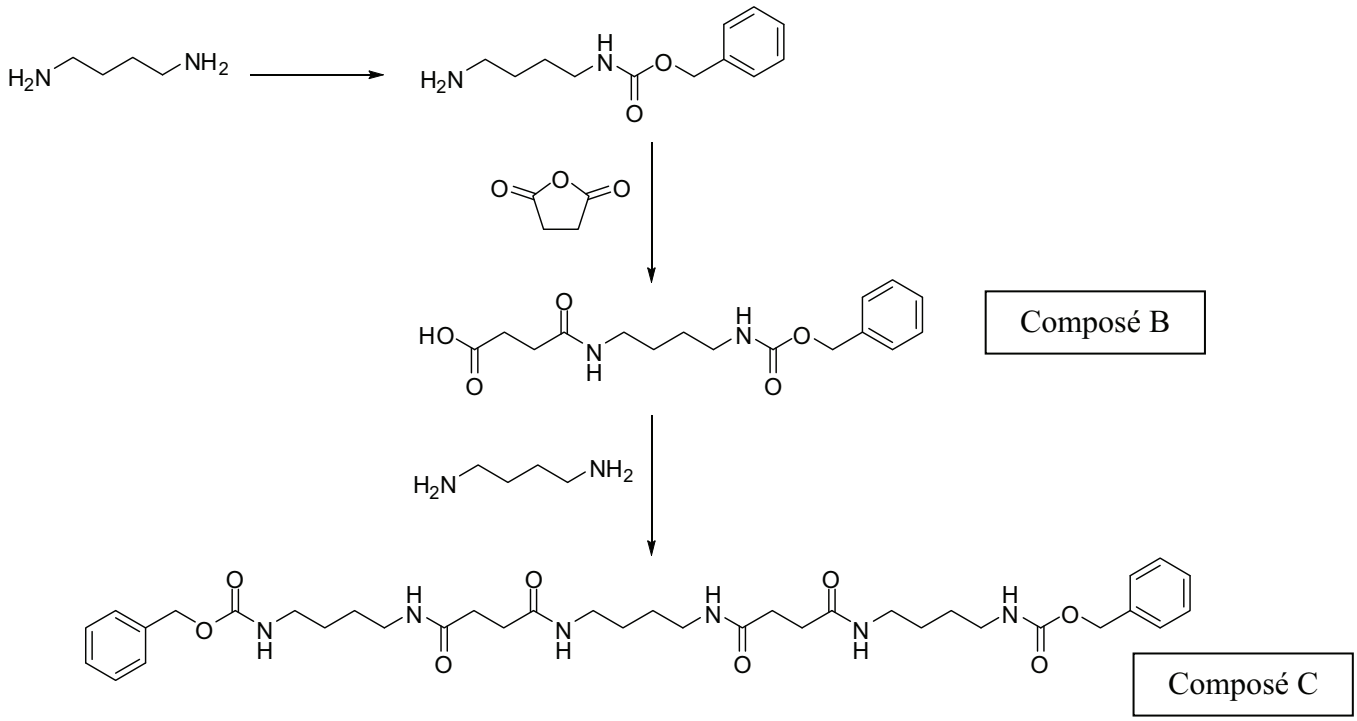


Figure 18 – Différentes étapes de synthèse du $DP_5 – NH_2$.

1ère étape: condensation de l'anhydride succinique sur le mono-CBZ-diaminobutane

L'anhydride succinique (4.5 g, 45 mmol) est ajouté à une solution de diaminobutane 1,4 monoprotégé (2g, 9 mmol) dans un mélange triéthylamine/DMF (1:9, 30 ml). La solution est placée sous agitation toute la nuit à température ambiante. Les solvants sont évaporés sous vide pour donner une poudre noire. Du dichlorométhane (30 ml) est ensuite ajouté et le précipité obtenu est lavé au dichlorométhane et filtré pour obtenir un solide blanc : le compose B (869 mg, 2.7 mmol, 30%).

2ème étape : couplage peptidique utilisant HBTU/DIEA

Le composé B (500 mg, 1.55 mmol, 4 éq) est mis en solution dans du DMF (20 ml). On ajoute à cette solution du *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N′,N′*-tetraméthyluronium hexafluorophosphate (HBTU, 588.2 mg, 1.55 mmol), de la N,N-diisopropyléthylamine (DIEA, 750 µl, 4.3 mmol) et du 1,4 diaminobutane (35 mg, 0.40 mmol). La solution est placée sous agitation magnétique Durant une nuit à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec du DMF (3 x 2 ml), avec du

dichlorométhane (3 x 2 ml) et séché sous vide pour donner un solide blanc : le composé C protégé (256 mg, 0.37 mmol, 92%).

3ème étape : déprotection du DP_5 par hydrogénation catalysée par du $Pd(OH)_2$.

Le DP_5 protégé (102.6 mg, 0.15 mmol) est dissout dans un mélange HFIP/ $CHCl_3$ (5 ml, 2:3). Quand une solution limpide est obtenue, $Pd(OH)_2$ (70 mg) est ajouté et le mélange est placé sous atmosphère H_2. La solution est placée sous agitation pendant 5 jours et suivie par CCM (solvant d'élution: dichlorométhane/méthanol, 9:1). Au cours de ces 5 jours, des portions de $Pd(OH)_2$ (2 or 3 x 25 mg) sont ajoutées. Après 5 jours, la solution est filtrée sur celite et le filtrat est évaporé sous vide pour obtenir un sirop jaune. Le produit est ensuite dissout dans du méthanol (1 ml) et chauffé à 50°C jusqu'à obtention d'une solution limpide. Du dichlorométhane (10 ml) est ajouté et le ballon est placé à 4°C juqu'à obtention d'un précipité blanc. Ce précipité est filtré et lavé avec du dichlorométhane. Le composé D est obtenu après séchage (49.7 mg, 0.116 mmol, 77%)

Annexe II-6.2. Caractérisation RMN du DP_5-NH2.

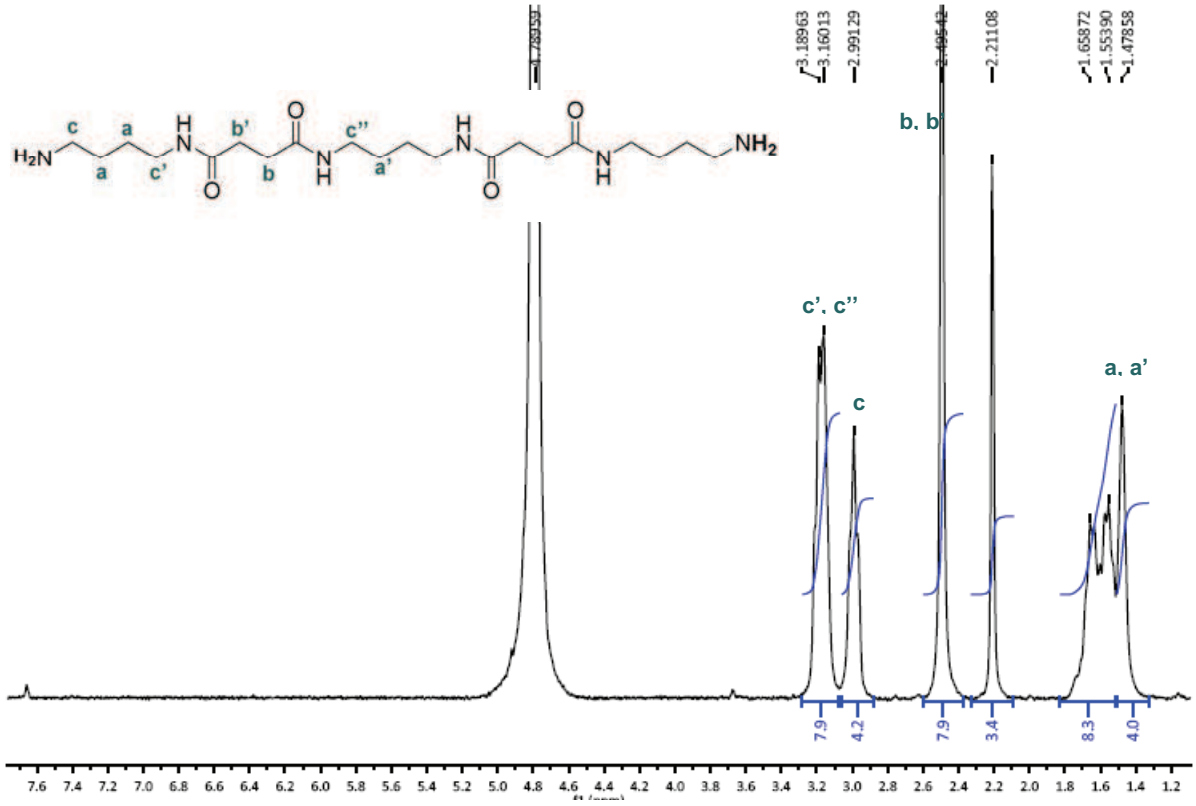


Figure 19 – RMN ^1H du $DP_5 – NH_2$ dans D_2O.

.δ Déplacement chimique ^{1}H (ppm)	1,48	1,55-1,66	2,50	2,99	3,16-3,19
Lettre attribuée	a	a’	b’ b	c	c’ c’’
Nombre de proton théorique	8	4	8	4	8
Nombre de proton expérimental	8,3	4	7,9	4,2	7,9

Tableau 9 – Analyse RMN ^{1}H du $DP_5 – NH_2$.

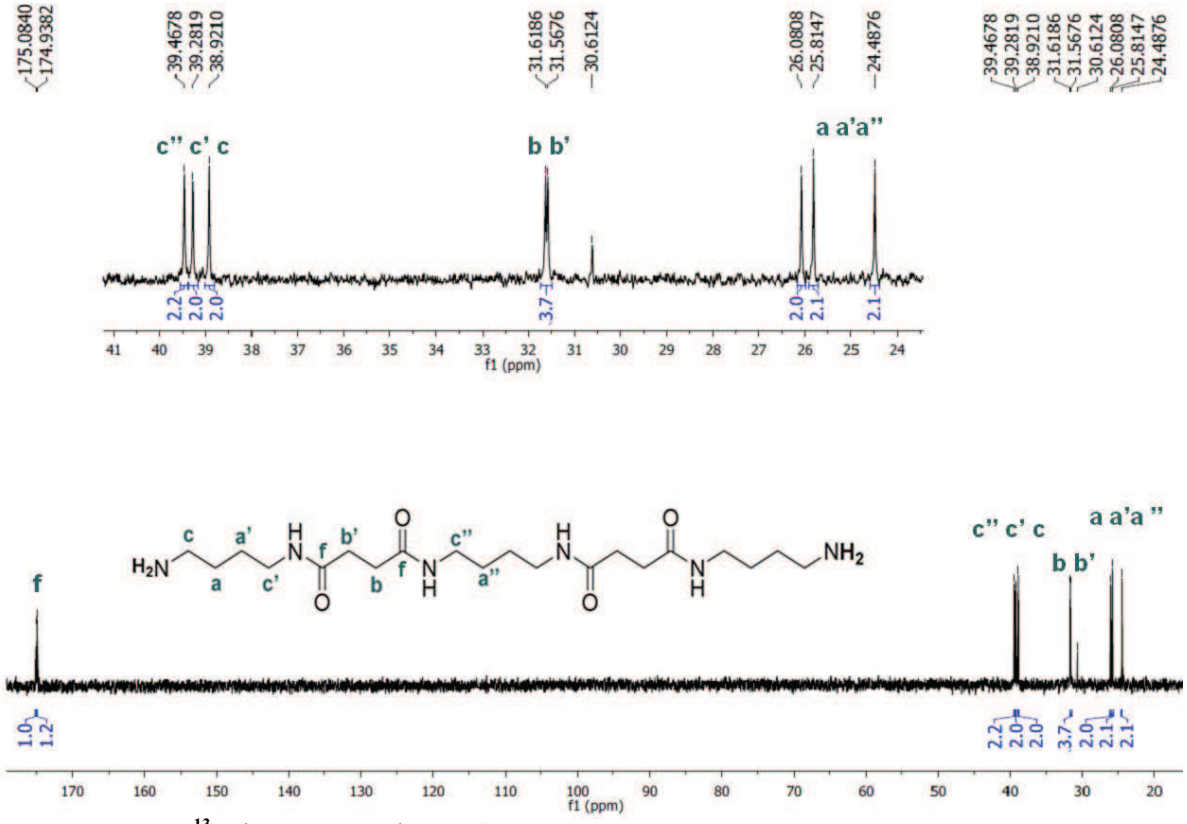


Figure 20 – RMN ^{13}C du $DP_5 – NH_2$ dans D_2O.

δ Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	25,81	31,57-31,62	38,92-39,47	174,94-175,08
Lettre attribuée	a a' a''	b b'	c c' c''	f
Nombre de carbone théorique	6	4	6	4
Nombre de carbone expérimental	6,2	3,7	6,2	2,2

Tableau 10 – Analyse RMN ^{13}C du $DP_5 – NH_2$.

Annexe II-6.3. Caractérisation ESI du DP_5-NH_2.

Le spectre de masse du $DP_5 – NH_2$ (figure 13) montre quatre pics principaux : celui à m/z = 338,3 g/mol et celui à m/z = 360,3 g/mol correspondent à des impuretés présentes dans le mélange HFIP/chloroforme servant lors de la filtration du $Pd(OH)_2$ (cf annexe). Les pics à m/z = 429,3 g/mol et à m/z = 451,3 g/mol correspondent respectivement à (MH^+) et à (MNa^+) (avec M, le $DP_5 – NH_2$ de masse isotopique 428,3 g/mol).
Le $DP_5 –NH_2$ a donc bien été obtenu et c'est un produit propre.

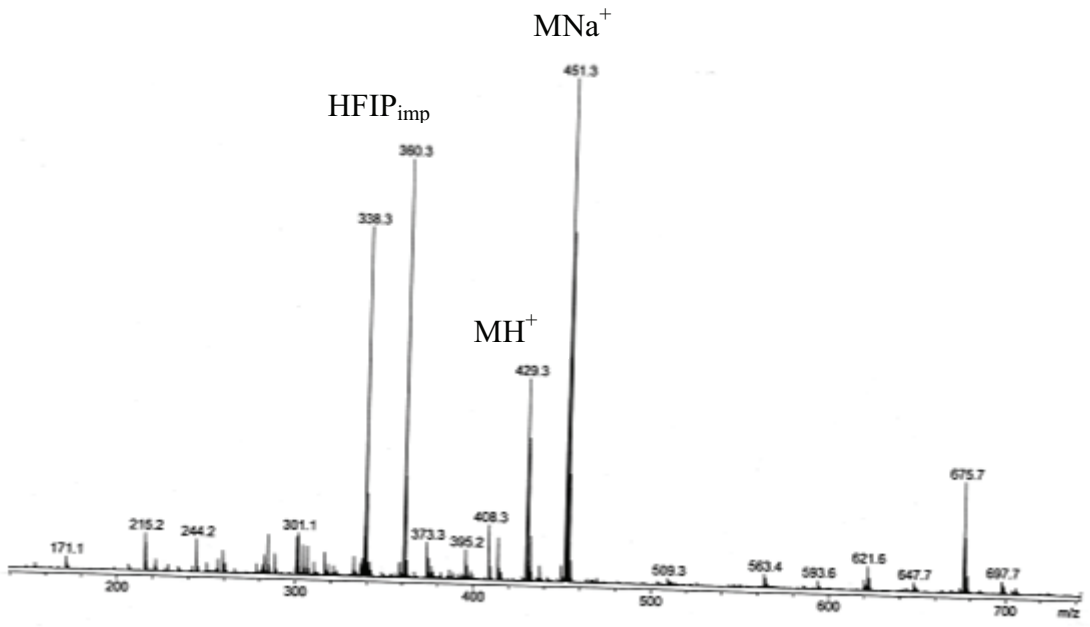


Figure 21 – Spectroscopie de masse ESI du $DP_5 – NH_2$.

Annexe II-7. Spectroscopie de masse ESI du mélange HFIP/chloroforme.

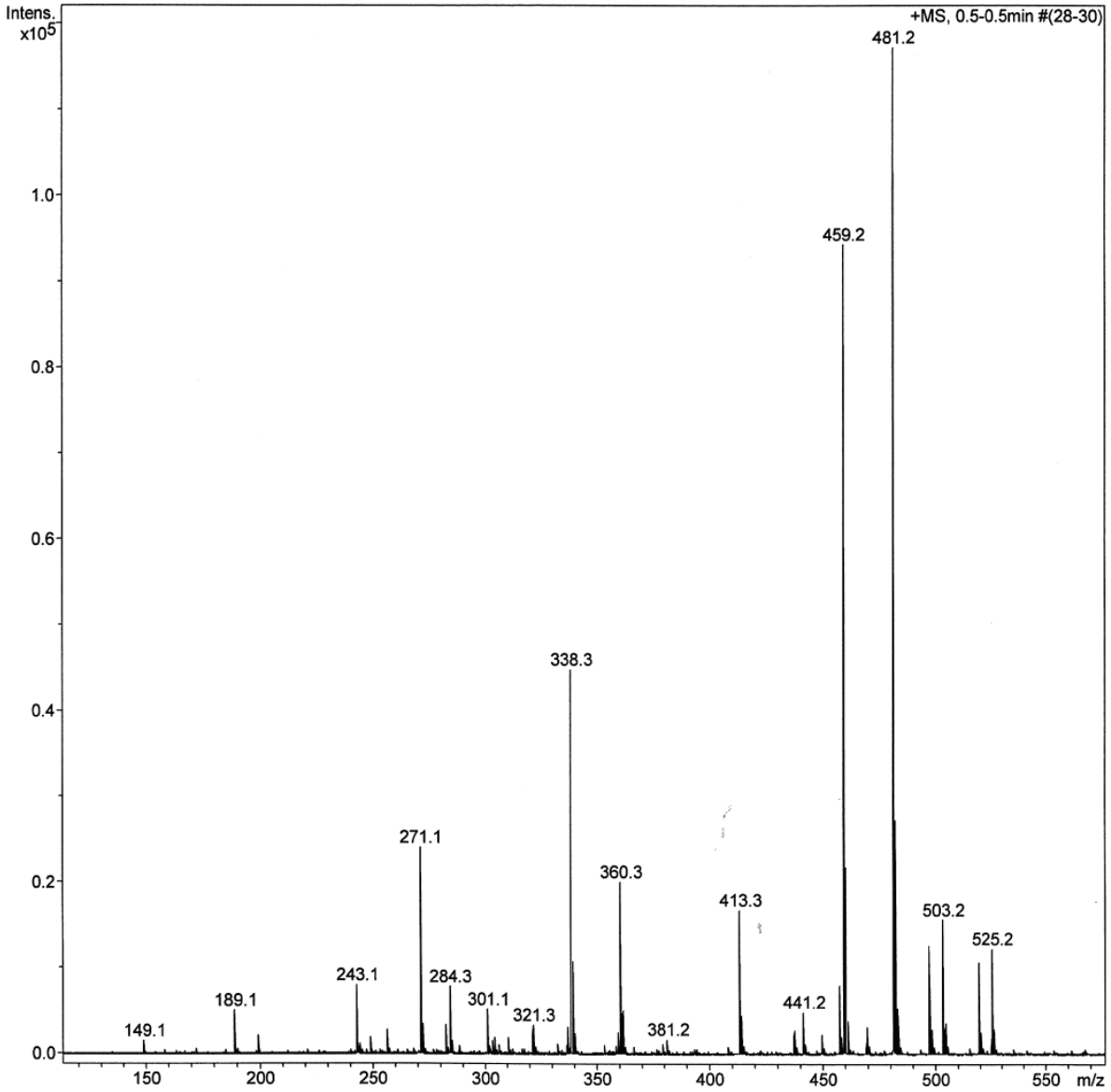


Figure 22 – Spectroscopie de masse ESI du mélange HFIP/chloroforme.

Annexe II-8. Synthèse du modèle polyamide en solution

Le 1,4 diaminobutane (3,53 g, 40 mmol) est dissout dans du dioxane (100 ml) et placé dans un ballon sous atmosphère d'argon. Le chlorure de succinyle (3,10 g, 20mmol) est dissout dans du dioxane (20 ml) et placé dans une ampoule de coulée sur le ballon. L'ajout de la solution de chlorure de succinyle est fait goutte à goutte. Un précipité orangé se crée très rapidement après l'ajout des premières gouttes de solution de chlorure de succinyle. Après 2h sous agitation, le précipité est lavé à l'eau et récupéré par centrifugation à 9500 tr/min pendant 15 minutes. Il est ensuite séché à l'étuve à 50°C. On obtient le modèle polyamide en solution (453,4 mg).

Annexe II-9. Synthèse des modèles polyamides en interfaciale

Le 1, 4 diaminobutane (3,53 g, 40 mmol) est dissout dans de l'eau distillée (50 ml) et la solution réalisée est placée dans un cristallisoir. Le chlorure de succinyle (1,24 g, 8 mmol) est dissout dans du cyclohexane (10 ml) et cette solution est ajoutée à l'aide d'une pipette à la surface de la solution aqueuse de diaminobutane en essayant de la répartir homogènement sans perturber l'interface plane créée entre les deux solutions. Une fois toute la solution de chlorure de succinyle ajoutée, une agitation magnétique très faible est mise en route pour faciliter la diffusion de la diamine vers l'interface.

Le film est récupéré le lendemain et séché à l'étuve à 50°C. On obtient alors le modèle polyamide en interfaciale (1,07 g). Une partie de ce film est lavé à l'eau puis séché afin d'éliminer l'excès de diaminobutane.

Annexe II-10. RMN PAintL-reproductibilité

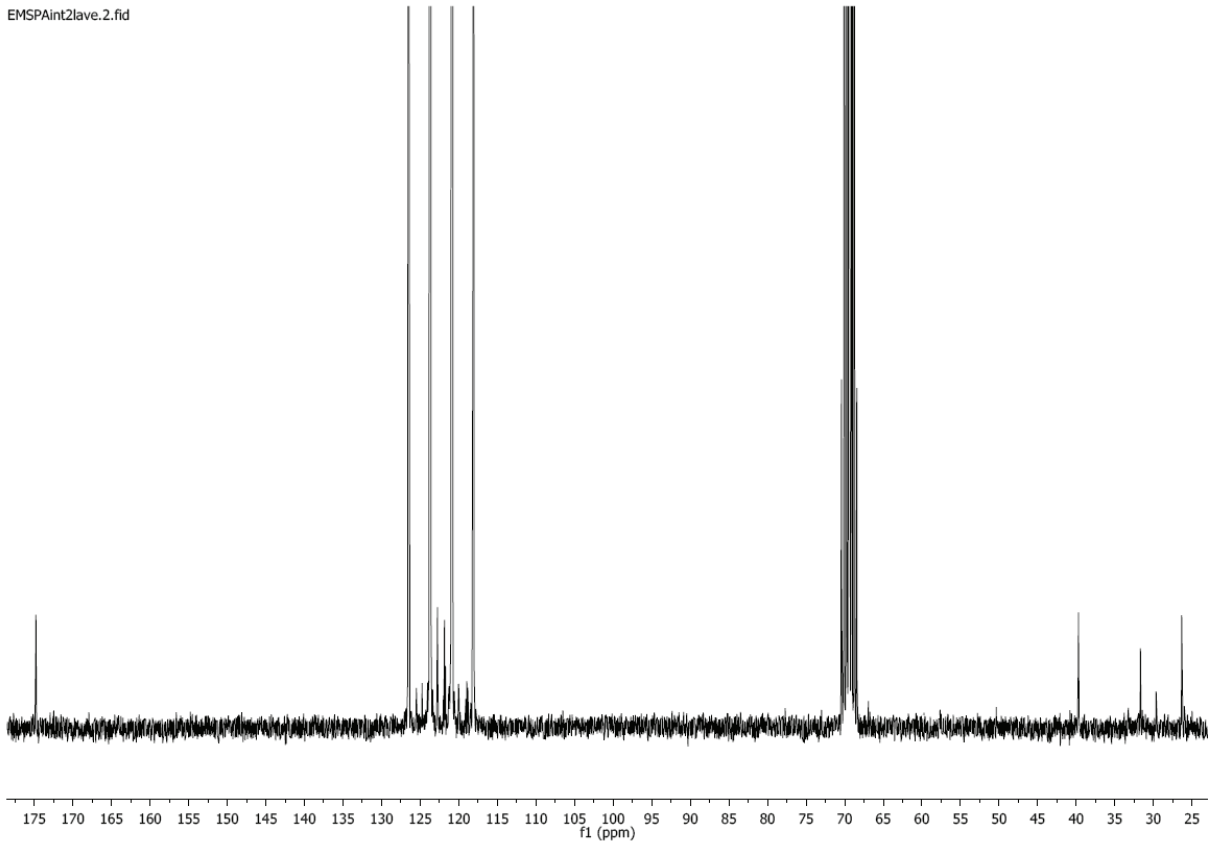


Figure 23 – Spectre RMN ^{13}C du PAintL dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à 300K. υ_0=400 MHz

Annexe II-11. MALDI-TOF PAintL-reproductibilité

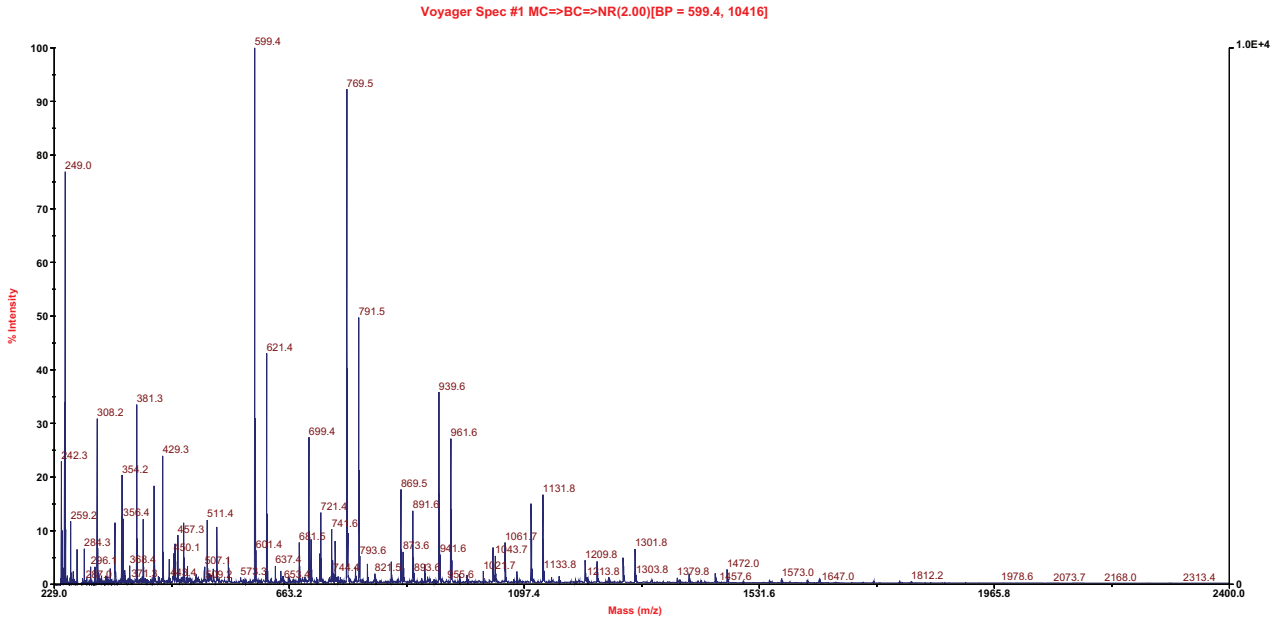


Figure 24 – Spectre MALDI-TOF du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

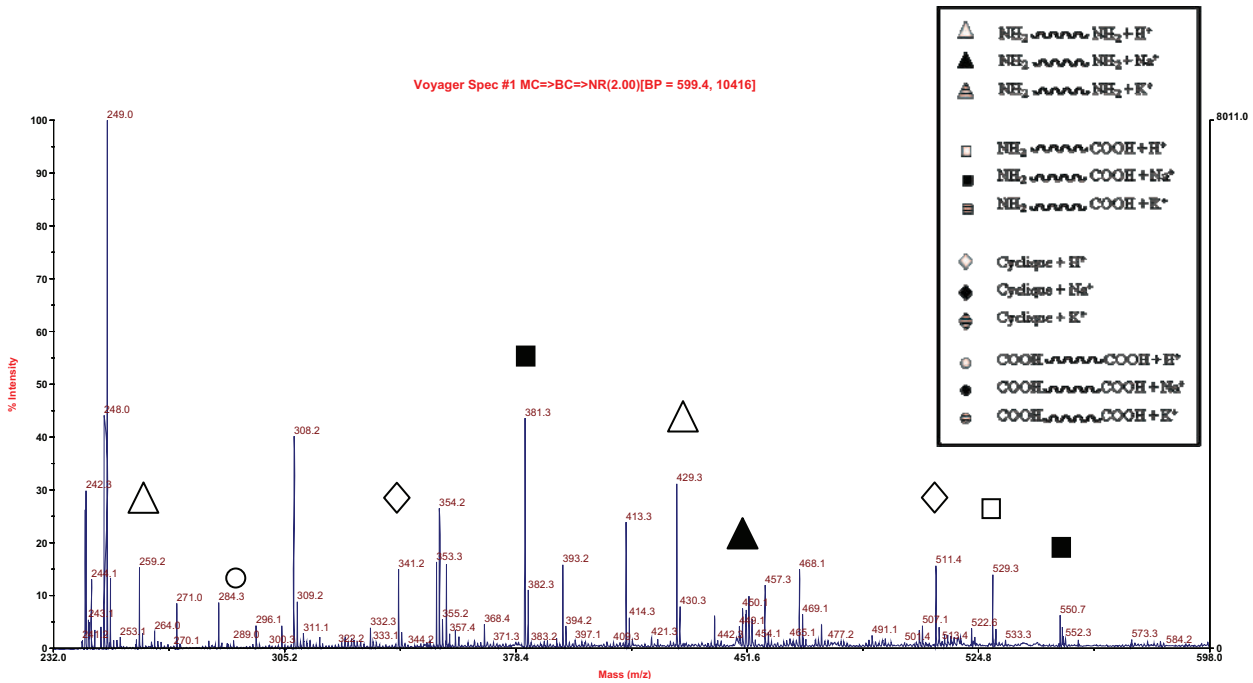


Figure 25 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 232-598 g/mol) du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

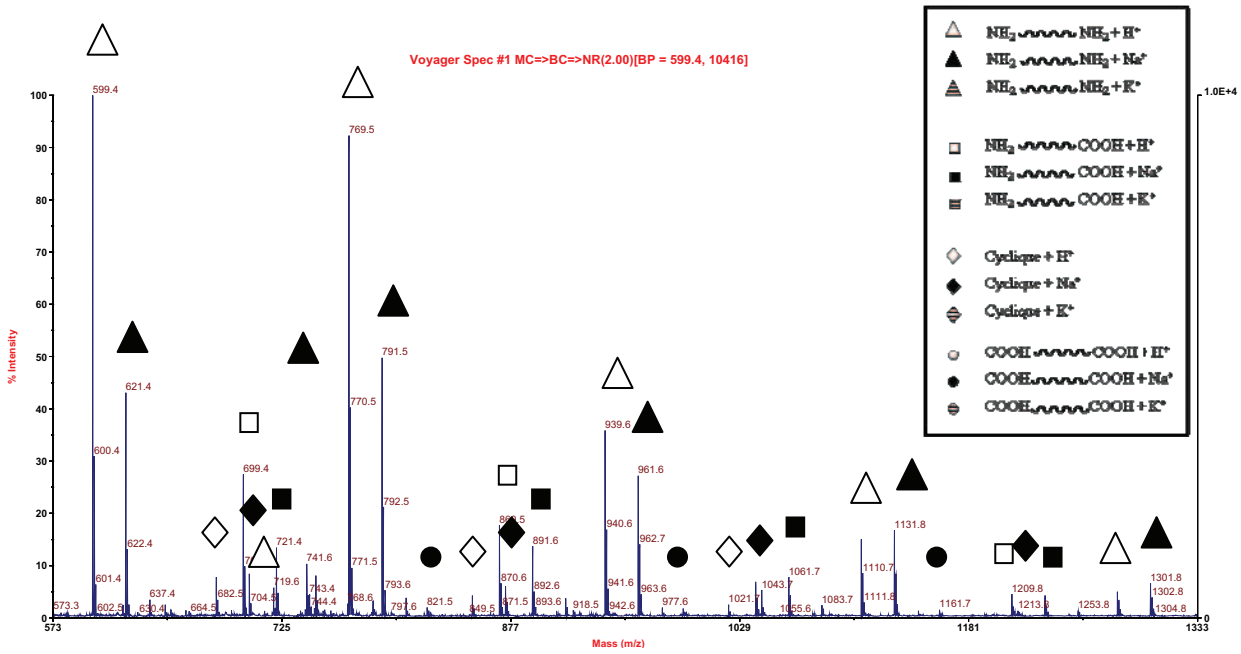


Figure 26 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 573-1333 g/mol) du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

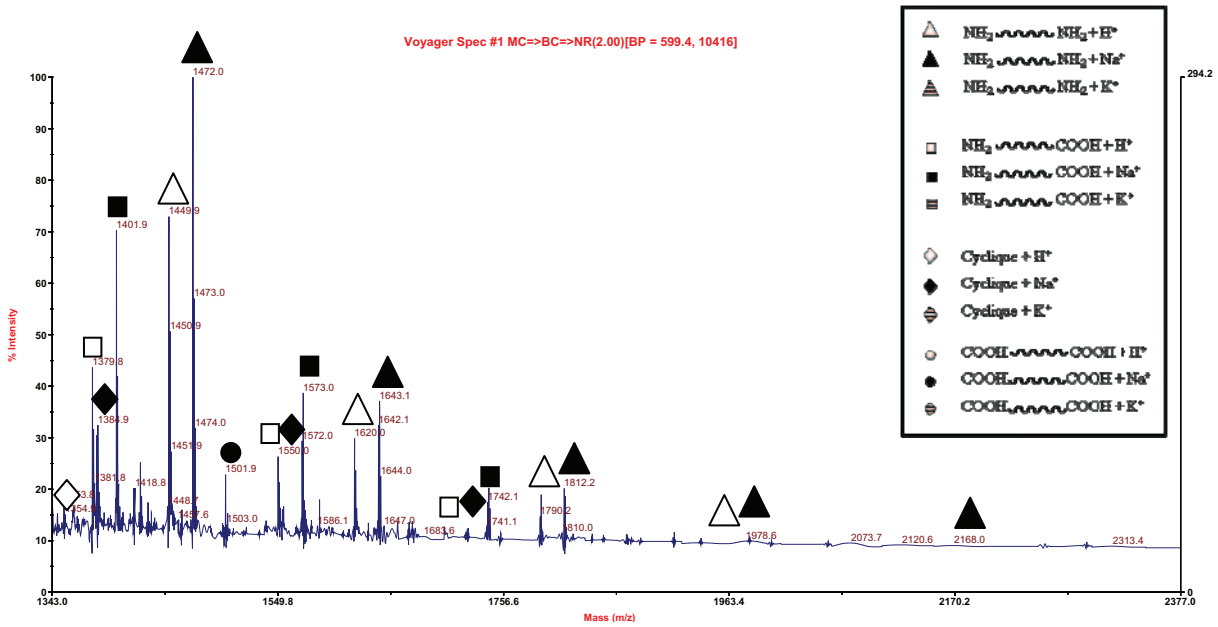


Figure 27 – Spectre MALDI-TOF élargi (zone 1343-2377 g/mol) du PAintL, matrice dithranol, solvant HFIP.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (△)		M (g/mol) NH_2-COOH (□)		M (g/mol) COOH-COOH (○)		M (g/mol) Cyclique (◇)	
	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}	$MH^+_{théo}$	MH^+_{exp}
n=1	259,2135	259,2	359,2296	_	289,1401	289,0	171,1135	_
n=2	429,319	429,3	529,3351	529,4	459,2456	_	341,219	341,3
n=3	599,4245	599,5	699,4406	699,5	629,3511	_	511,3245	511,4
n=4	769,53	769,6	869,5461	869,6	799,4566	_	681,43	681,5
n=5	939,6355	939,7	1039,6516	1039,7	969,5621	_	851,5355	851,6
n=6	1109,741	1109,8	1209,7571	1209,8	1139,6676	_	1021,641	1021,7
n=7	1279,8465	1279,9	1379,8626	1379,9	1309,7731	_	1191,7465	1191,8
n=8	1449,952	1450,0	1549,9681	1550,0	1479,8786	_	1361,852	1361,9
n=9	1620,0575	1620,1	1720,0736	1720,1	1649,9841	_	1531,9575	_
n=10	1790,163	1790,2	1890,1791	_	1820,0896	_	1702,063	_
n=11	1960,2685	1956,3	2060,2846	_	1990,1951	_	1872,1685	_

Tableau 11 – Masses théoriques ($MH^+_{théo}$) et expérimentales (MH^+_{exp}) des oligomères MH^+ en MALDI-TOF.

Modèle	M (g/mol) NH_2-NH_2 (▲)		M (g/mol) NH_2-COOH (■)		M (g/mol) COOH-COOH (●)		M (g/mol) Cyclique (◆)	
	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}	$MNa^+_{théo}$	MNa^+_{exp}
n=1	281,1953	_	381,2114	381,3	311,1219	_	193,0953	_
n=2	451,3008	451,2	551,3169	550,7	481,2274	_	363,2008	_
n=3	621,4063	621,5	721,4224	720,7	651,3329	_	533,3063	_
n=4	791,5118	791,6	891,5279	890,7	821,4384	821,5	703,4118	703,5
n=5	961,6173	961,7	1061,6334	1061,7	991,5439	992,6	873,5173	873,6
n=6	1131,7228	1131,8	1231,7389	1231,9	1161,6494	1161,7	1043,6228	1043,7
n=7	1301,8283	1302,0	1401,8444	1402,0	1331,7549	_	1213,7283	1213,9
n=8	1471,9338	1472,1	1571,9499	1572,1	1501,8604	1501,9	1383,8338	1384,0
n=9	1642,0393	1642,2	1742,0554	1742,2	1671,9659	_	1553,9393	1554,1
n=10	1812,1448	1812,3	1912,1609	_	1842,0714	_	1724,0448	1724,2
n=11	1982,2503	1982,4	2082,2664	_	2012,1769	_	1894,1503	_
n=12	2152,3558	2152,5	2252,3719	_	2182,2824	_	2064,2558	_

Tableau 12 – Masses théoriques ($MNa^+_{théo}$) et expérimentales (MNa^+_{exp}) des oligomères MNa^+ en MALDI-TOF.

Annexe III-1. Spectre RMN ^{13}C dept 135 du tensioactif AMMVE.

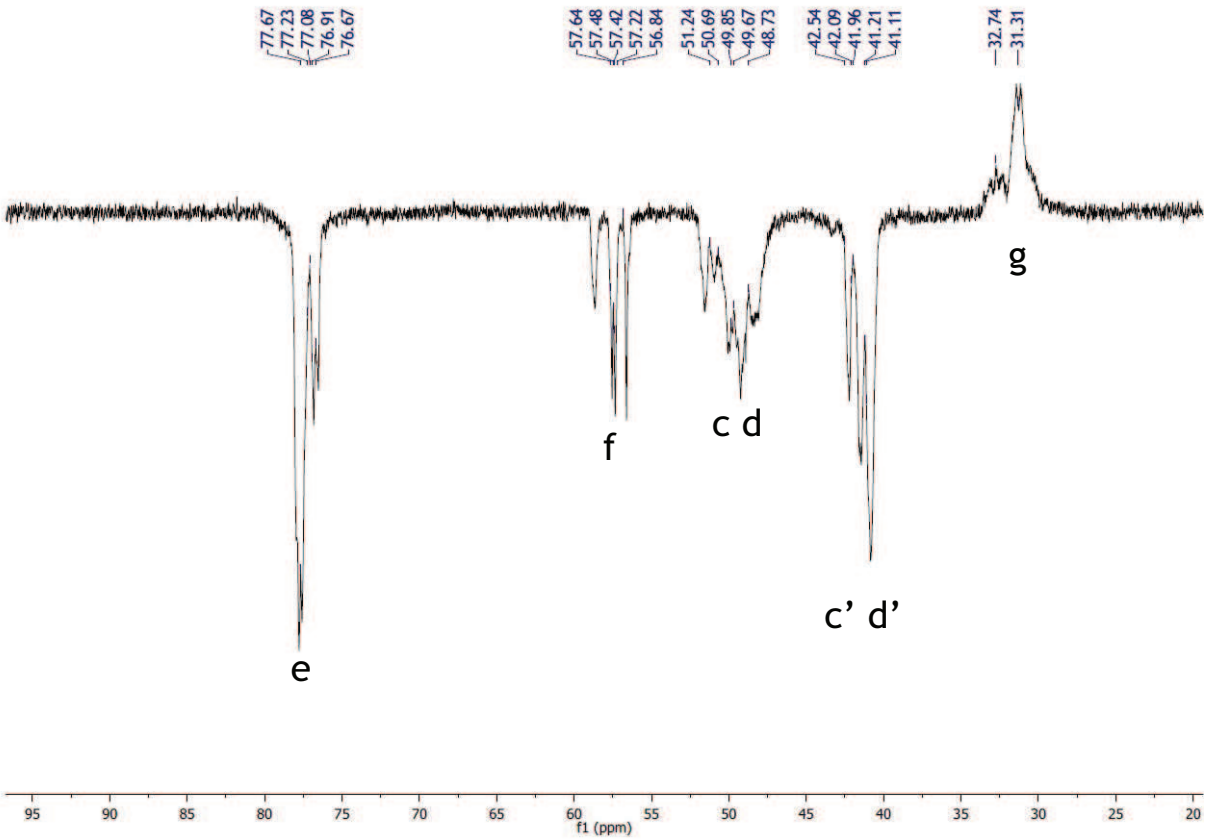
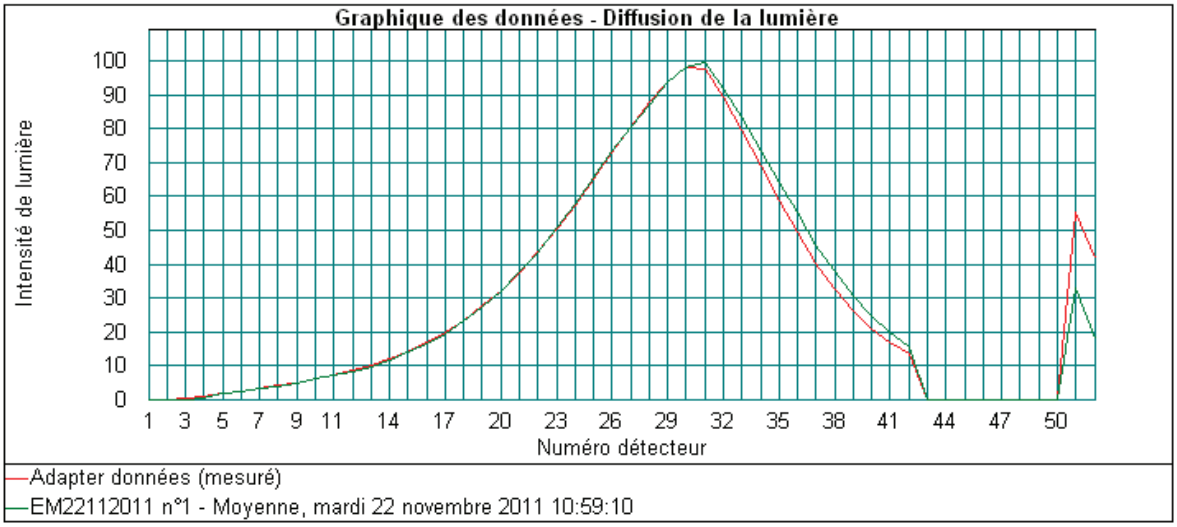


Figure 28 – Spectre RMN ^{13}C dept 135 du tensioactif AMMVE dans D_2O à 300K. υ_0=400 MHz.

Annexe III-2. Modèle mathématique de Fraunhofer, “fit” des distributions de tailles des microcapsules du lot EM22112011 obtenues par granulométrie laser (Mastersizer, Malvern Instrument)

.



Annexe III-3. Calcul de l’aire interfaciale d’une goutte d’huile de diamètre 3µm.

$$A = 4 \pi R^2$$

Avec R = 1,5 $*10^{-6}$ m, on obtient une aire interfaciale de 28,27 * 10^{-12} m^2 pour une goutte d’huile.

Or le volume d’une goutte d’huile est de :

$V = 4/3 \pi R^3$ soit 14,140 $*10^{-18}$ m^3 (soit 1,414$*10^{-14}$ litres)

Le volume total d’huile est de 15 $*10^{-3}$ litre.

Si l’on considère qu’en moyenne toutes les gouttes d’huile font la même taille, le nombre de gouttes n est donc :

$n = V_{huile}/V_{goutte}$ = 1,061$*10^{12}$ gouttes d’huile

L’aire interfaciale totale des gouttelettes d’huile est d’environ 30 m^2.

Annexe III-4. Spectre MALDI-TOF du dithranol, solvant HFIP.

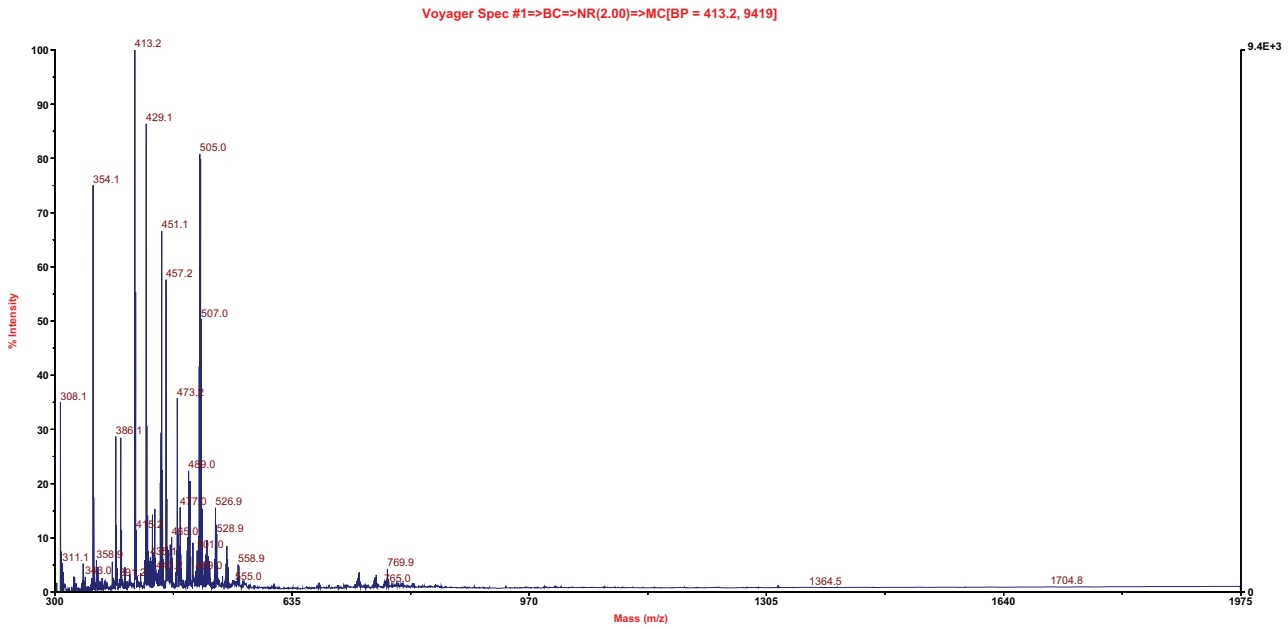


Figure 29 – Spectre MALDI-TOF de la matrice dithranol, solvant HFIP.

Annexe III-5. Spectre MALDI-TOF général de la membrane des microcapsules lyophilisées, lavées au cyclohexane et séchées à l'air libre.

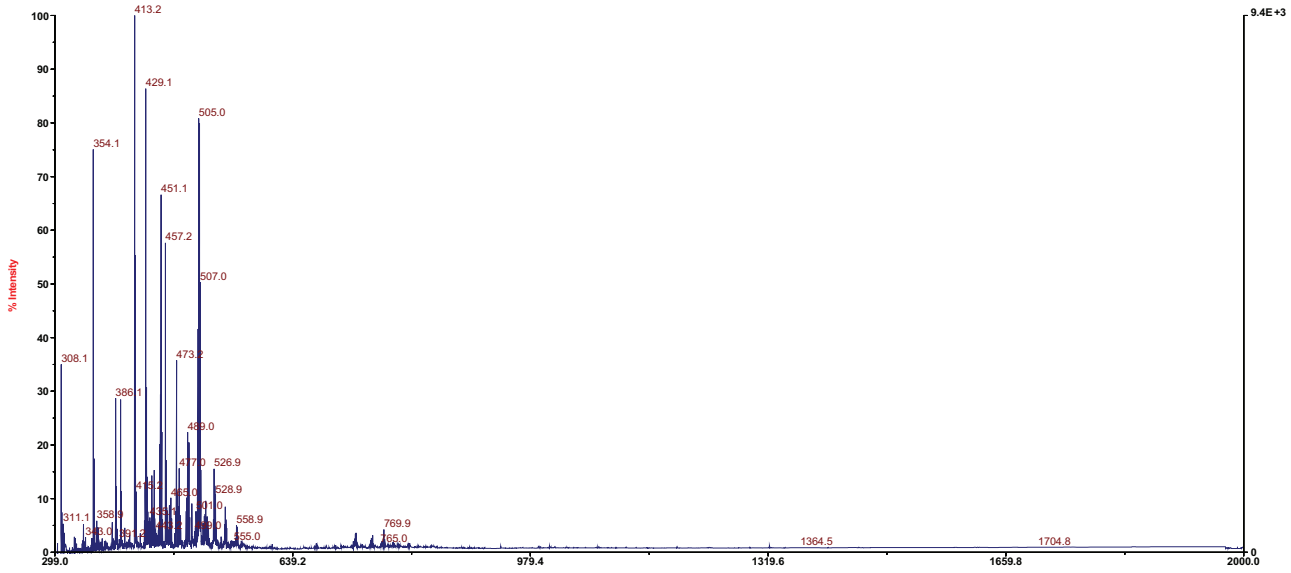


Figure 30 – Spectre MALDI-TOF général de la membrane des microcapsules lyophilisées, lavées au cyclohexane et séchées à l'air libre.

Annexe III-6. Spectre RMN 13C de l'huile de jojoba dans le chloroforme deutéré à T= 300K. υ0=400 MHz.

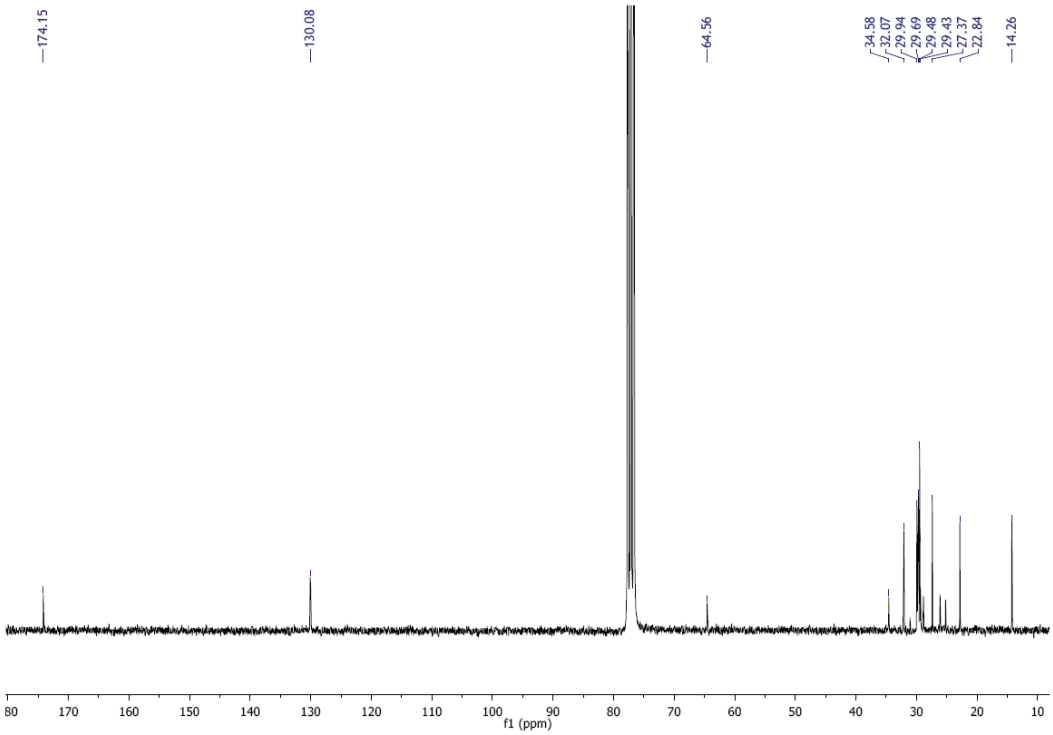


Figure 31 – Spectre RMN ^{13}C de l'huile de jojoba dans le chloroforme deutéré à 300K. υ_0=400 MHz.

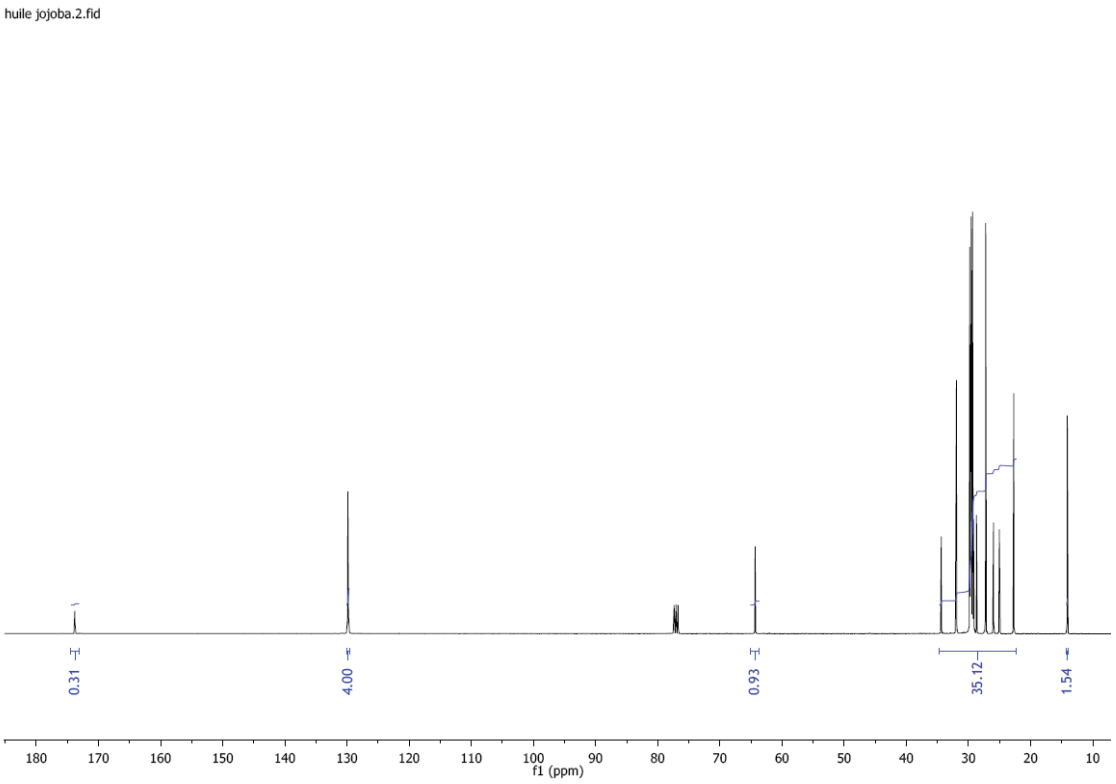


Figure 32 – Spectre RMN ^{13}C de l'huile de jojoba dans le chloroforme deutéré à 300K. υ_0=400 MHz.

Annexe III-7. Thermogramme DSC de l'huile de jojoba.

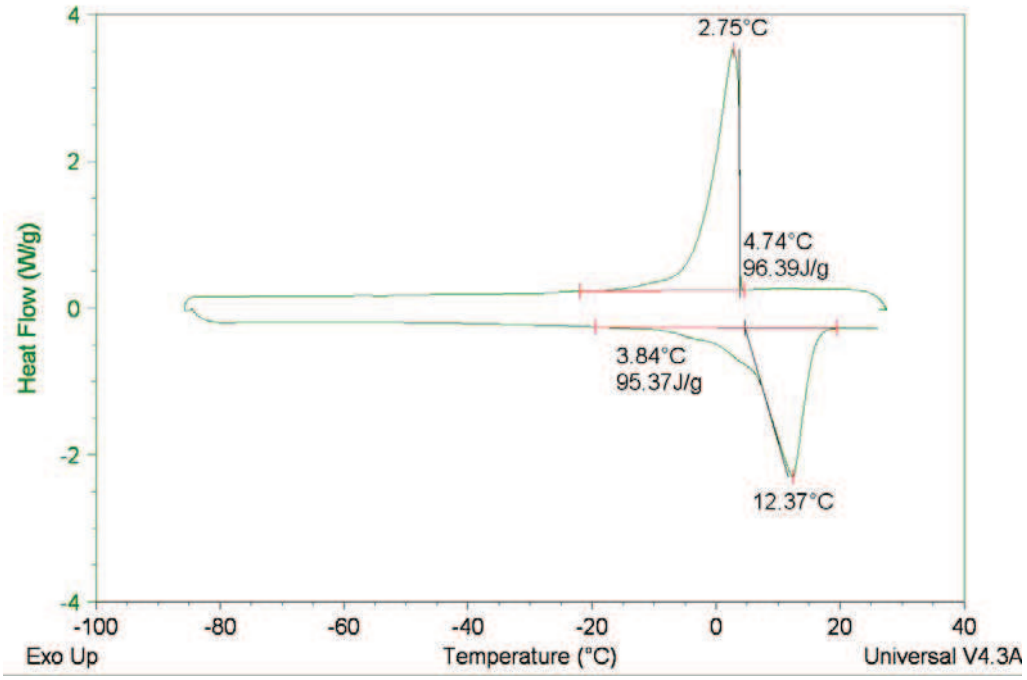


Figure 33 – Thermogramme DSC de l'huile de jojoba.

Annexe III-8. Thermogramme ATG de l'huile de jojoba.

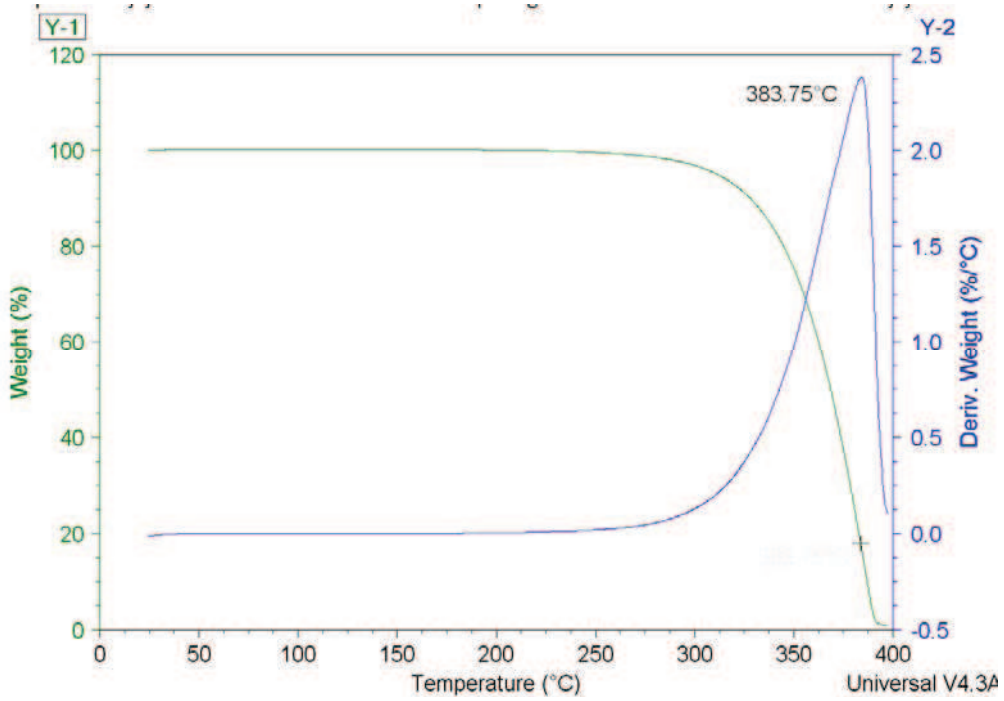


Figure 34 – Thermogramme ATG de l'huile de jojoba.

Fiche technique de l'huile de jojoba.

OLVEA

Siège social :
Rue Jean Paumier, PA des Hautes Falaises
76400 St LEONARD - France
Tél : +33 2 35 29 28 54 - Fax : +33 2 35 27 64 29

Agence de Marseille :
146 Rue Paradis, 13006 Marseille - France
Tél : + 33 4 91 95 90 23 - Fax : +33 4 91 64 52 64

http://www.olvea.fr

FICHE DE DONNEES DE SECURITE /MATERIAL SAFETY DATA SHEET

HUILE DE JOJOBA VIERGE / COLD PRESSED JOJOBA OIL

Directive 2001/58/CEE portant deuxième modification de la directive 91/155/CE. Règlement Reach 1907/2006 CE	
Date de création de la présente fiche : 01/10/08	Date de révision :

1. Identification de la substance/préparation et de la société

1.1. Identification de la substance : **Huile de jojoba vierge**
1.2. Utilisation : matière première pour la fabrication de produits cosmétiques, pharmaceutiques et alimentaires.
1.3. Identification de la société : OLVEA
Rue Jean Paumier, PA des Hautes Falaises - 76400 St LEONARD (France)
Tél. : +33.2.35.29.28.54 - Fax : +33.2.35.27.64.29
Numéro de téléphone appel d'urgence : +33.2.35.29.28.54
e-mail : info@olvea.fr

2. Identification des dangers

Inhalation : non dangereux
Contact avec la peau : non dangereux
Ingestion : non dangereuse
Contact avec les yeux : non dangereux
En cas de fuites des chaussures anti-dérapantes sont nécessaires pour prévenir les chutes par glissade.

3. Composition/informations sur les composants

Composition chimique : Extraits de *Simmondsia chinensis* et leurs dérivés physiquement modifiés, constitués principalement des glycérides des acides gras de *Simmondsia chinensis*.
N° CAS : 90045-98-0 / 61789-91-1
Nom et n° EINECS : *Simmondsia chinensis* / 289-964-3

4. Premiers secours

Un examen médical n'est pas nécessaire.
Contact avec la peau : laver à l'eau et au savon
Contact avec les yeux : laver à l'eau

Directive 2001/58/CEE modifying directive 91/155/CE. Reach regulation CE 1907/2006.	
Date of creation of this sheet : 10/01/08	Date of revision :

1. Identification of the substance / preparation and the company

1.1. Identification : **Cold pressed jojoba oil**
1.2 Use : raw material for cosmetic, pharmaceutical and food products
1.3 Supplier name: OLVEA
Rue Jean Paumier, PA des Hautes Falaises - 76400 St LEONARD (France)
Tel. : +33.2.35.29.28.54 - Fax : +33.2.35.27.64.29
Emergency phone number : +33.2.35.29.28.54
e-mail : info@olvea.fr

2. Hazard identification

Inhalation : not dangerous
Skin contact : not dangerous
Ingestion : not dangerous
Eye contact : not dangerous
In case of leakage non-skidding shoes are required to prevent falls and sliding.

3. Composition and information on ingredients

Chemical composition: glycerol triester and fatty acids
CAS number : 90045-98-0 / 61789-91-1
Name and EINECS number : *Simmondsia chinensis* / 289-964-3

4. First aid measures

A medical examination is not necessary.
Skin contact : wash with water and soap
Eye contact : flush eyes with water

OLVEA SAS au capital de 2.500.000 € - RCS Le Havre 057 806 388 00060
N° TVA : FR 40 057 806 388 - APE 1041B

OLVEA

5. Mesures de lutte contre l'incendie

Moyens d'extinction recommandés : poudre CO_2, mousse, poudre extinctrice.
Moyens d'extinction à éviter : ne jamais dinger un jet d'eau sur la masse en combustion
Equipement spécial de protection : porter un appareil de protection respiratoire et un vêtement de protection approprié.

6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

Précautions individuelles : pas de précaution spéciale nécessaire.
Précautions pour la protection de l'environnement : pas de protection spéciale nécessaire.
Méthodes de nettoyage : les petits débordements peuvent être absorbés avec des chiffons ou de la sciure de bois, évacués avec de l'eau, dégraissés avec des produits sodiques.
Les débordements plus importants peuvent être pompés.

7. Manipulation et stockage

7.1. Manipulation : pas de précaution spéciale nécessaire. Utiliser des flexibles alimentaires.
7.2. Stockage : Dans un local frais. Stocker dans le fût ou le container d'origine plein et fermé pour éviter les excès d'oxydation.
7.3. Utilisation(s) particulière(s) : non

8. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

Equipement spécial de protection non nécessaire.
8.1. Valeurs limites d'exposition : néant.
8.2. Contrôles de l'exposition : néant.

9. Propriétés physiques et chimiques

9.1. Informations générales :
- Aspect : liquide, limpide
- Odeur : caractéristique
- Couleur : jaune

9.2. Informations importantes relatives à la santé, à la sécurité et à l'environnement :
- PH : non applicable
- Point éclair : > 240 °C
- Température d'auto-inflammation : > 300 °C
- Densité relative à 20°C : 0.863 – 0.873
- Solubilité : soluble dans l'alcool et l'éther
- Viscosité à 20° C : Non Déterminé

5. Fire - Fighting measures

Extinguishing media: carbon dioxide, foam, dry chemical powder.
Unsuitable extinguishing media: water
Special protective equipment: use a protecting clothing and self - contained breathing equipment.

6. Accidental release measures

Personal precautions : no special precautions required.
Environmental precautions : no special precautions required.
Methods for cleaning up : small spills and residues may be absorbed with material such as cloth or sawdust, washed away with water and cleaned with sodic products. Larger spillage may be pumped.

7. Handling and storage

7.1. Handling : no special precautions necessary. Use food hose pipes.
7.2. Storage: Keep in a cool place. Store in the original full closed drum or container to prevent over oxidation.
7.3. Special use (s) : No

8. Exposure controls and personal protection

No special protecting equipment required.
8.1. Occupational exposure limit : not applicable
8.2. Exposure controls : not applicable

9. Physical data and chemical properties

9.1 General information :
- Form : clear, liquid
- Odour : typical
- Colour : yellow

9.2. Important information on health, security and environment :
- pH : not applicable
- Flash point : > 240 °C
- Autoignition temperature : > 300 °C
- Relative density at 20°C : 0.863 – 0.873
- Solubility : in alcohol and ether
- Viscosity at 20°C : Not Determined

OLVEA SAS au capital de 2.500.000 € - RCS Le Havre 057 806 388 00060
N° TVA : FR 40 057 806 388 - APE 1041B

OLVEA

10. Stabilité et réactivité
Produit stable dans des conditions normales.
Pas de produits de décomposition dangereux connus.
10.1 Conditions à éviter : chauffage à plus de 180 °C en usage alimentaire, à plus de 60 °C en usage cosmétique.

11. Informations toxicologiques
Produit non toxique à usage cosmétique, pharmaceutique et alimentaire.

12. Informations écologiques
12.1 Ecotoxicité : faible
12.2. Mobilité : faible
12.3. Persistance et dégradabilité : produit totalement biodégradable mais riche en DBO.
12.4. Potentiel de bioaccumulation : néant
12.5. Effets nocifs divers : néant

13. Considérations relatives à l'élimination
Absorber le produit avec du papier, du chiffon ou de la sciure de bois et brûler.
Rejet dans la nature : interdit.
Incinérer conformément à la réglementation locale
Emballages usés : observer la réglementation locale.

14. Informations relatives au transport
Produit non dangereux
Classification : non classifié en ADR (route, directive 94/55/CE), RID (rail, directive 96/49/CE), IMDG (mer).
Transport en fût ou en citerne alimentaire.

15. Informations réglementaires
Classification EU : produit non dangereux suivant les directives 67/548 EEC et 1999/45/CE.
Classe de danger pour l'eau : non dangereux pour l'eau .

16. Autres informations
La présente fiche de données de sécurité complète la fiche technique mais ne constitue pas une garantie quant aux propriétés du produit et ne donne pas lieu à un rapport juridique contractuel. Les renseignements sont donnés de bonne foi sur la base de l'état actuel des connaissances du produit. L'attention des utilisateurs est en outre attirée sur les risques éventuels encourus lorsque le produit est utilisé à d'autres fins que l'usage pour lequel il a été prévu.

10. Stability and Reactivity
Stability: stable under normal conditions.
10.1 Conditions to avoid : heating at more than 180 °C (food use), at more than 60°C (cosmetic use)

11. Toxicological information
Non toxic product : pharmaceutical, cosmetic and food use

12. Ecological information
12.1. Ecotoxicity : low
12.2. Mobility : : low
12.3. Degradability: completely biodegradable but rich in DBO
12.4. Bioaccumulation potential: none
12.5. Various harmful effects : none

13. Disposal considerations
Absorb the oil with material such as cloth, paper or sawdust and burn it.
Disposal in nature : forbidden.
Incinerate according to local regulations.
Waste packing : observe local regulations.

14. Transport information
Not dangerous product
Classification : not classified in ADR (road, directive 94/55/CE), RID (rail, directive 96/49/CE), IMDG (sea).
Transportation in drums or food tanks.

15. Regulatory information
EU classification : not dangerous according to the Directive 67/548 EEC and 1999/45/CE.
Water endangering class : not water endangering.

16. Other information
This material safety data sheet completes the specification sheet but does not constitute a guarantee of the properties of the product and is not a contractual legal report. The information is given in good faith on the basis of our best knowledge of the product. However, we cannot accept responsibility or liability for any consequences arising from its use.
We caution the users against the incurred possible risks when the product is used at other ends than the use for which it was initially planned.

OLVEA SAS au capital de 2 500 000 € - RCS Le Havre 057 806 388 00060
N° TVA : FR 40 057 806 388 - APE 1041B

Annexe III-9. Spectre RMN ^{13}C du diaminobutane dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à T= 300K. υ_0=400 MHz.

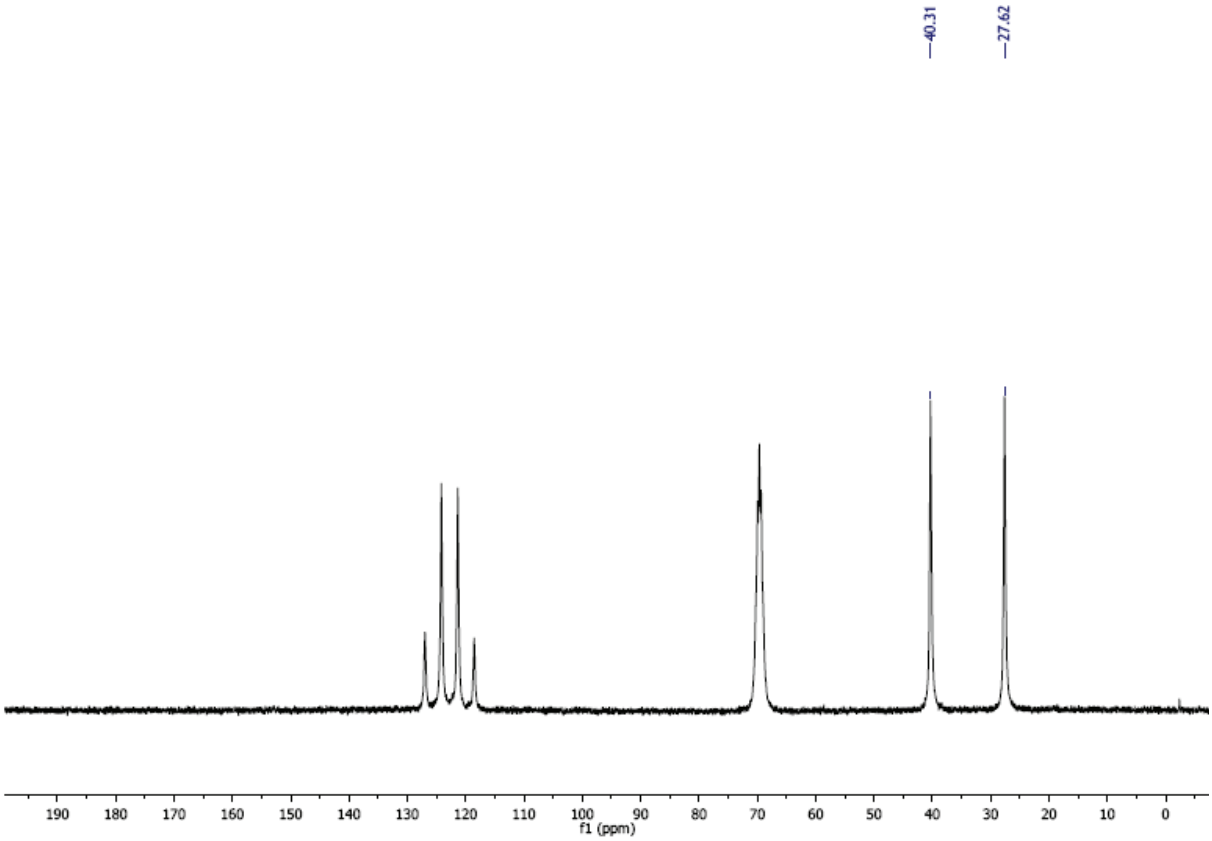


Figure 35 – Spectre RMN ^{13}C du diaminobutane dans HFIP/D_2O (tube coaxial D_2O) à T= 300K. υ_0=400 MHz.

Annexe III-10. Spectre RMN 13C quantitatif de AMMVEsol dans D2O à 300K (spectre non calibré). υ0=400 MHz.

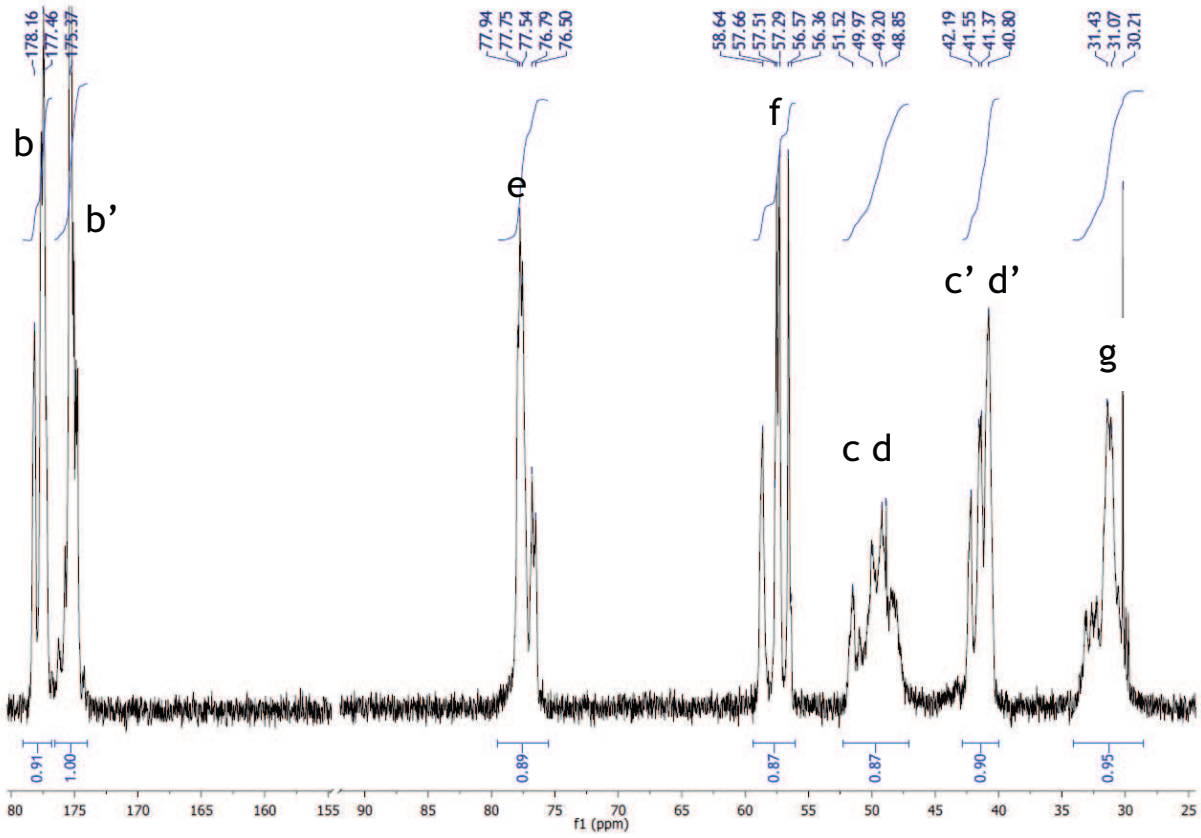


Figure 36 – Spectre RMN ^{13}C quantitatif de $AMMVE_{sol}$ dans D_2O à 300K (spectre non calibré). υ_0=400 MHz.

δ (ppm)	Intensité	Attribution
30,21	0,95	g
31,07		
31,43		
40,80	0,90	c' d'
41,37		
41,55		
42,19		
48,85	0,87	c d
49,20		
49,97		
51,52		
56,36	0,89	f
56,57		

57,29		
57,51		
57,66		
58,64		
76,50		
76,79		
77,54	1,00	e
77,75		
77,94		
175,37	1 ,00	b’
177,46	0,91	b
178,16		

Tableau 13 – Déplacements chimiques et intensités des résonances RMN ^{13}C du $AMMVE_{sol}$ dans D_2O (spectre non calibré).

Annexe III-11. Spectre RMN 13C quantitatif de AMMVEneutr dans D2O à 300K (spectre non calibré). υ0=400 MHz.

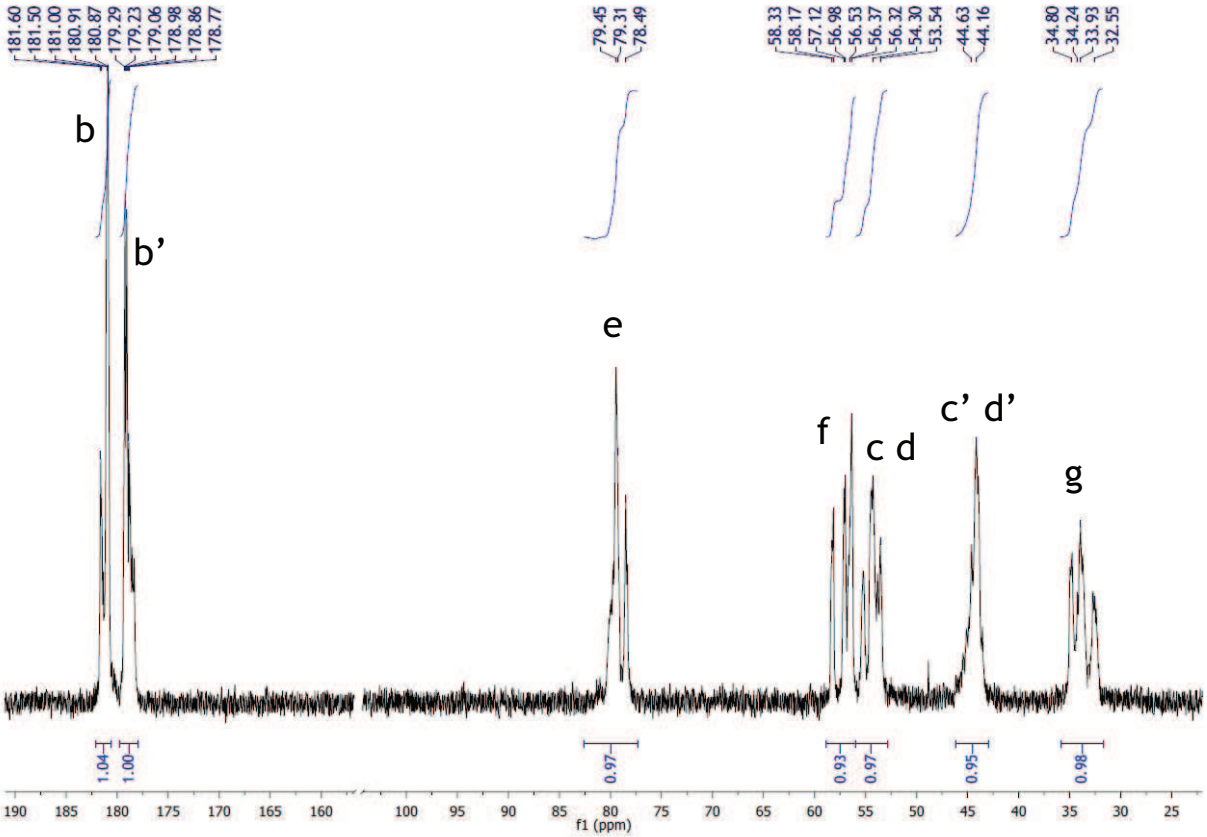


Figure 37 – Spectre RMN ^{13}C quantitatif du $AMMVE_{neutr}$ dans D_2O à 300 K (spectre non calibré). υ_0=400 MHz.

δ (ppm)	Intensité	Attribution
32,55	0,98	g
33,93		
34,24		
34,80		
44,16	0,95	c' d'
44,63		
53,54	0,97	c d
54,30		
56,32		
56,37	0,93	f
56,53		
56,93		
57,12		
58,17		
58,33		
78,49	0,97	e
79,31		
79,45		
178,77	1,00	b'
178,86		
178,89		
179,06		
179,23		
179,29		
180,87	1,04	b
180,91		
181,00		
181,50		
181,60		

Tableau 14 – Déplacements chimiques et intensités des résonances RMN ^{13}C du $AMMVE_{neutr}$ dans D_2O (spectre non calibré).

Annexe III-12. Déplacements chimiques et intensités des résonances RMN 13C correspondant aux carbonyles avec b' la forme anhydride du tensioactif AMMVE et b sa forme acide.

Spectre	δ (ppm)	Intensité	Attribution
(1) TA non neutralisé	175,37	1,00	b'
	177,46	0,91	b
(2) TA non neutralisé J+28	175,37	1,00	b'
	177,46	0,92	b
(3) TA neutralisé + HCl	175,45	1,00	b'
	177,57	0,95	b
(4) TA neutralisé	179,2	1,00	b'
	180,91	1,04	b

Tableau 15 – Déplacements chimiques et intensités des résonances RMN ^{13}C correspondant aux carbonyles avec b' la forme anhydride du tensioactif AMMVE et b sa forme acide.

Annexe III-13. Dosage par HCl 1M de 20 ml de tensioactif AMMVE neutralisé en solution aqueuse (8,5 % w/w).



Figure 38 – Dosage par HCl 1M de 20 ml de tensioactif AMMVE neutralisé en solution aqueuse (8,5 % w/w).

Annexe III-14. Dosage par HCl 1M du diaminobutane contenu dans la phase aqueuse (20 ml) après 15 minutes d'agitation.

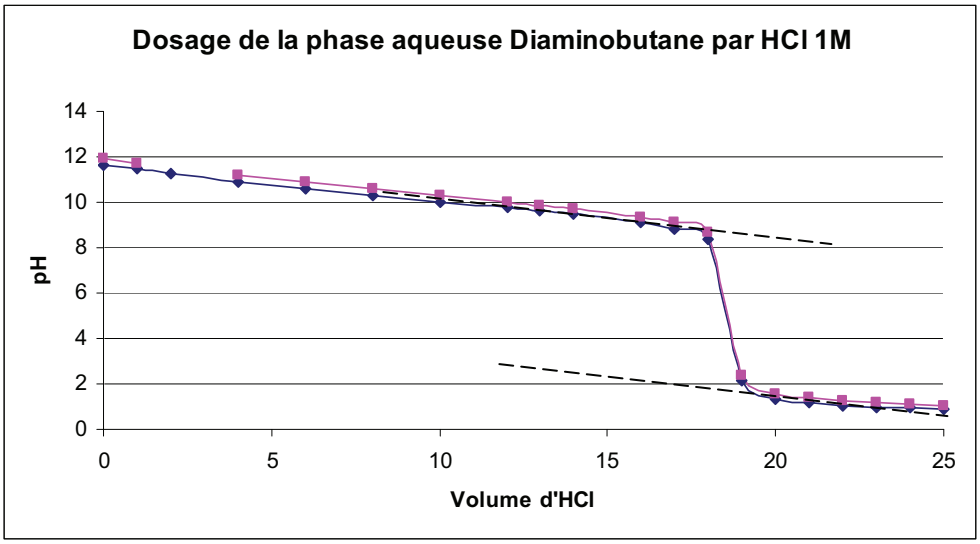


Figure 39 – Dosage par HCl 1M du diaminobutane contenu dans la phase aqueuse (20 ml) après 15 minutes d'agitation.

$$[\text{diamino}]_0 = 0,504 \text{ mol/l}$$

$$[NH_2]_{aq} = \frac{V_{éq}}{V_{dosé}} = \frac{18,56}{20} = 0,928 \text{ mol/l} = 2 * [\text{diamino}]_{aq}$$

$$[\text{diamino}]_{aq} = 0,464 \text{ mol/l}$$

$$[\text{diamino}]_{org} = \frac{([\text{diamino}]_0 - [\text{diamino}]_{aq}) * V_{aq}}{V_{org}} = 0,400 \text{ mol/l}$$

$$K = \frac{[\text{diamino}]_{aq}}{[\text{diamino}]_{org}} = 1,16$$

Annexe III-15. Dosage par HCl 1M du diaminobutane contenu dans la phase aqueuse après 15 minutes d'agitation en présence de tensioactif.

La figure 32 présente la courbe de dosage par HCl 1M, en présence de tensioactif AMMVE neutralisé, du diaminobutane contenu dans les 20 ml de la phase aqueuse prélevée après les 15 minutes d'agitation. On peut observer sur cette courbe, plusieurs volumes équivalents difficilement séparables sachant qu'il doit y avoir 2 volumes équivalents provenant du dosage du tensioactif AMMVE neutralisé par HCl et 1 volume équivalent provenant du dosage du diaminobutane par HCl.

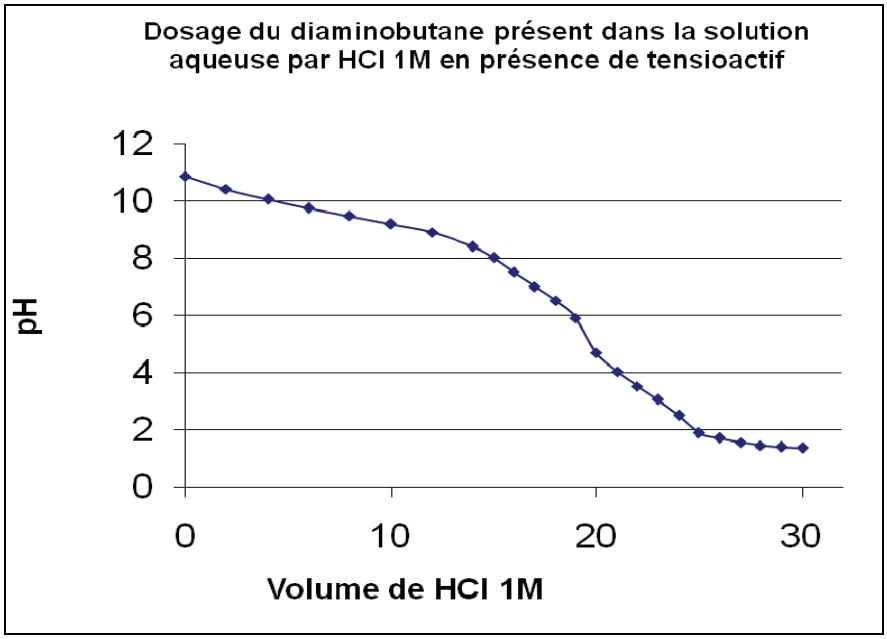


Figure 40 – Dosage par HCl 1M du diaminobutane contenu dans la phase aqueuse après 15 minutes d'agitation en présence de tensioactif.